

Efecto del tiempo de acondicionamiento de un almidón con un plastificante sobre sus propiedades fisicoquímicas.

Adriana López León^a, José Manuel Rojas García^b, Luis Alejandro Alcaraz Caracheo^c, Ferdinando Tristán López^c

^a Tecnológico Nacional de México en Celaya/ CIATEQ AC, Circuito de la Industria Poniente No. 11 Lote 11 Mz 3, Parque Industrial Ex Hacienda, 52004 Lerma de Villada, Méx.

^b General Motors Toluca, C. Industria Minera 700, Santa Ana Tlapaltitlán, 50160 Santa Ana Tlapaltitlán, Méx.

^c Tecnológico Nacional de México en Celaya, Antonio García Cubas 600, Fovissste, 38010 Celaya, Guanajuato

Resumen:

El almidón es uno de los materiales con diversas aplicaciones como en la elaboración de alimentos procesados para animales, materiales de empaque, encapsulantes de fármacos, etc., su procesamiento a nivel industrial generalmente se lleva a cabo mediante un proceso de extrusión, mientras que a nivel laboratorio además de ser estudiado en procesos de extrusión como: monohusillo, doble husillo, IECT, o a menores escalas como en cámaras de mezclado. En estudios relacionados a la plastificación del almidón se ha encontrado que algunos autores como ¹Zuo et al (2015) realizaron un acondicionamiento (dos días) previo a la extrusión, mientras que otros como ²Altayan et al (2011) realizaron un acondicionamiento de 12 días previo a su acondicionamiento. Por lo cual en este trabajo se pretende estudiar el tiempo de acondicionamiento del almidón en su procesabilidad y propiedades fisicoquímicas.

Introducción

La creciente producción de los bioplásticos como una de las alternativas verdes para mitigar la contaminación y el uso de materiales no renovables ha permitido acrecentar sus aplicaciones en diversas áreas y/o industrias como la textil, farmacéutica, alimenticia, entre otras. El almidón formado principalmente por dos grandes moléculas amilosa y amilopectina, es uno de los bioplásticos más usados por su disponibilidad, versatilidad y biodegradabilidad.

El almidón nativo o en su estado natural es un polímero semicristalino con un acomodo molecular por capas o anillos concéntricos, donde dicha estructura limita sus aplicaciones por lo cual requiere de una alteración de su ordenamiento cristalino para poder ser procesable; esta alteración puede llevarse a cabo través de un proceso de plastificación. La plastificación del almidón generalmente involucra un plastificante y un proceso termo mecánico. Este proceso de plastificación del almidón en operaciones tipo batch considera generalmente una premezcla del almidón con el plastificante previo a su procesamiento,

donde este tiempo de residencia entre los componentes se ha reportado variable de 0-12 días ¹². En este trabajo, se evaluó el efecto del tiempo de acondicionamiento del plastificante en un almidón de maíz a diferentes tiempos en sus propiedades fisicoquímicas, el cual fue procesado a través de un mezclado intensivo. Los resultados mostraron que el tiempo de acondicionamiento del plastificante es un factor que permite optimizar la energía del proceso termo mecánico

Parte experimental.

Materiales. Almidón de maíz, CORRUPAC con una relación amilosa/amilopectina de 30/70 (INGREDION)

Glicerina como plastificante (MEYER)

Preparación del almidón termoplástico

El almidón de maíz se mezcló con glicerina en una relación peso 75/25 por 30 minutos; posteriormente las premezclas almidón - glicerina (SG) se mantuvieron a diferentes tiempos de residencia: 0,1,2, 3 días.

Las muestras SG fueron procesadas en un mezclador Termo Scientific HAAKE PolyLab

OS Measuring Mixer con cuchillas rotatorias tipo roller a una temperatura de 140°C, velocidad de 60 rpm y un tiempo de procesamiento de 7 minutos.

Las muestras de TPS obtenidas fueron molidas y secadas por 4 horas previo a la medición de su índice de fluidez (190°C/21.6 kg) en un plastómetro Tinius Olsen MP1200 con un peso de 21.6kg a 190°C (ASTM D1238)

Las muestras para su análisis infrarrojo (FTIR) y calorimétrico (DSC) fueron sometidas a una compresión para obtener películas de un espesor de 2 mm, Las condiciones de prensado: 160°C/ 20 toneladas/ 3 minutos.

DSC (DSC Q20 V24.4): Rango 25°C -160°C, velocidad de calentamiento: 10°/min, masa 5-6mg, atmosfera inerte de Ni (30mL/min).

FTIR: Los espectros infrarrojos de las muestras de SG y TPS se determinaron con un espectrómetro Infrarrojo (Agilent Technologies 4500, con un rango de barrido de 600 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹ y 32 barridos. La línea base y la deconvolución de las relaciones de absorbancia. 1047 cm⁻¹/1022 cm⁻¹ y 1022 cm⁻¹/995 cm⁻¹ fueron procesados mediante el uso del software OriginPro 2016 (Academic)

Resultados y discusión.

En la Figura 1 se presenta la curva reométrica de torque [N.m] vs tiempo (min) de las muestras evaluadas donde se observa el comportamiento de la mezcla almidón - glicerina desde su alimentación que ocurre hasta antes del minuto, hasta el torque máximo asociado con su plastificación (minuto 2) y su estabilización del proceso que ocurre hasta alcanzar la línea de Plateau (minuto 7). En la misma gráfica se presentan información relevante del procesamiento donde se observa que la energía requerida para plastificar al almidón sin tiempo de acondicionamiento fue de 96,199 J, mientras que la energía requerida para plastificar los almidones con un tiempo de acondicionamiento (D1, D2 y D3) definidos fueron de 87,299, 88,513 y 911, 687J respectivamente, indicando que el acondicionamiento promueve una mejor

plastificación, lo cual se ve reflejado en un menor consumo energético.

En la Figura 2 se muestran las muestras de a) almidón de maíz, b) mezcla almidón -maíz acondicionada a 1 día (SG1) y c) almidón termoplástico con un tiempo de acondicionamiento de 1 día (TPS).

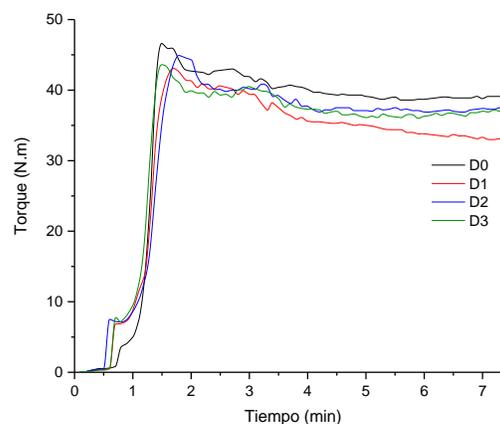


Figura 1. Curva reométrica de torque [N.m] vs tiempo (min)

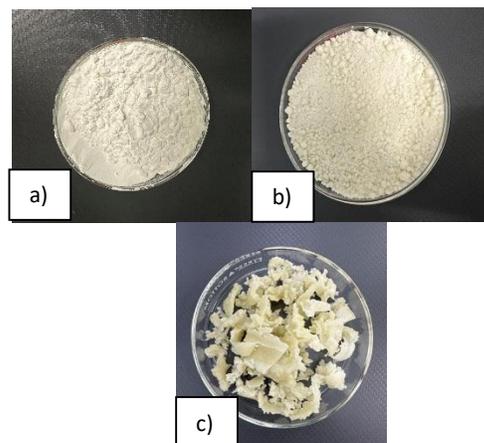


Figura 2. Muestras de almidón de maíz a) Almidón Nativo, b) mezcla de almidón - glicerina, c) almidón termoplástico.

Propiedades térmicas:

En la Tabla 1, se presentan las transiciones térmicas de las muestras SG acondicionadas a diferentes tiempos, donde se observan diferencias significativas entre las muestras con acondicionamiento definido y la muestra sin acondicionar (o días) en sus temperaturas de gelatinización: To: Temperatura de inicio, Tp: Tempertura máxima (pico), Tf: Temperatura final lo cual estaría indicando que el tiempo de acondicionamiento de la

glicerina con almidón promueve la interacción de las moléculas de la glicerina dentro de las moléculas de amilopectina y amilosa ocasionando un “efecto” de pre plastificación y disminuyendo la temperatura de gelatinización de las muestras acondicionadas.

Tabla 1. Propiedades térmicas de las mezclas SG con diferentes tiempos de acondicionamiento

| Días Acond. | To(°C) | Tp(°C) | Tf(°C) | Tc- To (°C) |
|-------------|--------|--------|--------|-------------|
| 0 | 66.05 | 122.39 | 172.25 | 106.2 |
| 1 | 21.58 | 114.01 | 167.44 | 145.86 |
| 2 | 17.36 | 108.62 | 165.44 | 148.08 |
| 3 | 18.92 | 109.25 | 164.11 | 145.19 |

To: Temperatura de inicio, Tp: Tempertura máxima (pico), Tf: Temperatura final

En la Figura 3 se presentan las curvas térmicas de las muestras de almidón termoplástico (TPS), donde se observa que todas las muestras evaluadas fueron completamente gelatinizadas.

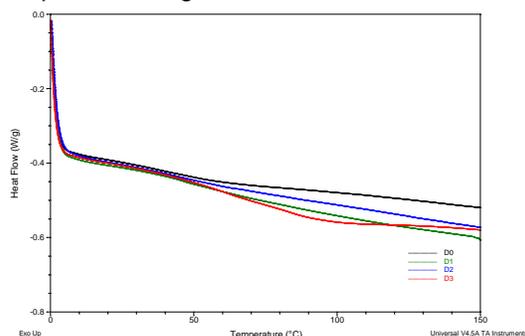


Figura 3. Termogramas de las muestras de TPS con diferentes tiempos de acondicionamiento: 0,1,2 y 3 días

Índice de fluidez. Se evaluó el índice de fluidez para evaluar el efecto del acondicionamiento donde se encontró una relación directa con el tiempo de acondicionamiento. Los valores se muestran en la Figura 4.

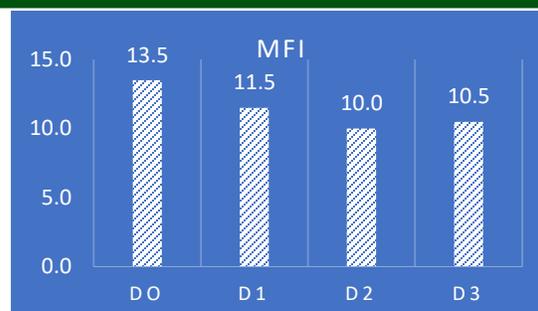


Figura 4 Índice de fluidez de los almidones termoplásticos con diferentes tiempos de acondicionamiento

Análisis Infrarrojo.

El efecto del acondicionamiento del almidón en la interacciones moleculares se estudió mediante el análisis infrarrojo, considerando el espectro IR en el rango de 1200 cm^{-1} a 800 cm^{-1} ya que este rango es sensible al estado físico del almidón de maíz³. En esta zona se encuentran bandas sensibles a la gelatinización del almidón: La banda de 1045 cm^{-1} está relacionada a las vibraciones de los enlaces C-OH y C-H₂-y está asociada a la región ordenada del almidón⁴ además de presentar una relación indirecta con la gelatinización⁵

La banda a 1022 cm^{-1} determina la orientación intermolecular del enlace -H del CH y CH₂ en el CH₂OH⁶ y presenta una relación directa con la gelatinización⁵. La banda a 995 cm^{-1} se atribuye a los cambios en los enlaces de hidrógeno⁷.

En la Figura 4 se presenta el espectro infrarrojo de la muestra SG0 (mezcla de almidón -glicerina con 0 días de acondicionamiento) en el cual se realizó una deconvolución con ajuste Gaussiano para evaluar las relaciones. $1045\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ y $1022\text{ cm}^{-1}/995\text{ cm}^{-1}$ que son un indicativo de la gelatinización de las muestras, el mismo procedimiento se realizó para todas las muestras. En la Figura 5 se muestran los resultados obtenidos de la deconvolución y de la relación $1045\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$. En la Figura 6 los resultados de la relación $1022\text{ cm}^{-1}/995\text{ cm}^{-1}$.

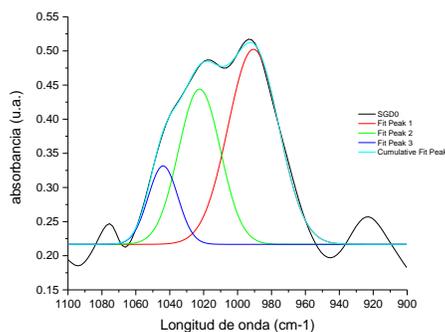


Figura 5. Deconvolución con ajuste Gaussiano de las bandas a 1045 cm^{-1} , 1022 cm^{-1} y 995 cm^{-1}

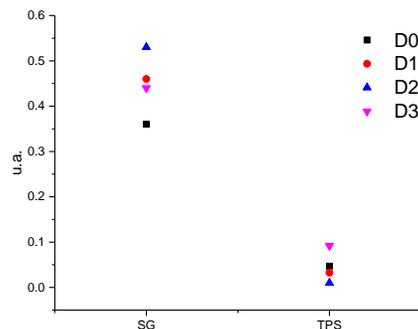


Figura 6. Resultados de la relación de bandas $1045\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$

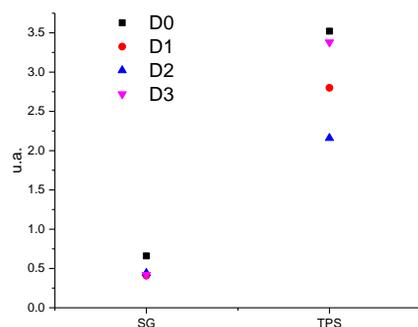


Figura 7. Resultados de la relación de bandas $1045\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$

En la relación de las bandas $1045\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ se observa que las muestras de

almidones termoplásticos (TPS) presentaron valores menores que las muestras de las mezclas de almidón-glicerina (SG), indicando que las muestras de TPS presentan un mayor grado de gelatinización, lo cual concuerda con lo definido anteriormente, por otra parte, también se observaron diferencias en el grado de gelatinización de las mezclas SG en orden decreciente: D0, D3, D1, D2., mientras que, en los TPS el grado de gelatinización es similar para las muestras D0 y D1 y siendo ligeramente menor para la muestra acondicionada por tres días. Estas tendencias encontradas mediante esta técnica se confirman con la relación de bandas $1022\text{ cm}^{-1}/995\text{ cm}^{-1}$ excepto para la muestra SG0 la cual presenta menor gelatinización, sin embargo, este resultado es coherente con el resto de las caracterizaciones anteriores. El análisis Infrarrojo mediante la relación de las bandas $1022\text{ cm}^{-1}/995\text{ cm}^{-1}$ presentó una mayor sensibilidad y concordancia con el resto de los análisis.

Conclusiones.

Un tiempo de acondicionamiento o de residencia de una mezcla de almidón de maíz-glicerina previo a su acondicionamiento favorece las interacciones de los componentes promoviendo una pre-plastificación al presentar una menor temperatura de gelatinización y con ello disminuir el consumo energético del procesamiento de la plastificación del almidón.

Agradecimientos.

Agradezco al Centro de Tecnología Avanzada (CIATEQ) y al Tecnológico Nacional de México en Celaya por proporcionar la infraestructura y el apoyo para la elaboración del presente trabajo. Al Maestro Marco Antonio Estrada Ramos por su apoyo en el procesamiento de los materiales y a la Ingeniera Carolina Hernández Navarrete en la caracterización térmica de los materiales.

Referencias.

- (1) Zuo, Y.; Gu, J.; Tan, H.; Zhang, Y. Thermoplastic Starch Prepared with Different Plasticizers: Relation between Degree of Plasticization and Properties. *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.*

- 2015, 30 (2), 423–428.
<https://doi.org/10.1007/s11595-015-1164-z>.
- (2) Altayan, Mhd. M.; Al Darouich, T.; Karabet, F. On the Plasticization Process of Potato Starch: Preparation and Characterization. *Food Biophysics* **2017**, 12 (4), 397–403.
<https://doi.org/10.1007/s11483-017-9495-2>.
- (3) Wang, B.; Dong, Y.; Fang, Y.; Gao, W.; Kang, X.; Liu, P.; Yan, S.; Cui, B.; Abd El-Aty, A. M. Effects of Different Moisture Contents on the Structure and Properties of Corn Starch during Extrusion. *Food Chemistry* **2022**, 368, 130804.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130804>.
- (4) Bai, J.; Zhang, L.; Jia, X.; Ye, Q.; Pei, J.; Song, Q.; Ge, J.; Liu, X.; Duan, X. Multi-Scale Structural Changes and Mechanistic Analysis of Wheat Starch Gels with Common Proteins in Short-Term Retrogradation at Low Temperature. *Food Hydrocolloids* **2024**, 146, 109160.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.109160>.
- (5) Ek, P.; Gu, B.-J.; Saunders, S. R.; Huber, K.; Ganjyal, G. M. Exploration of Physicochemical Properties and Molecular Interactions between Cellulose and High-Amylose Cornstarch during Extrusion Processing. *Current Research in Food Science* **2021**, 4, 588–597.
<https://doi.org/10.1016/j.crfs.2021.07.001>.
- (6) Flores-Morales, A.; Jiménez-Estrada, M.; Mora-Escobedo, R. Determination of the Structural Changes by FT-IR, Raman, and CP/MAS ¹³C NMR Spectroscopy on Retrograded Starch of Maize Tortillas. *Carbohydrate Polymers* **2012**, 87 (1), 61–68.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.011>.
- (7) An, H.; Ma, Q.; Zhang, F.; Zhai, C.; Sun, J.; Tang, Y.; Wang, W. Insight into Microstructure Evolution during Starch Retrogradation by Infrared and Raman Spectroscopy Combined with Two-Dimensional Correlation Spectroscopy Analysis. *Food Hydrocolloids* **2024**, 146, 109174.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.109174>.