

Propiedades fisicoquímicas y mecánicas de películas obtenidas a partir de almidón nativo y oxidado de arracacha

Physicochemical and mechanical properties of film obtained from native and oxidized arracacha starch

Oscar Hernando Pardo Cuervo^{1*}; Reinaldo Velasco Mosquera²

¹Escuela de Ciencias Químicas. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC),
Av. Norte, salida a Paipa, Tunja, Colombia.

²Departamento de Agroindustria. Universidad del Cauca (UNICAUCA),
Calle 5 No. 4 – 70, Popayán, Colombia.
*oscarhernando.pardo@uptc.edu.co

Fecha Recepción: 19 de agosto de 2011
Fecha Aceptación: 21 de diciembre de 2011

Resumen

Almidón nativo (AN) de arracacha (*Arracacia xanthorrhiza Bancroft*) se oxidó (AO) para elaborar películas biodegradables, modificando la concentración de glicerol (Formulación A, B, C, D, E), con el fin de determinar el efecto del tipo de almidón y la concentración del plastificante sobre las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de las películas. Los almidones se caracterizaron por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX) y técnicas volumétricas. Las películas elaboradas con AN presentaron más transparencia que las obtenidas con AO a iguales proporciones del plastificante. Las películas de AN presentaron menor solubilidad en agua y mayor estabilidad en medios ácido y alcalino, que las obtenidas con AO. El efecto del medio alcalino fue mayor que el del medio ácido para los dos tipos de películas en todos los tratamientos. En cuanto a las propiedades mecánicas, se observó que el tipo de almidón y la cantidad de plastificante utilizado en la formulación para la obtención de las películas tienen efecto significativo ($p < 0,01$), en la resistencia a la tensión (RT) y porcentaje de elongación (%E). Al usar AN para la obtención de películas se presenta mayor valor en la RT y en promedio ésta es mayor cuando se utiliza la formulación A. Al usar AN en la obtención de películas se presenta en promedio mayor %E y este es mayor cuando se usa la formulación C. No existe interacción entre los dos factores estudiados que afecte significativamente las propiedades mecánicas de las películas obtenidas.

Palabras clave: oxidación, plastificante, estabilidad, resistencia a la tensión.

Abstract

Arracacha (*Arracacia xanthorrhiza Bancroft*) native starch (NS) was oxidized (OS) to develop biodegradable films by changing the concentration of glycerol (Formulation A, B, C, D, E), in order to determine the effect of starch type and concentration of plasticizer on the physicochemical and mechanical properties of the films. The starches were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and volumetric techniques. The films made with NS presented more transparency than those obtained from OS equal proportions of the plasticizer. NS films had lower water solubility and stability in acid and alkaline conditions, than those obtained with OS. The effect of alkaline conditions was higher than the acidic conditions for the two types of films in all treatments. Regarding to mechanical properties, it was observed that the type of starch and the amount of plasticizer used in the formulation to obtain the films have significant effect ($p < 0.01$) on tensile strength (TS) and percentage of elongation (%E). When using NS for the production of films, there is a higher value in RT and on average it is higher when using the formulation. By using NS obtaining films were presented on average higher %E and it is higher when using the formulation C. Among the two factors that affect the mechanical properties of the films obtained, there was not interaction.

Keywords: oxidized, plasticizer, stability, tensile strength.

Introducción

Algunas investigaciones se han enfocado al alivio del problema ambiental, para lo cual actualmente se han venido desarrollando películas biodegradables a partir de almidón de especies reconocidas [1]. Estas son usadas y estudiadas en un gran número de aplicaciones como empaques, papeles y fibras [2]. Sin embargo, existen fuentes no convencionales, como la arracacha, con contenido apreciable de este carbohidrato [3]. Las películas obtenidas con almidón nativo presentan propiedades fisicoquímicas y mecánicas poco deseables para su utilización, por esta razón al almidón se le realizan modificaciones, entre otras la oxidación. Los almidones oxidados se obtienen empleando hipoclorito de sodio con pH y temperatura controladas. Durante este tratamiento los grupos hidroxilo (OH⁻) del almidón son oxidados primero a grupos carbonilo (C=O) y luego a grupos carboxilo (COOH) [4], por lo que el grado de sustitución está dado por la cantidad de grupos carbonilo y carboxilo presentes por cada 100 unidades de anhidroglucosa en el almidón oxidado. Debido a que estos almidones presentan cierto grado de hidrólisis después de la reacción, tanto la temperatura de gelatinización como la viscosidad tienden a disminuir; esta última decrece con el calentamiento y la agitación, dando como resultado pastas fluidas [5].

Desde hace años se ha estudiado la capacidad que tiene el almidón para formar películas [6]. Se ha demostrado que las películas de almidón tienen buenas propiedades de barrera al oxígeno con humedades menores al 81 % [7]. Se ha comparado el comportamiento de almidón termoplástico nativo y oxidado, con el fin de determinar la mejor ruta de obtención de películas a escala de laboratorio, observándose que las películas obtenidas con almidón nativo muestran más dificultades por presentar una superficie más pegajosa [8]. Se han realizado estudios de películas biodegradables elaboradas con mezclas de almidón de arroz y quitosan concluyéndose que las películas elaboradas con dichas mezclas mostraban un aumento en la resistencia a la tracción y en la permeabilidad al vapor de agua y una disminución en el porcentaje de elongación [9].

Con el fin de mejorar las propiedades tanto mecánicas como fisicoquímicas, se han elaborado películas con almidones modificados de maíz, papa y otras fuentes por varios métodos [10],

las cuales se han caracterizado y determinado la influencia de las modificaciones y plastificantes utilizados [11].

Los objetivos del presente trabajo fueron oxidar almidón nativo de arracacha, obtener películas biodegradables con el almidón nativo y oxidado y comparar las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de estas, variando la proporción de plastificante.

Materiales y métodos

Las muestras de arracacha madura (*Arracacia xanthorrhiza Bancroft*), variedad amarilla, se obtuvieron en el municipio de la Paz (Santander, Colombia). El almidón de arracacha (AN) se extrajo según la metodología propuesta por Aristizábal y Sánchez [12], con algunas modificaciones. Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico (Merck, Carlo Erba y J.T. Baker).

Oxidación del almidón de arracacha

El almidón oxidado (AO) se obtuvo en el laboratorio siguiendo la metodología propuesta por Wang y Wang [4], con algunas modificaciones.

Determinación de grupos carbonilo

El porcentaje de grupos carbonilo en el AO se calculó siguiendo la metodología de Smith [13].

Determinación de grupos carboxilo

El porcentaje de grupos carboxilo en el AO se determinó siguiendo la metodología de Chattopadhyay *et al* [14].

Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Los espectros IR de los AN y AO se obtuvieron con un equipo IRPrestige-21marca SHIMADZU.

Difracción de rayos-X (DRX)

La difracción de rayos X de los AN y AO se realizó en un difractómetro (XPert-PRO PANalytical), con un tubo de Cu a una potencia de 40 mA y 40 kV, se utilizó la radiación K α -1 del Cu, con un paso de 0,02° y los datos fueron recolectados en un rango de 2 θ de 5° a 45°C a temperatura ambiente.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología de los AN y AO se observó en un equipo LEO-430. Las muestras se recubrieron con una película delgada de carbono, en vacío y se tomaron micrografías a 2000x.

Obtención de películas

Las películas, utilizando los AN y AO, se prepararon suspendiendo 5g de almidón en una mezcla de agua destilada y glicerol en diferentes proporciones, se agitó a 500 r.p.m a temperatura ambiente durante 30min. La suspensión se sometió a proceso de gelatinización durante 15min. La mezcla se vertió en moldes de acero de 20x10 cm y se dejó secar a temperatura ambiente durante 8 días.

Propiedades fisicoquímicas

Las propiedades fisicoquímicas, como la transparencia, el porcentaje de solubilidad en agua y la estabilidad en medio ácido y medio alcalino de las películas, se realizó siguiendo la metodología propuesta por, Hu, Chen y Gao [11], con algunas modificaciones.

Propiedades mecánicas de las películas

A las películas obtenidas se les determinaron propiedades mecánicas como la resistencia a la tensión y porcentaje de elongación en una maquina universal de ensayos Shimadzu EZ-L, según la norma ASTM D882-10.

Resultados y Discusión

Porcentaje de grupos carbonilo y carboxilo de almidón oxidado

Se obtuvo AO con un porcentaje de grupos carbonilo de 0,015 y un porcentaje de grupos carboxilo de 0,020. Resultados similares fueron reportados por Sandhua *et al* [15].

Espectroscopia infrarroja (FTIR) de los almidones

En la Figura 1 se muestra el espectro FTIR del AN el cual presenta las bandas características para este tipo de compuesto [16].

También se muestra el espectro FTIR del AO en el cual aparece una nueva banda a 1741 cm^{-1} que se atribuye a la vibración del grupo carbonilo formado por la reacción de oxidación. Se observan dos nuevas bandas en 1367 y 1222 cm^{-1} correspondientes a las tensiones de los enlaces C-O-H y C-O respectivamente, de los grupos carboxilos que también se forman durante la oxidación del almidón.

Difracción de rayos-X (DRX) de los almidones

En la Figura 2 se muestran los patrones de difracción de los dos tipos de almidones. El patrón de difracción del AN de arracacha presentó una

estructura cristalina tipo β con picos en 5, 15,17, 20, 22 y 24 en el ángulo 2θ , lo que indica un patrón típico de almidón similar al de la papa [17].

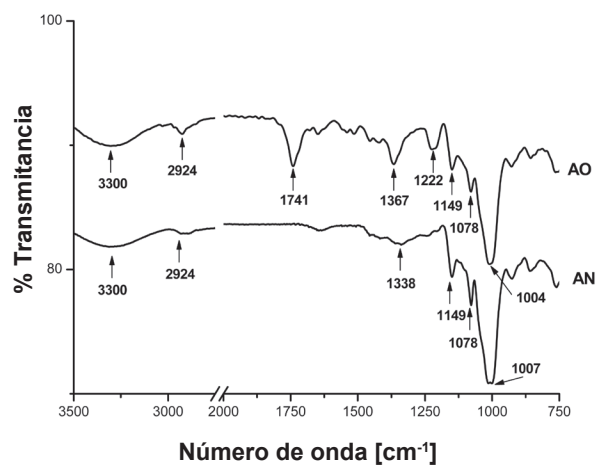


Figura 1. Espectro FTIR de almidones nativo (AN) y oxidado (AO).

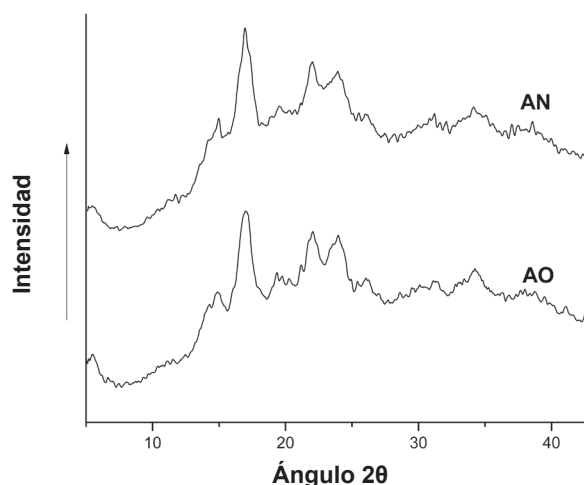


Figura 2. Patrones de difracción de rayos-X de los almidones nativo (AN) y oxidado (AO).

La reacción de oxidación no afectó el patrón de difracción de rayos X pero sí el porcentaje de cristalinidad del almidón [18], que para el AN fue de 11,08% y para el AO fue de 12,88%.

En el caso del AO el incremento de cristalinidad se pudo dar, posiblemente por reacciones de despolimerización, como efecto secundario de la reacción [19], obteniendo cadenas de amilosa que sufren un cierto grado de ordenamiento [20].

Microscopía electrónica de barrido (MEB) de los almidones

En el AN se evidencian partículas con tamaños de

5 a 9 μm , las pequeñas y de 12,4 a 15 μm , las más grandes. La forma de los gránulos tiende a ser redondeada, aunque se muestran irregularidades

morfológicas – cubos o pirámides deformadas y otras formas truncadas, probablemente con origen en el proceso de obtención del almidón.

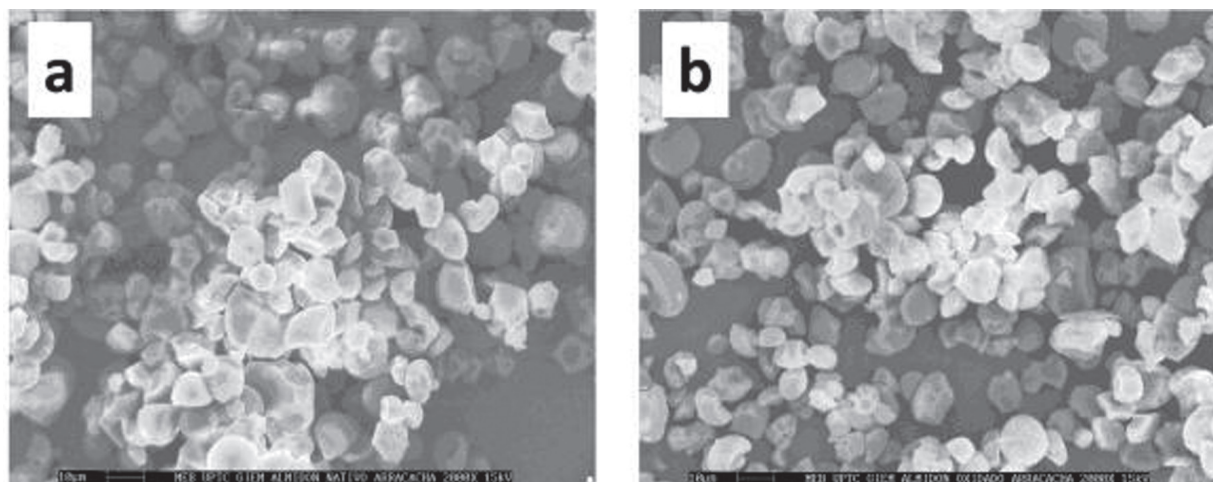


Figura 3. Fotografías de MEB a 2000x. a. Almidón nativo. b. almidón oxidado.

Durante la reacción de oxidación, la morfología no sufre alteraciones evidentes, salvo la mayor tendencia al arracimado. En el AO hay mayor formación de conglomerados de partículas con forma de racimos (Figura 3).

Transparencia de las películas

La transparencia promedio de cada uno de los dos tipos de películas con diferentes concentraciones de glicerol se muestra en la Tabla 1. A mayor

contenido de glicerol, la transparencia en las películas de AN y AO aumenta y el mayor valor se obtiene en las de AN, debido a que en este estado el almidón tiene mayor capacidad de retener agua en su estructura, que facilita el paso de la luz.

Por otro lado, la menor transparencia de las películas de AO, se debe a que durante la oxidación, el almidón sufre un blanqueamiento que se mantiene durante el proceso de gelificación, lo cual las hace más opacas.

Tabla 1. Porcentaje de solubilidad en agua y transparencia de las películas obtenidas (n=3).

Formulación	Almidón Nativo		Almidón Oxidado	
	% S.A	Transparencia	% S.A	Transparencia
A	18,21 \pm 0,783	74,1 \pm 2,395	21,88 \pm 1,786	61,8 \pm 3,759
B	20,15 \pm 1,278	75,9 \pm 1,629	26,11 \pm 2,310	63,9 \pm 1,250
C	22,04 \pm 0,648	77,2 \pm 1,120	30,65 \pm 0,929	65,6 \pm 3,391
D	33,37 \pm 0,988	78,3 \pm 1,762	36,60 \pm 2,114	67,4 \pm 2,549
E	37,15 \pm 1,770	79,6 \pm 1,629	39,83 \pm 2,044	67,9 \pm 1,497

%S.A: Porcentaje de solubilidad en agua

Porcentaje de solubilidad en agua

Los resultados del porcentaje de solubilidad en agua (%SA) de las películas se muestran en la Tabla 1. Se observa que al aumentar la cantidad de glicerol, se incrementa la solubilidad, debido al carácter hidrófilo de este compuesto (López, García y Zaritzky, 2008).

En promedio, las películas elaboradas con AN, presentaron una menor solubilidad en el agua que las películas de AO. Sin embargo, el comportamiento de la solubilidad entre las películas de AN y AO, es muy similar. Durante la oxidación, el almidón sufre hidrólisis parcial que acorta la longitud de las cadenas de glucosa y aumenta su solubilidad.

Estabilidad en medio alcalino y medio ácido

Las estabildades, tanto en medio alcalino como en medio ácido, se midieron en escala desde 1 (inestable) hasta 10 (muy estable), a 1h, 1 día, 8 días, 20 días, 30 días y, adicionalmente, en medio ácido a los 60 días. En la Tabla 2 se presentan los resultados de la prueba.

En medio alcalino y una hora después de iniciada la prueba, las películas de AN y AO mostraron hinchamiento y aumentaron de tamaño. Un día después, los dos tipos de películas mantenían el hinchamiento y además empezaron a mostrar resquebrajamiento.

Tabla 2. Estabilidad de las películas de almidón en medio ácido y alcalino.

Condición	TP	1 hora	1 día	8 días	20 días	30 días	60 días
Alcalina	AN	7	6	5	5	4	*
	AO	7	6	4	3	2	*
Acida	AN	9	9	9	9	9	9
	AO	9	9	9	9	9	9

* Películas completamente resquebrajadas. TP: Tipo de películas

A los 8 días, en las películas de AN el resquebrajamiento fue aún mayor, y total en las películas de AO. A los 20 días las películas de AN todavía mostraban estabilidad, mientras que en las películas de AO continuaba el resquebrajamiento. A los 30 días las películas de AN empezaron a resquebrajarse.

En general, la baja estabilidad de los dos tipos de películas en medio alcalino se puede deber a que el hidróxido de sodio se pudo combinar con los grupos hidroxilo de las moléculas de las dos formas del almidón y romper los enlaces de hidrógeno, lo que causaría la disminución de las interacciones intra e intermoleculares.

Sin embargo, la menor estabilidad de los AO se puede deber a que los iones sodio reaccionan con los grupos carboxilo para formar carboxilatos, lo que aumentaría el carácter hidrofílico y por consiguiente la solubilidad del almidón [11].

En medio ácido y una hora después de iniciada la prueba, el tamaño de las películas de AN, AO aumentó levemente, sin observarse resquebrajamiento; a 1 día, 8, 30 y 60 días los dos tipos de películas conservaron estas mismas características. El medio ácido no afecta en gran medida la estabilidad de las películas de AN y AO.

Propiedades mecánicas de las películas

Debido a la imposibilidad de manipulación de las películas con formulaciones D y E, especialmente las elaboradas con AN, las propiedades mecánicas se realizaron a las películas con formulaciones A, B y C con el fin de realizar un tratamiento estadístico más completo.

Resistencia a la tensión (RT)

Analizando la tabla de análisis de la varianza (ANOVA) se observa que, el tipo de almidón tiene efecto significativo en la RT ($p < 0,01$), lo que implica que esta, varía de acuerdo al tipo de almidón que se utiliza para obtener las películas.

Al realizar la prueba de comparaciones múltiples (Tukey), se observó, que si se compara la RT de las películas, usando AN y AO, no hay diferencias significativas. Respecto a la formulación empleada para obtener las películas, evaluando la RT, se observó que, este factor genera en promedio valores diferentes de RT ($p < 0,01$). Con la prueba de Tukey, se observó que la formulación, influye directamente en la RT ($p < 0,01$). En promedio se registró mayor RT usando la formulación A para la obtención de las películas, seguido de la formulación B y de la formulación C, (Figura 4) con valores promedio de 10,4857 MPa, 3,6879 MPa y 2,4210 MPa respectivamente.

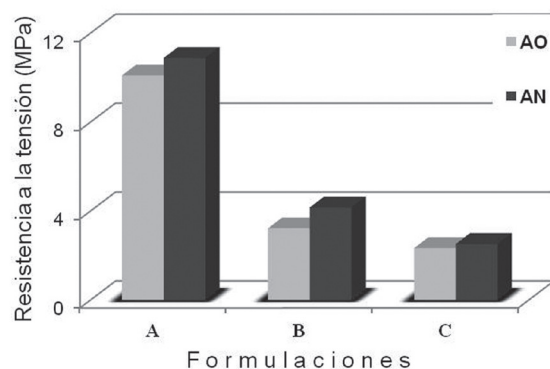


Figura 4. Comparación de la resistencia a la tensión de las películas.

Por otra parte, resultados de aplicar el modelo estadístico para evaluar la posible interacción entre el tipo de almidón usado en la obtención de las películas y la formulaciones, arrojó que no hay interacción del tipo de almidón con la formulación, que incida de manera significativa en la RT de las películas obtenidas.

Porcentaje de elongación (%E)

En los resultados del análisis de la prueba de comparaciones múltiples (Tukey), mostró que el %E de las películas usando AN y AO, no presentan diferencias significativas, lo que significa que en promedio el %E de las películas no varía según el tipo de almidón usado para su obtención ($p > 0,01$). En lo que respecta a la formulación empleada para obtener las películas y su efecto en el %E, se observó que, la formulación genera en promedio valores de %E diferentes ($p < 0,01$).

Con la prueba de Tukey, se establece que existen diferencias significativas en el %E de las películas ($p < 0,01$) cuando se varía la formulación. En promedio se registró mayor %E usando la formulación C, seguida de la formulación B y de la formulación A, (Figura 5) con valores promedio de 35,1627%, 27,9524% y 15,6661% respectivamente.

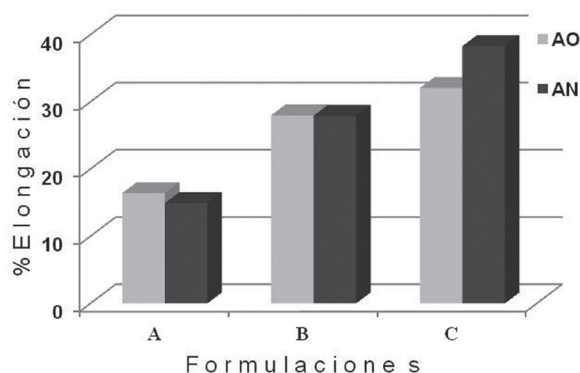


Figura 5. Comparación del porcentaje de elongación a la ruptura de las películas.

En cuanto a la interacción entre el tipo de almidón y la formulación usados, para la obtención de las películas, se observó que no hay efecto significativo de los dos factores ($p < 0,01$), que incida en el %E de las películas obtenidas. Lo que significa que no existe una determinada formulación en la que se utilice AN o AO que sobresalga sobre las demás combinaciones para la obtención de películas.

Como el %E de los materiales poliméricos depende de la flexibilidad de la cadena molecular y teniendo

en cuenta que durante el procedimiento para la obtención de las películas, el almidón se sometió a tratamiento térmico y agitación mecánica durante la etapa de gelificación; ésto ocasionó que la estructura cristalina del almidón se destruyera y se formara una estructura nueva de carácter amorfo. Este cambio de estructura favoreció la impregnación del glicerol en la matriz lo que disminuyó las interacciones, tanto intra como intermoleculares entre las moléculas de almidón, debido a la formación de puentes de hidrógeno entre grupos hidroxilo de las macromoléculas de almidón y el glicerol. Este fenómeno contribuye a un reordenamiento de las cadenas del almidón que causa el incremento de la flexibilidad de las películas de almidón. Por lo tanto, el valor de %E de las películas aumentó mientras que la RT disminuyó con el aumento de glicerol.

Conclusiones

Las películas elaboradas con AN presentaron mayor transparencia y flexibilidad que las obtenidas con AO a iguales proporciones de plastificantes. Las películas de AN presentaron menor porcentaje de solubilidad en agua y mayor estabilidad en medios alcalinos que las obtenidas con AO. Sin embargo, la estabilidad en medio ácido fue la misma para los dos tipos de películas. El efecto del medio alcalino fue mayor que el del medio ácido para los dos tipos de películas en todos los tratamientos.

La oxidación del almidón de arracacha disminuye la resistencia a la tensión de las películas en comparación a las obtenidas con AN. La oxidación del almidón de arracacha disminuye el porcentaje de elongación de las películas en comparación a las obtenidas con AN. A mayor cantidad de plastificante utilizado para la obtención de todas las películas, la resistencia a la tensión disminuyen mientras que el porcentaje de elongación aumenta.

Agradecimientos

A la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC) y a la Universidad del Cauca por sus recursos para llevar a feliz término la presente investigación.

Referencias

- [1] Waliszewski KW, Aparicio MA, Bello LA, Monroy JA. Changes of banana starch by

- chemical and physical modification. *Carbohydr. Polym.* 2003;52(3):237-42.
- [2] Uhrich KE, Cannizzaro SM, Langer RS, Shakesheff KM. Polymeric systems for controlled drug release. *Chem. Rev.* 1999;99(11):3181-98.
- [3] Jiménez Ramos FS. Características nutricionales de la arracacha (*Arracacia xanthorrhiza*) y sus perspectivas en la alimentación. [Internet]. Lima, Perú: Red peruana de alimentación y nutrición; 2005 Enero [citado 2010 Dic 15]. 18 p. Disponible en: <http://www.slideshare.net/kevin1990/caracteristicas-nutricionales-de-la-arrecacha>
- [4] Wang YJ, Wang L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydr. Polym.* 2003;52(3):207-17.
- [5] Rivas González M. Caracterización fisicoquímica y molecular del almidón de plátano (*musa Paradisiaca L. var. Macho*), (Tesis de maestría) Yautepec, México: Colegio de posgraduados; 2006.
- [6] Langlois DP, Wagoner JA. Production and use of amylose. En: *Starch Chemistry and technology*. Whistler RL, Paschall, editores. USA: Academic Press; 1967. p. 451-96.
- [7] Forssell P, Hamunen A, Autio K, Suortti P, Poutanen K. Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. *Starch.* 1995;47(10):371-7.
- [8] Thunwall M, Kuthanova V, Boldizar A, Rigdahl M. Film blowing of thermoplastic starch. *Carbohydr. Polym.* 2008;71(1):583-90.
- [9] Bourtoom T, Chinnan M. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. *Food Sci. Technol.* 2008;41(9):1633-41.
- [10] López O, García M, Zaritzky N. Film forming capacity of chemically modified corn starches. *Carbohydr. Polym.* 2008;73(4):573-81.
- [11] Hu G, Chen J, Gao J. Preparation and characteristics of oxidized potato starch films. *Carbohydr. Polym.* 2009;76(2):291-8.
- [12] Aristizábal J, Sánchez T. Extracción de almidón de yuca. En: *Guía técnica para producción y análisis de almidón de yuca*. Roma, Italia: FAO; 2007. p. 49-57.
- [13] Smith RJ. Production and uses of hypochlorite oxidized starches. En: *Starch chemistry and technology*. Eds. Whistler RL, Paschall, editores. USA: Academic Press; 2009. p. 620-25.
- [14] Chattopadhyay S, Singhal RS, Kulkarni PR. Optimization of conditions of synthesis of oxidized starch from corn and amaranth for use in film-forming applications. *Carbohydr. Polym.* 1997;34(4):203-12.
- [15] Sandhua KS, Kaura M, Singh N, Lim ST. A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. *LWT.* 2008;41(6):1000-10.
- [16] Dragunski DC, Pawlicka A. Preparation and characterization of Starch Grafted with Toluene Poly (propylene oxide) diisocyanate. *Materials Research.* 2001;4(2):77-81.
- [17] Mathew S, Adlercreutz P. Mediator facilitated, laccase catalysed oxidation of granular potato starch and the physico-chemical characterisation of the oxidized products. *Bioresour. Technol.* 2009;100(14):3576-84.