



Mejora de las características finales de películas biodegradables de almidón, mediante el uso de un diseño multifactorial

Héctor Alejandro Anzorena^{1,2}, Ignacio Noguero¹, Olivia Valeria López^{3,4}, Mario Daniel Ninago^{1,2*}

1. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria. Universidad Nacional de Cuyo (FCAI-UNCuyo), Bernardo de Irigoyen 375, San Rafael, 5600, Mendoza, Argentina.
2. Instituto de Ingeniería y Ciencias Aplicadas a la Industria (ICAI-UNCuyo-CONICET), Bernardo de Irigoyen 375, San Rafael, 5600, Mendoza, Argentina.
3. Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI-CONICET), Camino La Carrindanga Km 7 (8000), Bahía Blanca, Argentina.
4. Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca 8000, Argentina

*E-mail: mninago@fcai.uncu.edu.ar

PALABRAS CLAVES

Almidón
Propiedades radiométricas
Mantos protectores

RESUMEN

El empleo de películas biodegradables como mantos protectores de suelo ha despertado interés, debido a su capacidad para incrementar la productividad agrícola al funcionar como una barrera física que ayuda a disminuir la evaporación del agua de riego, reduce el contacto directo de las hortalizas con el suelo, además de controlar el crecimiento de malezas que puedan competir por los nutrientes presentes en el mismo. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo consistió en evaluar el efecto que produce la incorporación de aditivos (glicerol, bórax y bentonita) sobre las propiedades mecánicas y ópticas de películas de almidón, obtenidas por gelatinización térmica. Para ello, se prepararon suspensiones de almidón de mandioca al 5% (m/v), se incorporaron tres aditivos en concentraciones variables (fijadas según un diseño experimental de 3 factores en 3 niveles): glicerol como plastificante (15 a 30% m/m), bórax como entrecruzante (3 a 6% m/m) y bentonita como agente de refuerzo (0 a 10% m/m). Las propiedades radiométricas se evaluaron mediante espectrofotometría UV-vis y la resistencia mecánica se determinó mediante el ensayo de punción. Los resultados revelaron que la presencia de bentonita y bórax incrementaron la capacidad de barrera a la radiación en los rangos UV y visible, respecto a la matriz sin rellenos, mientras que las interacciones entre el glicerol, bentonita y bórax, impactaron significativamente sobre la elasticidad y la fuerza máxima de punción.

Improvement of the final characteristics of biodegradable starch films using a multifactorial design

KEYWORDS

Starch
Radiometric properties
Mulch films

ABSTRACT

The use of biodegradable films as soil mulches has gained interest due to their ability to increase agricultural productivity by acting as a physical barrier that helps reduce irrigation water evaporation, reduces direct contact of vegetables with the soil, and controls the growth of weeds that may compete for nutrients in the soil. Therefore, the objective of this work was to evaluate the effect of the incorporation of additives (glycerol, borax, and bentonite) on the mechanical and optical properties of starch films obtained by thermal gelatinization. For this purpose, suspensions of 5% (m/v) cassava starch were prepared, and three additives were incorporated at variable concentrations (fixed according to a 3-factor, 3-level experimental design): glycerol as a plasticizer (15 to 30% m/m), borax as a cross-linker (3 to 6% m/m), and bentonite as a reinforcing agent (0 to 10% m/m). Radiometric properties were evaluated by UV-vis spectrophotometry, and mechanical resistance was determined by the puncture test. The results revealed that the presence of bentonite and borax increased the barrier capacity to radiation in the UV and visible ranges, compared to the matrix without fillers, while the interactions between glycerol, bentonite, and borax significantly impacted elasticity and maximum puncture force.

1. Introducción

En las últimas décadas, la preocupación por la sostenibilidad y la reducción de residuos plásticos ha llevado al desarrollo de materiales biodegradables como alternativas a los plásticos convencionales. Particularmente, las películas biodegradables a base de polímeros se presentan como una solución prometedora para sustituir los plásticos sintéticos en aplicaciones específicas, tales como el envasado o la producción sostenible de alimentos (Briassoulis et al., 2004). Tradicionalmente, los plásticos de polietileno (PE) han sido utilizados como mantos protectores de suelos (mulching), debido a las excelentes propiedades mecánicas y de barrera (agua y radiaciones UV-vis) incrementando la producción y el rinde de cultivos, principalmente en hortalizas de hoja (Johnston et al., 2016). Sin embargo, una vez finalizado el ciclo de cultivo, las películas de PE persisten en el medio ambiente, siendo necesario su reciclaje o correcta disposición final, además de generar micro plásticos que resultan difíciles de eliminar del suelo. Por lo tanto, se están evaluando y estudiando, alternativas más sostenibles que permitan reemplazar los plásticos de origen sintético por materiales menos contaminantes (Feng et al., 2021).

Biopolímeros como el almidón, emergen como materiales viables para este tipo de aplicación debido a su abundancia, bajo costo y capacidad formadora de película, además de ser obtenidos de fuentes renovables como raíces y/o tubérculos. A pesar de sus ventajas ambientales, las películas de almidón presentan limitaciones significativas en términos de propiedades mecánicas y resistencia a la humedad que condicionan su aplicación final (Anzorena et al., 2024). Para superar estos obstáculos, es necesario incorporar aditivos que permitan mejorar las propiedades mecánicas y de barrera. Así, plastificantes como el glicerol aumentan

la flexibilidad del material; rellenos naturales como la bentonita refuerzan la matriz polimérica; y agentes entrecruzantes como el bórax incrementan la estabilidad dimensional, reduciendo la hidrofiliidad de las películas. Por otro parte una vez finalizado el ciclo de cultivo, los materiales biodegradables pueden ser incorporados al suelo y degradados en sustancias simples como dióxido de carbono, agua y biomasa, eliminando así la necesidad de removerlos (Bandopadhyay et al., 2018), siendo ésta su principal ventaja frente a las películas obtenidas a partir de productos de petroquímicos de origen no renovable.

2. Materiales y métodos

Para la realización de este trabajo, se utilizó almidón de mandioca (Grandiet), glicerol (Biopack), tetraborato de sodio (Biopack) y bentonita natural (San Rafael, Mendoza).

Preparación de la arcilla

La bentonita utilizada fue donada por la Familia Peñazco, quienes son propietarios de una cantera ubicada en el distrito Cuadro Benegas, Paraje "Los Jilgueros" del departamento de San Rafael. Inicialmente, el mineral fue sometido a un proceso de molienda y tamizado para reducir su tamaño inicial. El proceso involucró la trituración de la arcilla hasta lograr su división en partículas pequeñas mediante el uso de un molinillo de cuchillas. Luego, se realizaron lavados con agua destilada y posterior centrifugación y filtración para eliminar impurezas (principalmente restos de arena y cuarzo), presentes en la arcilla de cantera. Finalmente, las partículas obtenidas fueron secadas hasta peso constante, molidas y tamizadas, obteniéndose partículas con tamaño promedio entre 74 y 420 micrones (Figura 1).



Figura 1. (a) Molienda, (b) Tamizado y (c) bentonita final (B)

Optimización de las formulaciones

Para llevar a cabo la optimización de las formulaciones de almidón, se trabajó con un diseño de tipo Box-Behnken el cual permite minimizar el número de ensayos experimentales a realizar, proponiendo formulaciones que ayuden a describir el efecto de cada aditivo sobre las películas de

almidón. Para esto, se definieron previamente los niveles máximos y mínimos de concentración de los factores experimentales que afectan la propiedad a analizar, y se obtuvieron las distintas combinaciones a ensayar, las cuales se resumen en la Tabla 1. Así, se obtuvieron 12 formulaciones más el punto central (F2) que debe ensayarse por triplicado, obteniéndose en total 15 formulaciones.

Tabla 1. Formulaciones propuestas a partir del diseño de experimento Box-Behnken

Formulaciones	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13*
Glicerol (x_1)	15	30	30	22,5	15	15	22,5	22,5	15	30	30	22,5	22,5
Bentonita (x_2)	10	10	5	10	0	5	0	0	5	5	0	10	5
Bórax (x_3)	4,5	4,5	6	43	4,5	6	6	3	3	3	4,5	6	4,5

*F13, punto central que se realiza por triplicado.

Películas por gelatinización térmica

Para obtener las películas, se prepararon suspensiones acuosas de almidón de mandioca al 5% (m/v), las cuales fueron gelatinizadas a 90°C por 10 minutos, manteniendo agitación constante. Luego, se agregaron los aditivos en las concentraciones indicadas por el diseño de experimento (Tabla 1). Posteriormente, se volcaron 30 g de suspensión gelatinizada sobre placas Petri de 9 cm de diámetro, manteniendo la relación masa:área constante. Finalmente, las formulaciones se secaron en estufa a 45°C hasta peso constante. Una vez obtenidas las películas, se conservaron en humidificador a temperatura ambiente y una humedad relativa del 65% hasta el momento de su caracterización mecánica y óptica.

Caracterización de las películas

Para confirmar la homogeneidad en el espesor se midió el mismo con un medidor digital de espesores (CM-8812) tomando 10 medidas aleatorias en cada película. La resistencia mecánica de las películas se evaluó a través de ensayos de punción, utilizando un analizador de texturas (TA-XT2i). Estos ensayos se realizaron empleando una probeta cilíndrica de 2mm con una velocidad de ensayo de 1 mm/s, registrando los valores de fuerza máxima para producir la ruptura por punción de la película de acuerdo con la metodología reportada por García et al., (2004).

Para evaluar la capacidad de barrera a la radiación en los rangos ultravioleta y visible, se realizaron barridos espectrales en un espectrofotómetro (DR 6000) en el rango de 200 y 700 nm. A partir de los espectros de absorbancia, se cuantificó la capacidad de bloqueo mediante el índice de transmitancia PAR (entre 400 a 700nm), región de fotosíntesis, y transmisión de la radiación UV (300 a 380nm) definidos por la norma ISO 9050:2012(E), siguiendo la metodología publicada en trabajos previos del grupo (Anzorena et al., 2024, Passaretti et al., 2022).

3. Resultados y Discusión

Optimización de las formulaciones

Para cada una de las formulaciones se calcularon los valores de índice PAR, capacidad de transmitancia (UV) y fuerza máxima de punción. A partir de estos resultados, y mediante el uso del software, Statgraphics, se obtuvieron diagramas de Pareto, para poder determinar cuál o cuáles de las variables estudiadas (bentonita, bórax y glicerol) mejoran, perjudican o no impactan de manera significativa sobre el desempeño final de la matriz de almidón. De esta forma se busca optimizar el uso de los aditivos a incorporar a la matriz de almidón para mejorar las propiedades mecánicas y ópticas que esperamos obtener.

Tabla 2. Resumen de las propiedades medidas sobre las películas.

Formulación	Índice PAR	Transmitancia UV	Punción
F1	0,685±0,02	0,565±0,05	2,77±0,7
F2	0,665±0,09	0,530±0,04	10,17±1,34
F3	0,719±0,01	0,607±0,08	15,03±3,4
F4	0,713±0,03	0,587±0,03	7,36±0,8
F5	0,820±0,20	0,741±0,03	2,15±0,4
F6	0,784±0,07	0,682±0,04	3,35±0,8
F7	0,783±0,05	0,740±0,06	2,76±0,6
F8	0,850±0,06	0,784±0,09	20,48±0,78
F9	0,797±0,09	0,708±0,07	4,3±0,51
F10	0,807±0,08	0,714±0,06	5,99±0,09
F11	0,859±0,09	0,785±0,08	3,91±0,12
F12	0,697±0,01	0,596±0,04	4,58±0,32
F13	0,738±0,03	0,686±0,04	13,45±1,2
F14*	0,764±0,04	0,682±0,01	7,94±1,24
F15*	0,778±0,03	0,643±0,02	4,58±0,78

*F14 y F15 corresponden al punto central (F13).

Los diagramas de Pareto muestran aquellos efectos de los aditivos que son significativos sobre las propiedades finales de las películas de almidón. En el primer diagrama analizado (Figura 3), se muestra el impacto de los mismos sobre la capacidad de transmitancia de radiación UV. Como puede observarse, la adición de bentonita es el único factor que produce un efecto estadísticamente

significativo. Esto indica que la bentonita incrementa la capacidad de las películas para bloquear la radiación en el rango UV. Por otra parte, para las concentraciones de los otros factores ensayados (glicerol y bórax, o combinación de ellos) no se observaron efectos estadísticamente significativos en las propiedades UV.

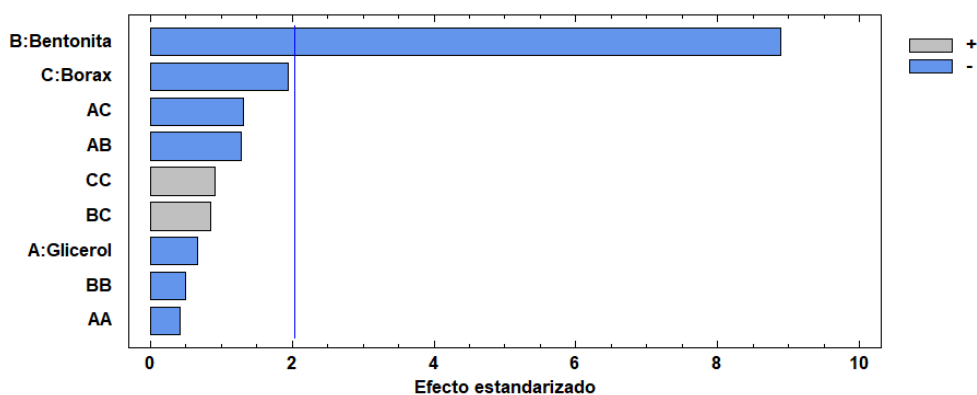


Figura 3. Diagrama de Pareto obtenido para la propiedad Barrera a la radiación UV.

A partir de los resultados arrojados por el software Statgraphic se obtuvo una ecuación por regresión polinomial, la cual presentó un valor de R de 86,12%, valor que permite explicar la relación entre las variables independientes y la propiedad analizada. Además, en la figura 4, se representan las superficies

de respuesta arrojadas por el software, las cuales se obtienen para la variable trasmisión de radiación UV en las películas, para las formulaciones con concentraciones fijas de bentonita y bórax para 5% y 4,5%, respectivamente.

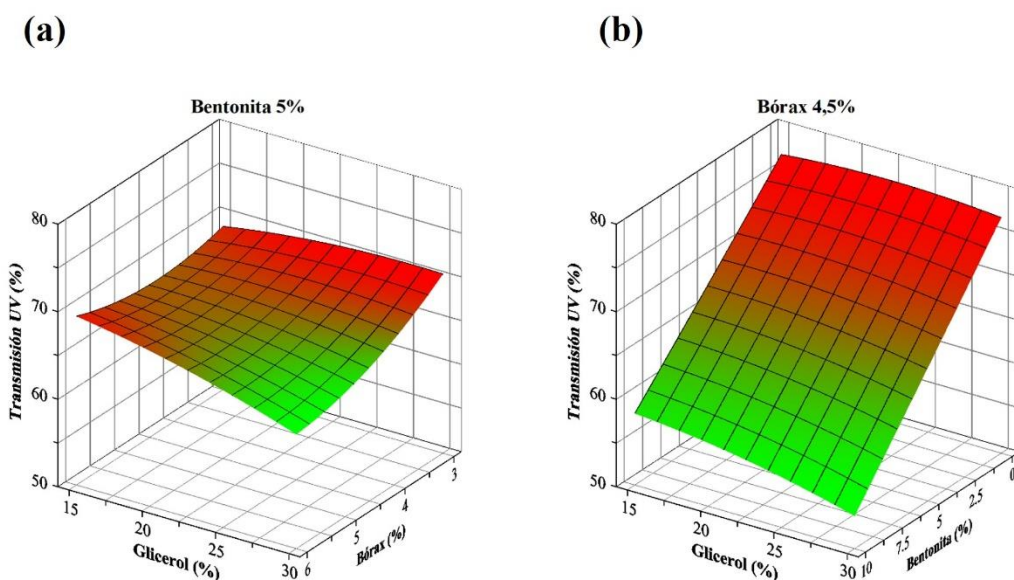


Figura 4. Superficies de respuesta para diferentes concentraciones de (a) bórax y (b) bentonita para la propiedad trasmisión de radiación UV en las películas.

En el segundo diagrama de Pareto (Figura 5) se analizan los efectos sobre el índice PAR, el cual mide la radiación en el rango visible utilizada por los vegetales para realizar el proceso de fotosíntesis. En este caso, se observó que la bentonita y bórax producen efectos significativos sobre esta propiedad, disminuyendo sus valores. Esto sugiere

que ambos aditivos mejoran las propiedades de las películas en términos de su capacidad para bloquear la radiación fotosintéticamente activa, propiedad buscada para impedir o reducir el crecimiento de malezas debajo del manto una vez aplicado sobre el suelo de cultivo.

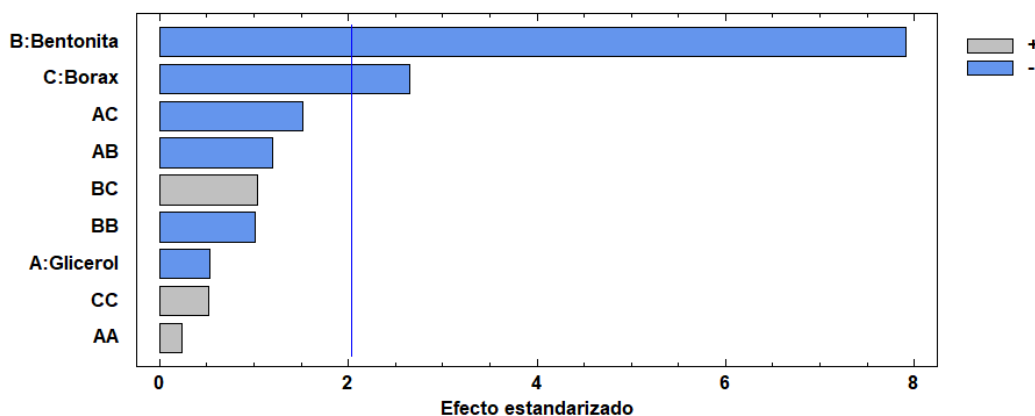


Figura 5. Diagrama de Pareto para la propiedad índice PAR.

A partir de los resultados arrojados por el software Statgraphic se obtuvo una ecuación por regresión polinomial, cuyo ajuste indica que el modelo

obtenido permite explicar hasta en un 85,62% la relación entre las variables independientes y la propiedad analizada.

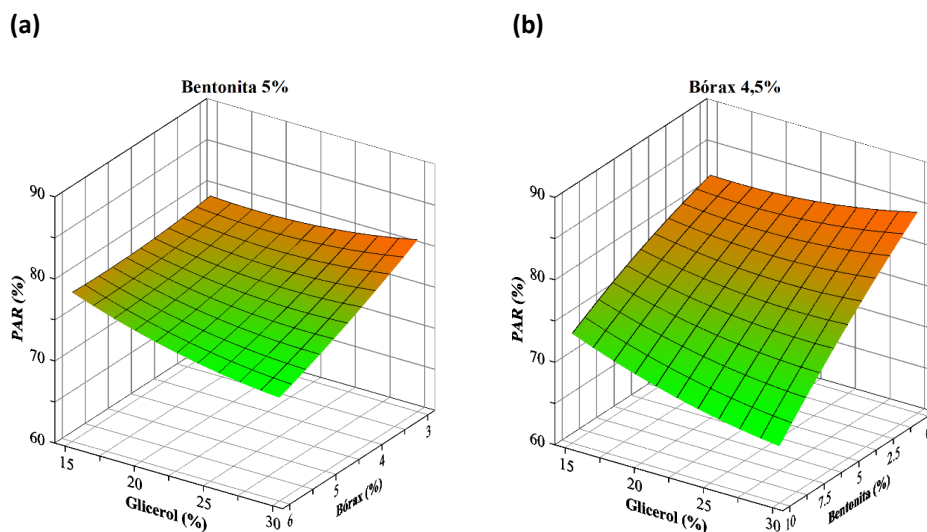


Figura 6. Superficies de respuesta para diferentes concentraciones de (a) bórax y (b) bentonita para la propiedad índice PAR expresado en forma porcentual.

En la figura 6 se representan las superficies de respuesta arrojadas por el software, las cuales se obtienen para la variable índice PAR, empleando concentraciones fijas de bentonita y bórax de 5% y 4,5%, respectivamente. Los efectos observados en las figuras 4 y 6 pueden atribuirse a la presencia de las partículas, las cuales obstaculizan el pasaje de la

radiación UV y visible a través de la matriz de almidón, incrementando estas propiedades. Resultados similares se han reportado en trabajos previos del grupo y en la literatura para compuestos poliméricos reforzados con partículas minerales (Mbey 2012; Ninago et al., 2017, Anzorena et al., 2024).

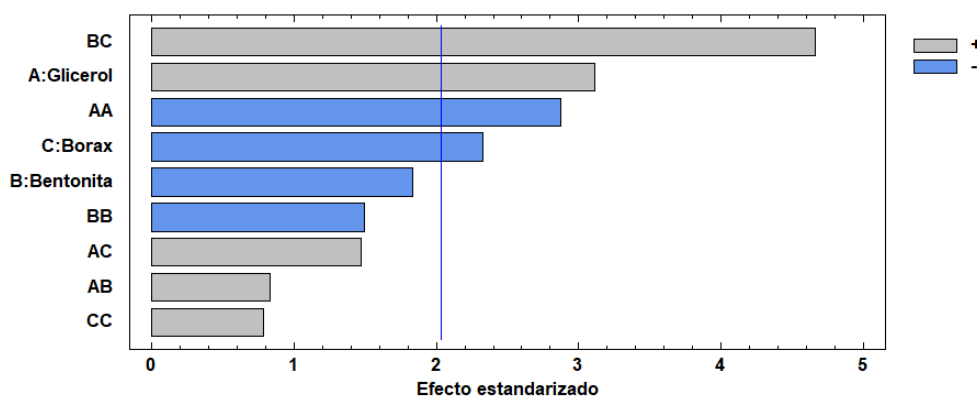


Figura 7. Diagrama de Pareto para la propiedad Fuerza máxima de punción

Finalmente, la Figura 7 muestra el efecto de los aditivos sobre la fuerza máxima de punción requerida para producir la rotura de la película. Si bien en el mismo se observa que son varios los

efectos los que afectan de manera significativa esta propiedad, el coeficiente de regresión, R arrojó un valor muy bajo (49,99 %) esto indica que el modelo no es adecuado para ajustar los valores

experimentales con los obtenidos mediante la regresión polinomial, y por lo tanto no podría emplearse para predecir de manera correcta los efectos y la interacción de los diferentes aditivos analizados sobre la fuerza máxima de punción.

4. Conclusiones

Mediante gelatinización térmica y el agregado de diferentes aditivos fue posible obtener películas de almidón de mandioca íntegras y de fácil manipulación. Por otra parte, mediante el uso de un software estadístico fue posible trabajar con un modelo matemático para evaluar el efecto de la concentración de los aditivos sobre el espesor y las propiedades radiométricas de las películas. La elección del diseño tipo Box-Behnken permitió reducir significativamente la cantidad de ensayos experimentales a realizar. Por lo tanto, se puede concluir que los resultados de este estudio no solo expanden nuestra comprensión sobre el impacto que producen los factores sobre las propiedades de las películas, sino también podrían ser empleados durante la optimización de propiedades de estos materiales.

Así, este análisis puede considerarse como punto de partida para futuras investigaciones, continuando la búsqueda constante de mejoras en las propiedades y el mejor desempeño de las películas que puedan ser potencialmente empleadas como mantos protectores de suelos.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Cuyo (SIIP 06/L006-T1) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo financiero que hizo posible la realización de este trabajo.

6. Referencias

- Anzorena, H. A., López, O. V., & Ninago, M. D. (2024). Sprayable starch films as mulching for organic agriculture. *Organic Agriculture*, 1-17. <https://doi.org/10.1007/s13165-024-00463-8>
- Bandopadhyay, S., Martin-Closas, L., Pelacho, A. M., & DeBruyn, J. M. (2018). Biodegradable plastic mulch films: impacts on soil microbial communities and ecosystem functions. *Frontiers in microbiology*, 9, 819. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.00819>
- Briassoulis, D., Aristopoulou, A., Bonora, M., & Verloot, I. (2004). Degradation characterisation of agricultural low-density polyethylene films. *Biosystems engineering*, 88(2), 131-143. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2004.02.010>
- Feng, S., Lu, H., & Liu, Y. (2021). The occurrence of microplastics in farmland and grassland soils in the Qinghai-Tibet plateau: Different land use and mulching time in facility agriculture. *Environmental Pollution*, 279, 116939. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116939>
- García, M. A., Pinotti, A., Martino, M. N., & Zaritzky, N. E. (2004). Characterization of composite hydrocolloid films. *Carbohydrate polymers*, 56(3), 339-345. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.03.003>
- Johnston, P., Freischmidt, G., Easton, C. D., Greaves, M., Casey, P. S., Bristow, K. L., ... & Adhikari, R. (2017). Hydrophobic-hydrophilic surface switching properties of nonchain extended poly (urethane) s for use in agriculture to minimize soil water evaporation and permit water infiltration. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(45), 44756. <https://doi.org/10.1002/app.44756>
- Mbey JA, Hoppe S, Thomas F. Cassava starch-kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. *Carbohydr Polym*. 2012;88:213–222. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.11.091.
- Ninago MD, López OV, Gabriela Passaretti M, Fernanda Horst M, Lassalle VL, Ramos IC, Di Santo R, Ciolino AE, Villar MA (2017) Mild microwave-assisted synthesis of aluminum-pillared bentonites: thermal behavior and potential applications. *J Therm Anal Calorim* 129(3):1517–1531. doi.org/10.1007/s10973-017-6304-6

Passaretti, M. G., Ninago, M. D., Villar, M. A., & López, O. V. (2022). Thermoplastic starch and mica clay composites as biodegradable mulching films. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(10), 4394-4405. <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02518-x>