

# FILMS DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO. INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE HIDROXIPROPIL-METIL-CELULOSA Y ÁCIDO CÍTRICO

## THERMOPLASTIC STARCH FILMS. INFLUENCE OF INCORPORATION OF HYDROXYPROPYL-METHYL-CELLULOSE AND CITRIC ACID

## FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO. INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DA HIDROXIPROPIL-METIL-CELULOSE EO ÁCIDO CÍTRICO

Rodrigo Ortega-Toro<sup>1</sup>, Alberto Jiménez M.<sup>2</sup>, Pau Talens O.<sup>3</sup>, Amparo Chiralt B.<sup>4</sup>

### RESUMEN

*En este trabajo se analiza la influencia de la adición de ácido cítrico (CA) e hidroxipropil-metil-celulosa (HPMC) en películas de almidón termoplástico obtenidas por moldeo-compresión. Se consideraron dos proporciones de HPMC respecto al almidón (10% y 20%) siendo la proporción almidón: CA de 1: 0,01. Las películas se*

**Recibido para evaluación:** 21 de enero de 2014. **Aprobado para publicación:** 20 mayo de 2014

- 1 Universitat Politècnica de València, Instituto de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo, Departamento de Tecnología de Alimentos. Magister en Ciencia e Ingeniería de Alimentos. Valencia, Spain
- 2 Universitat Politècnica de València, Instituto de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo, Departamento de Tecnología de Alimento. Doctor en Ciencia Tecnología y Gestión Alimentaria. Valencia, Spain.
- 3 Universitat Politècnica de València, Instituto de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo, Departamento de Tecnología de Alimento. Doctor en Ciencia y Tecnología de Alimentos. Valencia, Spain.
- 4 Universitat Politècnica de València, Instituto de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo, Departamento de Tecnología de Alimento. Doctor en Ciencias Químicas. Valencia, Spain.

**Correspondencia:** rodorto@etsiamn.upv.es

caracterizaron a nivel micro- y nano-estructural mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos-X. Además, se caracterizó la solubilidad en agua de las películas y CA ligado, así como las propiedades mecánicas, térmicas y barrera. Las películas de almidón-HPMC mostraron separación de fases a nivel micro-estructural aunque el análisis de la transición vítrea pone de manifiesto miscibilidad parcial del almidón y HPMC que se acentúa con la adición de CA. La incorporación de HPMC y CA supuso la disminución de la permeabilidad al vapor de agua y un ligero incremento de la permeabilidad al oxígeno. La adición de CA dio lugar a valores mayores del módulo de elasticidad y descenso de la extensibilidad de los films, en concordancia con la formación de entrecruzamiento de cadenas. Las propiedades ópticas revelan la disminución de la compacidad del material con la presencia CA dando por resultado mayor transparencia.

## ABSTRACT

The aim of this work was to analyze the influence of citric acid (CA) and hydroxypropyl-methyl-cellulose (HPMC) addition in thermoplastic starch films obtained by compression-molding. Two ratios of HPMC- starch (10% and 20%) were considered while starch: CA ratio was of 1: 0,01. The films were characterized as to micro- and nano-structure using Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray diffraction. Further, the water solubility, CA linked, mechanical and thermal properties were characterized. The starch-HPMC films showed phase separation although the glass transition analysis showed partial miscibility of the starch and HPMC which is accentuated with the addition of CA. The incorporation of HPMC and CA promoted the decrease of water vapor permeability and a slight increase in the oxygen permeability. The CA addition resulted in an increase of the elasticity modulus and decrease in the extensibility of films, which agrees with the cross-linking effect. The optical properties show a decrease in the material compactness with the CA presence causing higher film transparency.

## RESUMO

Neste artigo analisa-se a influência da adição de ácido cítrico (CA) e hidroxipropil-metil-celulose (HPMC), em películas de amido termoplásticas, que foram obtidos pela modelagem-compressão. Se considerarem duas proporções de HPMC em respeito ao amido (10% e 20%), sendo a proporção de amido: CA de 1: 0,01. As películas caracterizaram-se ao nível micro- e nano —estrutural, a traves de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e difração de raios-X. Além de isso caracterizou-se a solubilidade da água das películas e a ligação CA, mesmo assim como as propriedades mecânicas, térmicas e de barrera. As películas de amido — HPMC mostraram separação de fase ao nível micro-estrutural, porém a análise da transição vítrea apresenta miscibilidade parcial do amido e HPMC, que é acentuada com a adição de CA. A incorporação de HPMC e CA assumiu uma redução acentuada da permeabilidade ao vapor de água e um ligeiro aumento na permeabilidade ao oxigênio. A adição de CA resultou em valores maiores do modulo de elasticidade e o descenso da extensibilidade dos films, em conformidade com a formação de ligação cruzada de

## PALABRAS CLAVE:

Moldeo-compresión, Entrecruzamiento, Micro- Nano-estructura, Miscibilidad parcial.

## KEYWORDS:

Compression molding, Cross-linking, Micro-Nano-structure, Partial miscibility.

## PALAVRAS-CHAVE:

Modelagem-compressão, Cruzamento, Micro-Nano-estrutura, Miscibilidade parcial.

cadeias. As propriedades óticas manifestam a diminuição da compacidade do material com a presença CA, resultando em uma maior transparência.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente debido al creciente interés por la protección del medio ambiente y el uso sostenible de los recursos naturales existe gran interés en el desarrollo de materiales de envase biodegradables. Debido su compatibilidad total con los productos alimentarios, los polímeros naturales se han utilizado tradicionalmente como materia prima para obtener films y recubrimientos biodegradables. En este sentido, numerosos estudios han sido publicados en los últimos años utilizando polímeros tales como proteína de suero [1], gelatina [2], caseinato de sodio [3], derivados de celulosa [4] o almidón [5, 6].

Muchos de los trabajos llevados a cabo con estos biopolímeros se basan en la obtención de films utilizando la técnica de vertido o *casting*, lo que dificulta la obtención de materiales de envase a nivel industrial. A pesar de esto, existen algunos polímeros que pueden ser procesados utilizando equipos convencionales para el procesamiento de termoplásticos. Uno de estos polímeros es el almidón. Otras ventajas del almidón son su carácter renovable, amplia disponibilidad y bajo precio [7].

El almidón permite obtener films continuos y homogéneos y con baja permeabilidad al oxígeno, en comparación con otros biopolímeros [8]. A pesar de esto, los films de almidón presentan algunos inconvenientes como alta sensibilidad a la humedad y pobres propiedades mecánicas, afectadas en gran medida por la retrogradación del almidón con el tiempo [6]. Uno de los métodos que pueden aplicarse para limitar la retrogradación del almidón es su utilización en combinación con otros biopolímeros en estado amorfo.

En este sentido, polímeros como la hidroxipropil-metilcelulosa (HPMC) y el caseinato de sodio han sido utilizados para este fin con resultados prometedores [9].

Una de las características más interesantes en relación a la obtención de materiales de envase que presenta la HPMC es que puede procesarse utilizando equipamiento industrial, por lo que sus mezclas con el almidón podrían ofrecer resultados adecuados. En relación a esto se ha observado mediante microscopía electró-

nica de barrido, que existía separación de fases entre ambos polímeros [9]. En cualquier caso hay que destacar que la alta movilidad molecular existente cuando se obtienen los films por *casting*, no es comparable a la que tiene lugar durante un procesamiento termoplástico.

La separación de polímeros en mezclas de distintos polisacáridos ha sido reportada por otros investigadores [10]. Una forma de incrementar el número de interacciones entre polímeros y de incrementar su compatibilidad es la adición de agentes de entrecruzamiento. Entre los agentes de entrecruzamiento utilizados se incluyen distintos compuestos orgánicos como el ácido ferúlico [10], ácido tánico [11], y ácido cítrico [12]. Éste último es un ácido orgánico barato y ampliamente utilizado en la industria agroalimentaria que actúa como agente de entrecruzamiento gracias a la presencia de varios grupos carboxilo en su estructura [13]. Además, estos grupos pueden formar puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo de las moléculas de almidón, previniendo la recristalización y la retrogradación del polímero [14]. En la literatura pueden encontrarse distintos trabajos en los que se ha utilizado el ácido cítrico como agente *cross-linking* para mejorar las propiedades de films de almidón y mejorar la compatibilidad entre las cadenas de diferentes polímeros [12, 13, 14]. Con base a la información anterior, el objetivo del presente trabajo es el estudio de la influencia de la incorporación de HPMC y ácido cítrico en las propiedades y estabilidad de películas a base de almidón de maíz, obtenidas mediante el método de moldeo-compresión.

## MÉTODO

### Materiales

Para la elaboración de films biodegradables se utilizó almidón de maíz (Roquette S.A, Laisa, España), glicerol (Panreac Química S.A., Castellar del Vallés, Barcelona), hidroxipropil-metil-celulosa (Aldrich Chemistry, Sigma-Aldrich Co. LLC Madrid, España) y ácido cítrico como agente de entrecruzamiento (Fisher Scientific Afora, Valencia, Spain).

### Preparación de las formulaciones

Se prepararon seis formulaciones usando glicerol a una relación 1: 0,3 Polímero: glicerol. El HPMC fue solvatado (5% p/p) en agua fría usando agitación continua. La dispersión de HPMC y el almidón nati-

vo fueron mezclados en diferentes proporciones para obtener las mezclas 1: 0,1 y 1: 0,2 almidón: HPMC. Posteriormente, el ácido cítrico (CA) fue mezclado para obtener cuatro mezclas con y sin AC, la proporción almidón: CA fue 1: 0,01. Por otro lado, la formulación control fue la mezcla almidón-glicerol. Las abreviaciones usadas para las formulaciones fueron SG: almidón-glicerol; SG-CA: almidón-glicerol-CA; SG-H10: almidón-glicerol-HPMC(10%); SG-H10-CA: almidón-glicerol-HPMC(10%)-CA; SG-H20: almidón-glicerol-HPMC(20%); SG-H20-CA: almidón-glicerol-HPMC(20%)-CA.

### Obtención de los films

Se utilizó una mezcladora  $\mu$ -Scientific de dos rodillos de sobremesa (LABTECH Engineering, Tailandia). La velocidad de los rodillos fue de 8 rpm y la temperatura de 160°C. El proceso de mezclado se realizó durante 30 minutos. El ácido cítrico se mezcló en todos los casos 10 minutos antes del proceso de homogenización en la mezcladora de rodillos. Posteriormente, se almacenaron las masas durante 72 h a 25°C, en un desecador a 53% HR, utilizando una disolución saturada de nitrato de magnesio 6-hidrato (Panreac Química, S.A. Castellar del Vallés, Barcelona, España). Transcurrido ese tiempo, se realizó el prensado de la masa en una prensa hidráulica  $\mu$ -Scientific de sobremesa (LABTECH Engineering, Tailandia). Inicialmente se precalienta la mezcla durante 5 minutos a 160 °C, luego se prensa a 30 bares durante 2 minutos seguido de 130 bares durante 6 minutos manteniendo la misma temperatura. Por último, se realiza una etapa de enfriamiento durante 3 minutos. Se prensaron 4 g de mezcla para obtener cada película. Los films fueron almacenados en desecadores herméticos a 25 °C y 53% HR durante 1 semana para su caracterización.

### Caracterización de los films

**Grosor, contenido de humedad (Xw) y extensibilidad de los films.** El espesor de las películas se midió con un micrómetro digital electrónico (Palmer-Comecta, Spain, +/-0,001 mm) en 6 posiciones aleatorias. Para la determinación de humedad los films previamente acondicionados a 53% HR fueron secados a 60°C durante 24 h en una estufa de convección natural (J.P. Selecta, S.A. Barcelona, España) y posteriormente, almacenados en un desecador hermético durante dos semanas a 25°C y 0% HR trasladados a un desecador hermético, utilizando pentóxido de fósforo (Panreac Química, S.A. Castellar de Vallés, Barcelona) a 25°C.

Por otro lado, se determinó la extensibilidad de los films, entendiéndose como el área por unidad de masa ocupada por los films después del prensado.

### Propiedades nano-y micro-estructurales

**Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).** El análisis de la microestructura de los films se realizó a través de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La determinación SEM se realizó tal como describen [9].

**Difracción de rayos X.** Se utilizó un difractómetro (XRD, Bruker AXS/D8 Advance) trabajando con un objetivo de tubo de rayos X de cobre fijado a 40 kV y 40 mA, cámaras de 1 mm, 8 mm y un filtro de níquel. Los patrones de difracción se registraron desde 2 $\theta$ : 5° a 30° en muestras de 4 x 4 cm.

**Análisis térmico.** Se empleó un calorímetro diferencial de barrido (DSC 1 Star<sup>□</sup> System, Mettler-Toledo Inc., Suiza). Las muestras se introdujeron en crisoles sellados y pinchados para favorecer la pérdida de humedad. Las curvas fueron obtenidas usando doble barrido, en el primer barrido se eliminó la humedad. Primero se empleó un barrido de 0°C a 160°C a una velocidad de 50°C/min. A continuación, se enfrió hasta 0°C utilizando la misma velocidad y por último, se calentó nuevamente hasta 160°C a una velocidad de 50°C/min (en este barrido se analizó la transición vítrea del almidón). Se registró el peso inicial y final del crisol para valorar la pérdida de agua durante el primer calentamiento.

### Análisis físico-químico

**Propiedades mecánicas.** Las propiedades mecánicas de los films fueron determinadas con una prensa universal (TA.XT.plus model, Stable Micro Systems, Haslemere, Inglaterra) de acuerdo al método estándar [15] y la metodología propuesta por [9].

**Solubilidad en agua y ácido cítrico ligado.** Se introdujeron muestras en agua bidestilada en proporción de 1: 10 film: agua durante 48 h en reposo. Se separó el agua sobrenadante del material sólido, éste fue trasladado a una estufa de convección natural (J.P. Selecta, S.A. Barcelona, España) durante 24 h a 60°C para eliminar el agua libre. Por último, se traslado a un desecador con pentóxido de fósforo a 25°C durante 15 días para eliminar el agua ligada. Se tomó el peso inicial y final de la muestra, siendo la diferencia la masa de film disuelta en agua. En el agua de la prueba de dilución

se determinó el ácido cítrico liberado del film mediante valoración con NaOH (0,1 N).

**Propiedades barrera.** Para las determinaciones de permeabilidad al vapor de agua (WVP) y permeabilidad al oxígeno (OP) se siguió la metodología empleada por [9], siguiendo el método gravimétrico [16, 17] para WVP y el método estándar [18] para OP.

**Propiedades ópticas.** La transparencia de los films se determinó a partir de los espectros de reflexión (400-700 nm) medidos sobre fondo blanco y fondo negro, usando un espectrocolorímetro MINOLTA, modelo CM-3600d (Minolta Co., Tokio, Japón). La teoría de Kubelka-Munk de dispersión múltiple se aplicó para obtener la transmitancia interna de los films (Ti).

**Análisis estadístico.** Se realizó mediante el análisis de la varianza (ANOVA) utilizando el programa Statgraphics Plus para Windows 5,1 (Manugistics Corp., Rockville, MD). Para discernir entre las medias se utilizó el procedimiento de las menores diferencias significativa de Fisher con un nivel de confianza del 95 %.

## RESULTADOS

En el Cuadro 1 se observan los datos de grosor, humedad y extensibilidad de las formulaciones estudiadas. Se aprecia que los valores de extensibilidad, entendida como la superficie que ocupa 1 g de formulación al ser sometida al proceso de moldeo compresión, se hace mayor con la adición de HPMC y CA. Por otra parte, todas las formulaciones tienen un espesor entre 158 a 268  $\mu\text{m}$  siendo SG la de mayor grosor. Se observa que el grosor disminuye significativamente ( $p < 0,05$ ) con el contenido de HPMC y CA lo cual se relaciona directamente con la movilidad molecular de la matriz

durante el proceso de precalentamiento y moldeo aumentando con la adición de HPMC y ácido cítrico. En cuanto a la humedad se observa que disminuye ligeramente con la adición de CA y HPMC aunque en algunos casos esta disminución no fue significativa.

En la Figura 1 se muestran las micrografías de sección transversal de las películas estudiadas. En la primera formulación se puede observar como la adición de CA conlleva a una matriz con menor cantidad de grietas las cuales son provocadas al momento de la fractura con nitrógeno líquido en la preparación de las muestras. Además, la acidez del ácido cítrico promueve la fragmentación y disolución de los gránulos de almidón y además junto al glicerol provocan la disrupción de los puentes de hidrógeno inter- e intra-moleculares plastificando el almidón bajo condiciones de cizalla y temperatura [19] por lo que finalmente la matriz tiene una apariencia más homogénea y menos frágil. En las formulaciones con HPMC se observa como este polímero se encuentra disperso en una fase continua de almidón lo cual se hace más evidente con el aumento del HPMC en la formulación. A este nivel no se aprecian diferencias concretas entre las matrices con y sin ácido cítrico en las formulaciones que contienen HPMC.

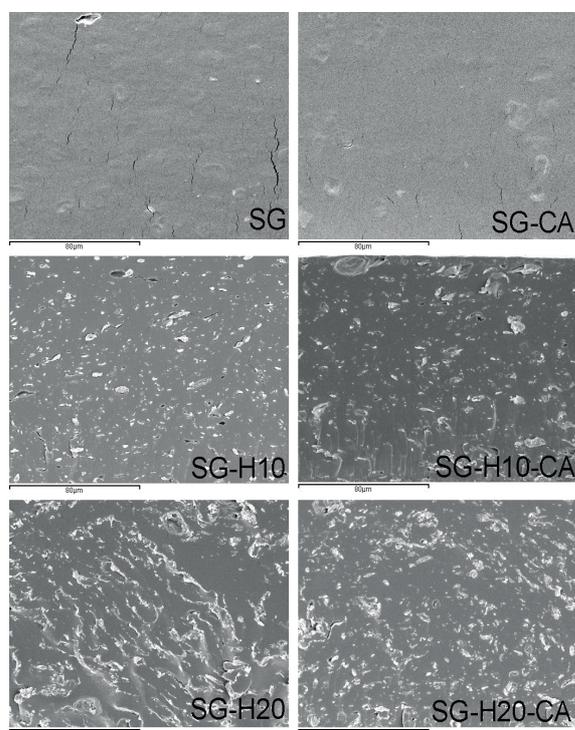
Los patrones de difracción de rayos-X de las películas mostraron formas cristalinas típicas de amilosa V a  $2\theta: \sim 7, 14, 20^\circ$  tal como observaron otros autores [20]. Se observó desplazamiento de los picos al agregar HPMC y CA lo que indica la formación otras formas polimórficas. El pico  $2\theta$  a  $7,8^\circ$  se potencia al adicionar HPMC y CA siendo más evidente en la formulación que contiene 20% de HPMC. En trabajos anteriores [9] se reportó el espectro de difracción de rayos-X del HPMC correspondiente a una matriz totalmente amorfa. Dada la aparición de un pico a  $2\theta 7,8^\circ$  al adicionar HPMC y teniendo en cuenta que no es característico de ningún

**Cuadro 1.** Grosor (mm), humedad (g agua/ g película seca) y extensibilidad del material (cm<sup>2</sup>/g) en el prensado. Valores medios, desviación estándar y grupos homogéneos.

Película	Extensibilidad	Grosor	Humedad
SG	23 (2) <sup>a</sup>	268 (28) <sup>a</sup>	0,062 (0,002) <sup>a</sup>
SG-CA	31 (4) <sup>b</sup>	217 (22) <sup>cd</sup>	0,059 (0,002) <sup>ab</sup>
SG-H10	27 (2) <sup>c</sup>	257 (19) <sup>b</sup>	0,056 (0,004) <sup>b</sup>
SG-H10-CA	31 (1) <sup>c</sup>	229 (13) <sup>c</sup>	0,054 (0,003) <sup>b</sup>
SG-H20	36 (4) <sup>d</sup>	204 (18) <sup>d</sup>	0,055 (0,002) <sup>b</sup>
SG-H20-CA	41 (5) <sup>e</sup>	158 (13) <sup>e</sup>	0,054 (0,003) <sup>b</sup>

Diferentes letras superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ( $p < 0,05$ ).

**Figura 1.** Micrografías de sección transversal.



polímero de forma individual, podría indicar que dentro de la matriz se esté generando interacciones entre las cadenas poliméricas de almidón, especialmente de la amilosa, y de este con el HPMC siendo favorecida por la presencia de CA.

El Cuadro 2 presenta las propiedades térmicas (temperatura inicial de transición vítrea ( $Tg_o$ ), temperatura en el punto medio de la transición vítrea ( $Tg_m$ ) y cambio de calor específico ( $\Delta Cp$ )) y propiedades mecánicas (módulo de elasticidad (EM), fuerza de tensión al punto de fractura (TS) y elongación en el punto de fractura (E)) de las películas analizadas. Se observa una reducción progresiva de la  $Tg$  al adicionar HPMC, potenciándose dicho efecto al adicionar el CA. Esto indica una miscibilidad parcial del HPMC con el

almidón que tiende a plastificar la matriz. La presencia de CA potencia estos efectos. La disminución de la  $Tg$  con el ácido cítrico confirma que su presencia mejora la compatibilidad entre los dos biopolímeros.

Por su parte, en las propiedades mecánicas se observa que EM aumenta significativamente ( $p < 0,05$ ) con la adición de CA y disminuye E, lo que podría relacionarse con el entrecruzamiento de cadenas al adicionar ácido cítrico; entre los polímeros presentes en la matriz existe mayor probabilidad de reacción de los grupos -OH terminales de la amilopectina por estar presentes en mayor abundancia en la matriz y ser más reactivos por su accesibilidad en la cadena. El HPMC provoca un descenso en EM dándole menor rigidez al material sin modificar significativamente la TS y E.

Diferentes letras superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ( $p < 0,05$ ).

El Cuadro 3 muestra los valores de solubilidad en agua, proporción de ácido cítrico ligado respecto al ácido cítrico total añadido, propiedades barrera (permeabilidad al vapor de agua y permeabilidad al oxígeno) y transmitancia interna a 450nm, de las películas estudiadas. Se observa que al adicionar CA se incrementa significativamente ( $p < 0,05$ ) la solubilidad en agua mientras que la adición de HPMC no afecta este valor.

Es de esperar que al haber mayor cantidad de grupos éster en la matriz la solubilidad en agua debería disminuir por tener características más hidrofóbicas, sin embargo, se observa un incremento que puede ser debido a un efecto simultáneo de hidrólisis de las uniones glucosídicas por efecto de la acidez, lo cual reduciría el tamaño de las cadenas, aumentando la solubilidad. La proporción de ácido cítrico ligado parece aumentar con la adición de HPMC aunque sin diferencias significativas, posiblemente debido a la interacción con los grupos hidroxilo del grupo hidroxipropil del HPMC.

**Cuadro 2.** Propiedades térmicas y mecánicas. Valores medios, desviación estándar y grupos homogéneos.

Película	$Tg_o$ (°C)	$Tg_m$ (°C)	$\Delta Cp$ (J/g°C)	EM (MPa)	TS (MPa)	E (%)
SG	102 <sup>a</sup> (2) <sup>c</sup>	113 <sup>m</sup> (1) <sup>c</sup>	0,160 (0,007) <sup>a</sup>	278 (75) <sup>d</sup>	10 (2) <sup>a</sup>	28 (10) <sup>a</sup>
SG-CA	111 (1) <sup>b</sup>	125 (4) <sup>b</sup>	0,11 (0,02) <sup>cd</sup>	316 (90) <sup>ab</sup>	8 (2) <sup>b</sup>	11 (3) <sup>b</sup>
SG-H10	106 (2) <sup>c</sup>	119 (2) <sup>bc</sup>	0,13 (0,02) <sup>bc</sup>	271 (54) <sup>a</sup>	10 (1) <sup>ab</sup>	27 (6) <sup>a</sup>
SG-H10-CA	105 (1) <sup>c</sup>	114 (7) <sup>cd</sup>	0,08 (0,03) <sup>d</sup>	319 (78) <sup>ab</sup>	8 (1) <sup>b</sup>	13 (6) <sup>b</sup>
SG-H20	85 (5) <sup>e</sup>	100 (3) <sup>e</sup>	0,13 (0,03) <sup>bc</sup>	262 (70) <sup>a</sup>	10 (1) <sup>a</sup>	21 (7) <sup>a</sup>
SG-H20-CA	94 (1) <sup>d</sup>	112 (3) <sup>d</sup>	0,16 (0,02) <sup>ab</sup>	380 (90) <sup>b</sup>	9 (1) <sup>ab</sup>	12 (7) <sup>c</sup>

**Cuadro 3.** Solubilidad en agua (g película disuelta/ g película seca), proporción de ácido cítrico ligado (g ácido cítrico ligado/ g ácido cítrico), permeabilidad al vapor de agua (WVP), permeabilidad al oxígeno (OP) y transmitancia interna a 450nm (Ti). Valores medios, desviación estándar y grupos homogéneos.

Película	Solubilidad en agua	Ácido cítrico ligado	WVP (g·mm·kPa <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> )	OP · 10 <sup>13</sup> (cm <sup>3</sup> ·m <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> )	Ti
SG	0,19 (0,07) <sup>a</sup>	---	18,2 (1,4) <sup>a</sup>	---	77 (1) <sup>ab</sup>
SG-CA	0,35 (0,03) <sup>b</sup>	0,80 (0,03) <sup>a</sup>	12,4 (1,4) <sup>b</sup>	2,6 (0,5) <sup>a</sup>	80,9 (0,5) <sup>c</sup>
SG-H10	0,15 (0,02) <sup>a</sup>	---	12,9 (0,3) <sup>b</sup>	1,4 (0,3) <sup>a</sup>	75 (0,5) <sup>d</sup>
SG-H10-CA	0,32 (0,06) <sup>b</sup>	0,83 (0,04) <sup>a</sup>	11,4 (1,3) <sup>b</sup>	2,2 (0,2) <sup>a</sup>	78,2 (0,2) <sup>a</sup>
SG-H20	0,18 (0,02) <sup>a</sup>	---	11,8 (1,2) <sup>b</sup>	4,5 (0,4) <sup>b</sup>	74 (1) <sup>d</sup>
SG-H20-CA	0,31 (0,05) <sup>b</sup>	0,89 (0,09) <sup>a</sup>	9 (1) <sup>c</sup>	5 (1) <sup>b</sup>	76 (1) <sup>b</sup>

Respecto a las propiedades de barrera, se observa una disminución significativa ( $p < 0,05$ ) de WVP con la presencia de HPMC, aunque el CA tiene un efecto más marcado ya que la formación de enlaces éster aumenta la hidrofobicidad del material. Por su parte, OP aumenta con la presencia de CA de acuerdo a la esterificación de grupos -OH, potenciándose la solubilidad del gas. El incremento de OP con el ácido cítrico puede deberse a la formación de grupos éster hidrofóbicos, químicamente más compatibles con el oxígeno. También se presenta un aumento claro en estos valores al adicionar HPMC ya que tiene lugar un reordenamiento de la matriz facilitando el paso de moléculas. En el Cuadro 3 no se presentan valores para la formulación control ya que el equipo OX-TRAN Model 2/21 ML Mocon usado para esta determinación tiene un rango de sensibilidad que escapa a esta formulación siendo estas películas muy poco permeables al oxígeno.

En relación a los valores de transmitancia interna se observa un aumento significativo con la adición de CA haciendo a las películas más transparentes. Este efecto se relaciona con un aumento en el índice de refracción del material y por tanto con la disminución de la compacidad al adicionar CA, lo que es coherente con el aumento en los valores de solubilidad en agua. Por el contrario, al adicionar HPMC disminuye la transparencia ya que la presencia de una fase dispersa en el material hace que aumente la dispersión de la luz, siendo menos transparente a medida que aumenta el contenido de fase dispersa.

Diferentes letras superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ( $p < 0,05$ ).

## CONCLUSIONES

Las películas de almidón-HPMC mostraron separación de fases a nivel micro-estructural aunque el análisis de la transición vítrea de las películas pone de manifiesto un cierto grado de miscibilidad del almidón y HPMC que se acentúa con la adición de ácido cítrico. La incorporación de HPMC y ácido cítrico supuso una disminución de la permeabilidad al vapor de agua y un ligero incremento de la permeabilidad al oxígeno. La adición de ácido cítrico dio lugar a valores mayores del módulo de elasticidad y un descenso de la elongación de los films, en concordancia con el entrecruzamiento de cadenas. Las propiedades ópticas revelan la disminución de la compacidad del material con la adición de ácido cítrico, dando como resultado mayor transparencia. Por el contrario, la incorporación de HPMC aumentó la opacidad de las películas en coherencia con su dispersión en la matriz.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al comité organizador del Seminario Internacional en Empaques Biodegradables de la Universidad del Cauca (Colombia) por la invitación a participar en el evento. También agradecen el apoyo financiero del Ministerio Español de Educación y Ciencia a través del proyecto AGL2010-20694. Rodrigo Ortega-Toro agradece a la Conselleria de Educació de la Comunitat Valenciana por la beca Santiago Grisolia.

## REFERENCIAS

- [1] PÉREZ-GAGO, M.B., SERRA, M., ALONSO, M., MATEOS, M. and DEL RÍO, M.A. Effect of whey

- protein and hydroxypropyl methylcellulose based edible composite coatings on color change of fresh cut apples. *Postharvest Biology and Technology*, 36(1), 2005, p. 77-85.
- [2] CAO, N., FU, Y. and HE, J. Mechanical properties of gelatin films cross-linked, respectively, by ferulic acid and tannin acid. *Food Hydrocolloids*, 21(4), 2007, p. 575-584.
- [3] FABRA, M.J., JIMÉNEZ, A., ATARÉS, L., TALENS, P. and CHIRALT, A. Effect of fatty acids and beeswax addition on properties of sodium caseinate dispersions and films. *Biomacromolecules*, 10(6), 2009, p. 1500-1507.
- [4] SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L., PASTOR, C., VARGAS, M., CHIRALT, A., GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. and CHÁFER, M. Effect of hydroxypropylmethylcellulose and chitosan coatings with and without bergamot essential oil on quality and safety of cold-stored grapes. *Postharvest Biology and Technology*, 60(1), 2011, p. 57-63.
- [5] LAI, T.Y., CHEN, C.H. and LAI, L.S. Effects of tapioca starch/decolorized hsian-tsoo leaf gum-based active coatings on the quality of minimally processed carrots. *Food and Bioprocess Technology*, 6(1), 2011, p. 249-258.
- [6] JIMÉNEZ, A., FABRA, M.J., TALENS, P. and CHIRALT, A. Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. *Food Hydrocolloids*, 26(1), 2012a, p. 302-310.
- [7] LOURDIN, D., DELLA VALLE, G. and COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers*, 27(4), 1995, p. 261-270.
- [8] LIU, Z. Edible films and coatings from starch. In J. H. Han (Ed.), *Innovations in food packaging*. London (England): Elsevier Academic Press, 2005, p. 318-332.
- [9] JIMÉNEZ, A., FABRA, M.J., TALENS, P. and CHIRALT, A. Influence of hydroxypropylmethylcellulose addition and homogenization conditions on properties and ageing of corn starch based films. *Carbohydrate Polymers*, 89(2), 2012b, p. 676-686.
- [10] MATHEW, S. and ABRAHAM, T.E. Characterisation of ferulic acid incorporated starch-chitosan blend films. *Food Hydrocolloids*, 22 (5), 2008, p. 826-835.
- [11] PRODPRAN, T., BENJAKUL, S. and PHATCHARAT, S. Effect of phenolic compounds on protein cross-linking and properties of film from fish myofibrillar protein. *International Journal of Biological Macromolecules*, 51(5), 2012, p. 774-782.
- [12] REDDY, N. and YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry*, 3(1), 2010, p. 702-711.
- [13] GHANBARZADEH, B., ALMASI, H. and ENTEZAMI, A.A. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11(4), 2010, p. 697-702.
- [14] GHANBARZADEH, B., ALMASI, H. and ENTEZAMI, A.A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and Products*, 33(1), 2011, p. 229-235.
- [15] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Standard D882. *Annual book of American Standard Testing Methods* American Society for Testing and Materials, Philadelphia (USA): 2001, p. 162-170. D882.
- [16] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test methods for water vapour transmission of materials. In *Annual book of ASTM standards*. Philadelphia (USA): Standard Designations: E96-95, 1995, p. 406-413.
- [17] MCHUGH, T.H., AVENA-BUSTILLOS, R. and KROCHTA, J.M. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapour permeability and explanation of thickness effects. *Journal of Food Science*, 58(4), 1993, p. 899-903.
- [18] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor (D 3985-95). In *Annual book of ASTM standards*. Philadelphia (USA): D 3985-95, 2002, p. 472-477.
- [19] JIUGAO, Y., NING, W. and XIAOFEI, M. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. *Starch/Stärke*, 57 (10), 2005, p. 494-504.
- [20] LESMES, U., COHEN, S.H., SHENER, Y. and SHIMONI E. Effects of long chain fatty acid unsaturation on the structure and controlled release properties of amylose complexes. *Food Hydrocolloids*, 23, 2009, p. 667-675.