

EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS, ÓPTICAS Y DE BARRERA EN PELÍCULAS ACTIVAS DE ALMIDÓN DE YUCA

ASSESSMENT OF MECHANICAL, OPTICAL AND BARRIER PROPERTIES IN ACTIVE FILMS FROM CASSAVA STARCH

AVALIAÇÃO PROPRIEDADES MECÂNICAS, ÓPTICAS E DE BARREIRA DE UMA EMBALAGEM TUBULAR ATIVO PARA BANANA

JOSÉ FELIPE CORTÉS¹, AMANDA LUCÍA FERNÁNDEZ², SILVIO ANDRÉS MOSQUERA^{3*},
REINALDO VELASCO⁴

RESUMEN

Películas obtenidas a partir de almidón de yuca de la variedad CM 7138 -7, nativo y modificado por hidroxipropilación, fueron sometidas a evaluaciones mecánicas, ópticas y de barrera, durante periodos de tiempo de 0, 30, 60, 90 y 120 días determinando el efecto del tiempo de almacenamiento sobre la modificación química realizada. Las películas fueron obtenidas por extrusión soplado por medio de un extrusor de tornillo simple. El material se obtuvo en tres etapas: la primera etapa fue la producción de Almidón Termoplástico (TPS) con 75% de almidón, 24,5% de glicerol y 0,5% de capsaicina; en la segunda etapa, se realizó la Mezcla Binaria (MB) con 68,63% de Ácido Poliláctico (PLA), 29,41% de Policaprolactona (PCL), 1,96% de anhídrido maleico y 1% de colorante y, por último se realizó la extrusión soplado de la mezcla ternaria, compuesta por 75% de TPS y 25% MB. Los cambios de algunas propiedades con respecto al tiempo, fueron más evidentes en las películas a base de almidón nativo presentando una diferencia significativa,

Recibido para evaluación: 25 de febrero de 2013. **Aprobado para publicación:** 28 de abril de 2014

- 1 Universidad del Cauca. Ingeniero Agroindustrial. Popayán, Colombia.
- 2 Universidad del Cauca. Ingeniera Agroindustrial. Popayán, Colombia.
- 3 Universidad del Cauca, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Departamento de Agroindustria. Profesor titular. Magíster en Ingeniería. Popayán, Colombia.
- 4 Universidad del Cauca, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Departamento de Agroindustria. Profesor titular. Magíster Administración Empresa. Popayán, Colombia.

Correspondencia: smosquera@unicauca.edu.co

debido al proceso de retrogradación y posiblemente a que no se formó una fase homogénea en el material y por lo tanto los componentes se distribuyeron en fases distintas y separadas.

ABSTRACT

Films obtained from cassava starch variety CM 7138-7, native and modified by hydroxypropylation were subjected to mechanical evaluations, optical and barrier during periods of 0, 30, 60, 90 and 120 days by determining the effect of storage time on the chemical modification. The films were obtained by extrusion blowing using a single screw extruder. The material was obtained in three stages: the first stage was the production of Thermoplastic Starch (TPS) with 75% starch, 24,5% glycerol and 0,5% capsaicin; in the second step the Binary Mixture (MB) was made with 68,63 % of Polylactic Acid (PLA), 29,41% of Polycaprolactone (PCL), 1,96 % of maleic anhydride and 1 % of dye, and finally the blown extrusion of the ternary mixture, consisting of 75% of TPS and 25% of MB. Changes of some properties with time, were more evident in the films based on native starch, with significant difference, due to retrogradation process and possibly to a homogeneous phase in the material is not formed and therefore the components were divided into separate and distinct phases .

RESUMO

Filmes obtidos a partir de amido de mandioca variedade CM 7138 -7, nativos e modificados por hidroxipropilação foram sujeitos a avaliações mecânicas, ópticas e de barreira durante períodos de 0, 30, 60, 90 e 120 dias por determinação do efeito do tempo de armazenamento na modificação química. Os filmes foram obtidos por extrusão de sopro usando uma extrusora de parafuso único. O material foi obtido em três fases: a primeira fase foi a produção do Amido Termoplástico (TPS) com 75% de amido, 24,5% de glicerol e 0,5% de capsaicina ; na segunda etapa, a Mistura Binária (MB) foi feito com 68,63% de Acido Poliláctico (PLA), 29,41% de Policaprolactona (PCL), 1,96% de anidrido maleico e 1% de corante, e finalmente, a extrusão de fundido da mistura ternária, que consiste em 75% de MB e 25% TPS. Mudanças de algumas propriedades com o tempo, foram mais evidentes nos filmes baseados em amido nativo , com diferença significativa , devido ao processo de retrogradação e, possivelmente, a uma fase homogênea no material não é formado e , portanto, os componentes foram divididos em fases separadas e distintas .

INTRODUCCIÓN

Los plásticos elaborados a partir de polímeros sintéticos han sido usados como empaques para la conservación, transporte y almacenamiento debido a su estabilidad y resistencia, sin embargo, generan contaminación ambiental [1]. Esta situación ha motivado el desarrollo de empaques a partir de polímeros naturales que presentan una biodegradación total en condiciones ambientales adecuadas, siendo una de las fuentes utilizadas

PALABRAS CLAVE:

Hidroxipropilación, Almidón, Extrusión, Esfuerzo, Permeabilidad.

KEYWORDS:

Hydroxypropilation, Starch, Extrusion, Effort, Permeability.

PALAVRAS CHAVE:

Hidroxipropilação, Amido, Extrusão, Esforço, Permeabilidade.

el almidón que es un polímero natural ampliamente disponible en raíces, tubérculos y cereales, cuyos gránulos consisten de estructuras macromoleculares ordenadas en capas y cuyas características en cuanto a composición, cantidad y forma, varían de acuerdo a la fuente de proveniencia [2].

El almidón de yuca es de importancia comercial en Colombia debido a que permite desarrollar productos plásticos biodegradables en combinación con agua, sorbitol o glicerol, que confieren propiedades plásticas al almidón que, junto con condiciones de presión y temperatura, permiten modificar la estructura cristalina formando un almidón termoplástico TPS (Thermoplastic Starch) [3], sin embargo, la estructura nativa del almidón presenta propiedades mecánicas y de barrera reducidas debido a su semicristalinidad y rápida retrogradación [4], es decir, ocurre una reorganización de los puentes de hidrógeno y una reorientación de las cadenas moleculares volviendo a su estado inicial [2]. Este proceso se retarda mediante modificaciones químicas y enzimáticas, como por ejemplo la hidroxipropilación que confiere efectos estéricos impuestos por los grupos hidroxipropil que impiden la alineación de las cadenas de almidón [5], aun así, es necesario adicionar componentes que mejoren las propiedades mecánicas ópticas y de barrera del almidón con mezclas de biopolímeros como Policaprolactona (PCL), Ácido Poliláctico (PLA) y el uso de la capsaicina como componente antimicrobiano. El PLA aporta propiedades de barrera y rigidez, mientras que la PCL es un material sintético biodegradable que se caracteriza por tener una elongación y resistencia al impacto mejores que las del almidón; no obstante, el material obtenido sufre cambios en el tiempo debido a la retrogradación del almidón que causa la migración de los componentes hacia el exterior; por esto se hace necesario evaluar el comportamiento en las propiedades del material durante un periodo de envejecimiento y así determinar los posibles cambios que puedan afectar las propiedades mecánicas, ópticas y de barrera de la película activa a partir de almidón modificado.

Con el objeto de coadyuvar con la reducción del impacto ambiental producido por la contaminación de residuos de baja degradabilidad, se formuló la propuesta para buscar fuentes alternativas y renovables de polímeros que puedan sustituir a los polímeros sintéticos, usando almidón de yuca (variedad CM 7138-7) modificado químicamente por hidroxipropilación, adicionando glicerol como plastificante, capsaicina como antimicrobiano, colorante verde y polímeros biodegradables como el

ácido poliláctico (PLA) y policaprolactona (PCL) para obtener una película por extrusión soplado.

MÉTODO

Materiales

Materia prima. Almidón nativo de yuca (*Manihot Sculenta* Crantz) variedad CM 7138-7, con tamaño de partícula menor a 0,0098 in y proporción de amilosa y amilopectina de 20:80 [6]. Éste almidón fue suministrado por la Rallandería La Agustina ubicada en el Municipio de Mondomo, Departamento del Cauca, Colombia.

Almidón hidroxipropilado. a partir de almidón nativo sometido a una reacción de hidroxipropilación, con un grado de sustitución molar de 0,1 [6].

Insumos. Glicerol líquido, incoloro y de viscosidad media (como plastificante); capsaicina compuesta por 20% de capsaicina más capsaicinoides y oleoresina (como componente activo); Policaprolactona (PCL) en forma de *pellets* de color blanco opaco; Ácido Poliláctico (PLA) en *pellets* de color habano; anhídrido maleico como agente acoplante entre el TPS y la PLA; colorante verde DE base ftalocianina de carácter orgánico; vinilpel, banda de goma, sílica gel.

Equipos. Extrusor compacto marca Haake PolyLab OS Rheomex 19/25 de tornillo simple con un diámetro de 19 mm y 3 zonas de calentamiento. Micrómetro Testing machines modelo 549 con capacidad de 0,040 in para medir el espesor de las muestras. Máquina universal de ensayos Shimadzu modelo EZ-L con una celda de carga de 500 N, 920 mm, velocidad del cabezal de 50 mm/min y distancia entre las mordazas de 10 cm. Espectrofotómetro portátil de esfera X-Rite SP-64 con lámpara de tungsteno para la determinación del color y del brillo. Balanza analítica Radwag XA 110/x con una capacidad máxima de 100 g y precisión de 0,0001 g. Equipo Perme VAC-V2 para la permeabilidad a oxígeno. Desecador de vidrio. Cámara ambiental Binder para acondicionamiento de temperatura y humedad relativa.

Métodos

Modificación del almidón. Se usó una relación 1:1 de agua/almidón, 20% de sulfato de sodio (Na_2SO_4), hidróxido de sodio (NaOH) 0,5N como agente alcalino

y 16% de óxido de propileno, con tiempo de reacción de 1 hora en el biorreactor a 57°C, agitación de 120 rpm y presión de 22 PSI; adicionalmente, se empleó HCl 0,1N como agente neutralizante de la reacción [6].

Producción de las películas. Se utilizó el dado de cordón para procesar dos películas; la película 1 para la elaboración del TPS a partir de almidón nativo y la película 2 a partir de almidón modificado. Para la obtención de las películas, se siguieron tres etapas; la primera etapa fue la producción del TPS a partir de almidón, glicerol y capsaicina; en la segunda etapa, se obtuvo la MB a partir de PLA y PCL más el anhídrido maleico mezclado con el colorante verde. En la tercera etapa se realizó el soplado mezclando el TPS y la MB para obtener un tubular activo de color verde, mediante el dado de soplado que cuenta con una entrada de aire en la parte inferior facilitando el moldeo, así como también del sistema *take-off* para el suministro de aire. Se mantuvieron las proporciones y variables mostradas en el cuadro 1:

Tensión y elongación. Se siguió el método descrito en la norma ASTM D882-10 para las propiedades de tracción de películas plásticas delgadas [7] y se evaluaron el esfuerzo (MPa) y el porcentaje de elongación (%) de las muestras del tubular en la máquina universal de ensayos Shimadzu EZ-L.

Determinación del color. Se empleó iluminante D65 para simular la luz del día, un fondo de color blanco y un ángulo de observación de 10°. Las lecturas se tomaron en puntos aleatorios sobre la superficie de las muestras y se registraron las coordenadas L*, a*, b* de la escala CIE.

Evaluación del brillo. Se siguió el método descrito en la norma ASTM D2457, con un fondo negro y án-

gulo de observación de 45°, haciendo pasar un haz de luz a través de la muestra, midiendo en puntos aleatorios en unidades de brillo (GU) [8].

Permeabilidad al vapor de agua. Por el método de absorción de la norma ASTM-E96 ajustado [9]; cada muestra se sujetó a una cápsula de vidrio con abertura aproximada de 3900 mm², posteriormente, se selló para garantizar la ausencia de fugas y generar diferencia de presiones. En cada cápsula se agregaron 35 g de sílica gel para generar una humedad relativa del 0% al interior de la misma. Las cápsulas se ingresaron en un desecador con una humedad relativa de 50±2%, donde se sometieron a una diferencia de presiones permitiendo el transporte de vapor de agua, durante un tiempo de 8 a 10 horas, se tomaron medidas cada hora y se obtuvo el comportamiento del peso ganado en función del tiempo, que se ajustó linealmente (R>0,95) para calcular la pendiente de cada recta y el coeficiente de permeabilidad.

Permeabilidad al oxígeno. Se evaluó la permeabilidad a oxígeno (mol/m*s*Pa) mediante la norma ASTM D1434-82, la velocidad de transmisión del gas (mol/m²*s) y la permeancia (mol/m²*s*Pa) [10]. Se usaron 3 muestras ubicadas en cada una de las 3 celdas del equipo, formando una semibarrera entre dos cámaras: la cámara inferior a presión de vacío entre 4 y 6 bar y la otra a mayor presión para generar diferencia que provoca que el gas permee a través de la muestra desde la cámara de mayor presión hacia la de menor presión, con temperatura de 23±2°C y vacío durante 4 horas.

Acondicionamiento de las muestras. Las mediciones se realizaron a los 1, 30, 60, 90 y 120 días, acondicionando las muestras a humedad relativa constante de 50% y temperatura de 23±2°C.

Cuadro 1. Proporciones y condiciones de proceso.

Etapa	Proporciones (%)		Perfil de temperatura (C°)	Velocidad tornillo (rpm)
TPS	Almidón	75	120 -125 -125 -100	40
	Glicerol	24,5		
	Capsaicina	0,5		
MB	PLA	68,63	125 -145 -150 -140	40
	PCL	29,41		
	Anhídrido	1,96		
	Colorante	1		
Soplado	TPS	75	140 -145 -155 -160	40
	MB	25		

Diseño experimental

Se aplicó análisis de varianza (ANOVA) de un factor con 3 réplicas ($\alpha=0,05$) para las películas 2 y 1, donde el factor de entrada fue el tiempo de envejecimiento (0,30, 60, 90, 120 días) y las variables de respuesta: esfuerzo (MPa) y elongación (%), color (L^* , a^* , b^*), brillo (GU), permeabilidad al vapor de agua ($g/Pa*s*m$), permeabilidad al oxígeno ($mol/m*s*Pa$). Los resultados fueron analizados en el paquete estadístico SPSS versión 17 y la normalidad de los datos se comprobó mediante la prueba de Shapiro-Wilk.

RESULTADOS

Tensión y elongación

La resistencia en las películas 1 y 2 presentó diferencias significativas ($\alpha < 0,05$) en el tiempo, sin embargo, el esfuerzo en las películas 1 tuvo variación mucho mayor (figura 1); en el día 0 de evaluación, se obtuvo un valor de 2,49 Mpa atribuible a la humedad absorbida por las películas, lo que afectó las propiedades físicas, mecánicas y de barrera debido a la naturaleza hidrofílica del almidón. Las películas tienden a absorber grandes cantidades de agua a partir del momento de su producción, causando una disminución en el esfuerzo e incremento en la elongación (figura 2) debido a que el agua absorbida actúa como un plastificante que incrementa la movilidad de la cadena polimérica [11]. Durante los periodos de evaluación (30 a 120 días) se apreció un incremento en el esfuerzo, generado por el proceso de retrogradación, donde el almidón pasa de un estado amorfo a uno cristalino más ordenado por su inestabilidad termodinámica generada por la rigidez

Figura 1. Esfuerzo películas 1 y 2 respecto al tiempo

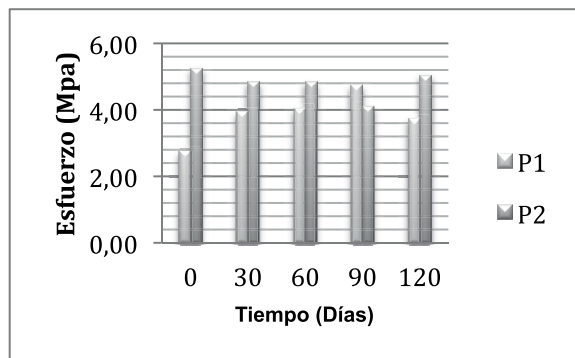
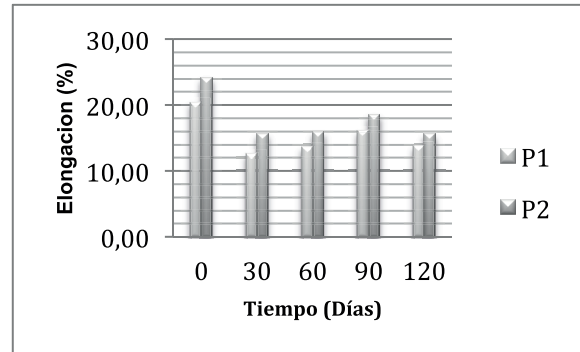


Figura 2. Elongación películas 1 y 2 respecto al tiempo.



de los re acomodamientos estructurales que tienen como consecuencia la re-cristalización de la forma nativa del almidón [12].

En las películas 2 (figura 1), los cambios de la variable de tensión, ocurren de manera lenta debido a que la retrogradación es retardada por la modificación química (hidroxipropilación) realizada al almidón, puesto que se altera su estructura molecular, donde la amilosa es modificada en mayor grado que la amilopectina debido a que las zonas amorfas son más accesibles a los grupos hidroxipropil [13] que son capaces de destruir enlaces moleculares que debilitan la estructura granular provocando mayor separación y movilidad de la cadena polimérica del almidón, pues son voluminosos e impiden la alineación adecuada de las cadenas durante la cristalización [5].

Por otra parte, al usar glicerol como plastificante, se confiere a las películas mayor afinidad por las moléculas de agua debido a su carácter hidrofílico. Algunos autores [12, 14] usaron glicerol y sorbitol como plastificantes en diferentes proporciones y encontraron que las propiedades mecánicas se ven afectadas por el tipo y cantidad de plastificante ya que al aumentar el porcentaje de glicerol, el esfuerzo a la tensión disminuyó desde 7,5 (0% glicerol) hasta 2,7 Mpa (20% glicerol), demostrando la relación inversa entre las propiedades mecánicas y el plastificante, ya que disminuye la interacción del polímero y la cohesividad, afectando la cristalinidad y otras propiedades físicas de las películas [14].

Otro factor que afectó las propiedades mecánicas fue la inclusión de MB (PLA/PCL) al TPS, dando resultados de esfuerzo para la película 2 entre 4,11 y 5,24 Mpa, valores que resultan bajos al compararlos con estudios realizados por [16, 17] donde se reportaron

valores de (4 y 5 Mpa) para mezclas de (70:30) TPS/PCL, (31,52 y 5,04 Mpa) para mezclas de (55:45) PLA/TPS. Los bajos valores en las propiedades mecánicas para las películas 1 y 2 fueron ocasionados por un acople inadecuado entre los componentes. Se reporta una inmiscibilidad de la mezcla TPS/PLA/PCL mediante micrografías en las que observaron cristales de PCL que originaron una separación de fases a causa de la poca adhesión de la PCL a la mezcla [6], resultados que coinciden con la evidente inmiscibilidad en la mezcla binaria PLA/PCL que afectó las propiedades del material, ya que la Tg presentada por la PCL (-60°C) y PLA (58°C) no mostraron cambios durante el proceso de producción de las películas, indicando la presencia de cada uno de estos componentes en estado puro en la mezcla. Adicionalmente, se observó en la película alguna variaciones en el espesor indicando la inmiscibilidad existente a causa de los gránulos de almidón y la cantidad de plastificante utilizado [18].

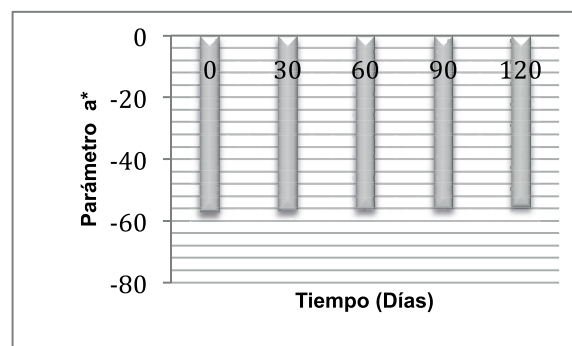
En otros estudios se ha encontrado una similitud en el esfuerzo y la elongación en películas de almidones de yuca, maíz y ñame respecto al tiempo, con un aumento en el esfuerzo y disminución en la elongación en periodos de almacenamiento superiores a 90 días [12, 15], sin embargo, en las películas objeto de estudio la elongación tuvo un comportamiento estable, gracias a la adición de capsaicina que además de conferir un efecto activo a las películas ejerce un efecto plastificante gracias a que se encuentra en una oleoresina [6].

Según la ANOVA, entre las películas 1 y 2 no hubo diferencias significativas, sin embargo, en el día 0 la película 1 obtuvo flexibilidad de 18,0019%, el mayor entre los días de evaluación, comportamiento que se debe a una mayor plastificación aportada por el agua absorbida, lo que generó una caída en el valor de esfuerzo para este mismo periodo. Adicionalmente, las películas de almidón modificado presentaron mayor elongación gracias a la modificación química que permite una mayor movilidad de las cadenas poliméricas y, por tanto, una mayor flexibilidad.

Evaluación del color

Los valores del parámetro a^* entre -57,17 y -55,25 (Figura 3), confirman la coloración verde en el material, debida a la función que cumple en la agricultura para el desarrollo de frutos en clon del plátano hartón, relacionadas con un mayor llenado de los frutos y mayor peso fresco debido a que actúa como filtro dejando pasar sólo el 13,4% de los rayos de radiación

Figura 3. Parámetro a^* respecto al tiempo



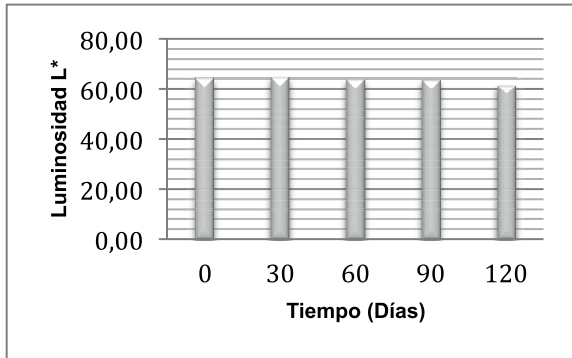
fotosintética activa (RFA), es decir, permiten filtrar las ondas responsables de la elevación de la temperatura dejando pasar las ondas de luz rojas y azules necesarias para la fotomorfogénesis del plátano [19], mostrando un equilibrio en las concentraciones de azúcares durante el desarrollo del fruto [20].

El parámetro b^* con valores entre 5,89 y 7,05, muestra una ligera coloración amarilla posiblemente causada por la adición de la capsaicina, sin embargo, se consideran despreciables porque es un rango demasiado pequeño.

Según la ANOVA realizada para el parámetro a^* , los cambios no son significativos ($\alpha \geq 0,05$), indicando que no hay migración del color hacia la superficie, lo que es benéfico porque la bolsa no perderá la coloración durante el embolsado del plátano y que el proceso de llenado de los frutos será apropiado, sin embargo, no se reportan datos para comprobar la existencia o no de una migración del colorante hacia la superficie, así como tampoco el comportamiento del material durante el envejecimiento en los 120 días y el efecto que puede causar la incorporación de la capsaicina.

El parámetro L^* indica la cantidad de luz que pasa a través de la película y la blancura presente en el material, la cual se vio afectada por la distribución del tamaño del gránulo, el contenido de amilosa, el grado de sustitución durante la hidroxipropilación y la adición de colorante que opaca la blancura original del material [21]. En este estudio, las películas de almidón modificado arrojaron valores de luminosidad entre 61,40 y 64,68 (figura 4) considerándolos bajos, dado que se reportan valores cercanos a 100 demostrando una mayor blancura [22]. En estudios realizados en almidones de yuca modificados por hidrólisis, se reportan valores de luminosidad entre 85 y 87 [23],

Figura 4. Parámetro L* respecto al tiempo



permitiendo comprobar el efecto del colorante en el material obtenido.

La ANOVA no muestra diferencias significativas ($\alpha \geq 0,05$) pero en las figuras 3 y 4 se observa una ligera disminución de las propiedades ópticas por la retrogradación, ya que la superficie lisa inicial va cambiando debido a la reacomodación de las cadenas, lo que probablemente interfiere en la medición de las propiedades ópticas [24].

Evaluación del brillo

Los valores están entre 23,15 y 24,07 GU (cuadro 2) siendo menores en comparación con películas de almidón de maíz, los cuales se encuentran entre 73 y 56 GU [25], presentando una disminución durante el almacenamiento de 5 semanas; sin embargo, es importante resaltar que los parámetros de brillo solo pueden compararse cuando la prueba se realiza bajo las mismas condiciones [8].

No hubo diferencia significativa ($\alpha \geq 0,05$), lo que indica que no hay pérdida de brillo en la película en el tiempo, sin embargo, ocurrió una leve disminución por la retrogradación que genera reorganización molecular dando lugar a una cristalización especialmente de la amilosa, lo que induce a un aumento de la rugosidad en la superficie de la película [26] que influye directa-

Cuadro 2. Valores de brillo durante el tiempo

Parámetro evaluado	Tiempo de envejecimiento				
	Día 0	Día 30	Día 60	Día 90	Día 120
Brillo (GU)	24,07 ± 0,22	24,00 ± 0,10	23,95 ± 0,31	23,51 ± 0,29	23,15 ± 1,30

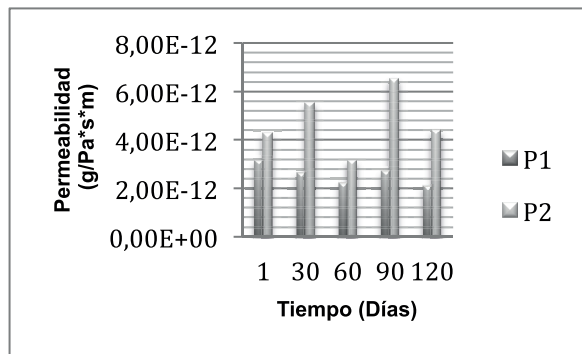
mente en la dispersión de la luz y la pérdida del brillo [25], ya que cuanto mayor sea la rugosidad de la superficie menor será el brillo [27].

Permeabilidad al vapor de agua (PVA)

Las películas 1 mostraron una PVA superior a las películas 2 (figura 5), debido a la mayor presencia de grupos hidroxilo libres que pueden mejorar las interacciones con el agua, permitiendo la transmisión de vapor de agua a través de las películas [28]; mientras que las películas 2 presentan un impedimento estérico a causa de los grupos hidroxipropil que se adhieren durante la modificación, sustituyendo y disminuyendo los grupos hidroxilo capaces de interactuar con moléculas de agua dificultando la transmisión e interacción a través de la película.

Según la ANOVA, el tiempo tiene un efecto significativo ($\alpha < 0,05$) sobre la PVA, evidenciando fluctuaciones provocadas por la búsqueda de un equilibrio termodinámico característico de los materiales elaborados a partir de almidón cuando son sometidos a largos periodos de almacenamiento, puesto que persiste la movilidad entre las cadenas por la adición del glicerol [28]. Al final del periodo, la PVA disminuye, al igual que en almidones de ñame, maíz y yuca [15] debido al aumento de las zonas cristalinas, ya que la permeación se produce a través de las zonas amorfas de la película que se van cristalizando por efectos de agrupación molecular. Además de las condiciones de almacenamiento y cristalización de las zonas amorfas por efectos de retrogradación, existen otros factores que afectan los valores de PVA como son el uso de plastificantes que modifican la organización molecular de la red de almidón y aumentan el volumen libre originando una red menos densa que da lugar a películas más permeables al agua [29]. El carácter hidrófilo de las moléculas

Figura 5. PVA almidón nativo y modificado respecto al tiempo.



de plastificante puede ser la causa del aumento de la permeabilidad: en este caso, se usó glicerol que tiene 3 grupos hidroxilo que le proporcionan gran afinidad por las moléculas de agua, sin embargo, los resultados de PVA obtenidos son menores que otros reportados demostrando que las películas 2 presentan una buena barrera frente al vapor de agua [28, 30, 31].

La PVA se ve afectada por el espesor [28] y, puesto que las películas a base de componentes hidrofílicos como el glicerol y polisacáridos, presentan fenómenos de transporte complejos [30]. PVA de películas hidrofílicas a base de quitosán, ácidos grasos y sorbitol indican que son directamente proporcionales al espesor [30], en tanto que los polímeros sintéticos no exhiben efecto del espesor sobre la PVA, sin embargo, las películas hidrofílicas no presentan un comportamiento ideal, indicando que la película no estaría actuando como una barrera simple, presentándose un transporte disfuncional que podría atribuirse a asociaciones entre las moléculas de agua y los grupos funcionales polares del almidón que provocan hinchamiento y cambios de estructura facilitando la difusión de gases vapores [30].

Permeabilidad al oxígeno

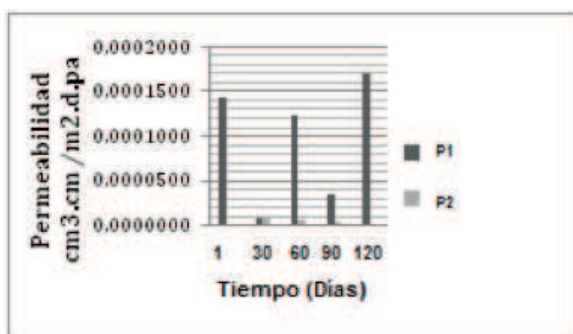
En la Figura 6 se observa que las películas 2 tienen menor permeabilidad al oxígeno que las películas 1, debido a que las propiedades de barrera se ven influenciadas por la cristalización, el volumen y la estructura libre del polímero, la presencia de aditivos, la orientación molecular y el espesor de la película [33]; según el ANOVA realizado para esta prueba, no hubo diferencia significativa ($\alpha \geq 0,05$) respecto al tiempo, dado que la modificación del almidón mantuvo la flexibilidad de las películas, sin embargo; el resultado es bajo a causa posiblemente a la modificación química

que se realizó en el almidón, ya que la introducción de grupos hidroxipropilo causan movimientos estéricos que impiden el correcto posicionamiento de las cadenas de almidón [5]. Por otra parte, el uso de aditivos como el glicerol y afecta la estructura final aparentemente, pues se produce una combinación de mayor densidad de energía cohesiva al crear una red sólida de enlaces de hidrógeno que disminuyen el paso del gas, así como también, se ve afectada la temperatura de transición vítrea, ocasionando un efecto de rigidización a través de una baja en la cedencia a la rotura y un incremento del módulo [33].

Por otra parte, como prueba de la retrogradación que se da de manera más rápida en el almidón nativo, en las películas 1 se pudieron evidenciar cambios en el material especialmente en su textura, pues éste se mostró frágil y quebradizo a medida que aumentaba el tiempo de almacenamiento, adicionalmente los fabricantes Labthink Instruments Co.LTD reportaron fragilidad en las muestras de almidón termoplástico para las condiciones de acondicionamiento en el desecador; por lo tanto, éste material no resistió las condiciones de la prueba (tiempo de vacío y presión de paso del gas), presentando fracturas en las muestras razones por las cuales, no fue posible obtener las 3 replicas necesarias para realizar el ANOVA respectivo.

En estudios realizados por otros autores, reportan valores muy bajos para la permeabilidad al oxígeno $1,30 \times 10^{-16} \pm 0,40$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) en películas de almidón con sorbitol como plastificante a una humedad relativa de 57 %, produciéndose un mayor volumen libre disponible por la difusión de las moléculas de gas dentro del polímero, lo que ocasiona una baja permeabilidad al oxígeno. Además, midieron la temperatura de transición vítrea y determinaron a medida que la Tg decrece, la permeabilidad también lo hace, debido a la cristalización de las moléculas [34], aunque en el material de estudio no se logró determinar la Tg, en estudios previos se determinó que bajo las condiciones para la producción del material existe una separación de fases atribuible a una cristalización residual que se evidencia en los cambios físicos de las probetas [6].

Figura 6. Permeabilidad al Oxígeno almidón nativo vs almidón modificado.



CONCLUSIONES

Las pruebas mecánicas y permeabilidad al vapor de agua permitieron observar que los valores obtenidos para las películas 1 presentaron diferencias significativas respecto al tiempo, posiblemente por el proceso

de retrogradación que ocurre en el almidón. Las pruebas mecánicas indican que el esfuerzo y la elongación son bajos en la película 1, mientras que en película 2 se tienen valores superiores, permitiendo afirmar que la modificación permite retardar el proceso de retrogradación del almidón permitiendo mantener sus propiedades mecánicas durante el tiempo de almacenamiento. El material presentó buenas propiedades de barrera, la permeabilidad al oxígeno no se vio afectada por el tiempo de almacenamiento, mientras la permeabilidad al vapor de agua a pesar de verse afectada por el tiempo de almacenamiento presentó una buena barrera respecto a películas compuestas por otros polisacáridos. Con respecto a las propiedades ópticas, no se evidenciaron cambios significativos durante el tiempo de envejecimiento, pues no se presentó migración del color, como tampoco una pérdida del brillo; sin embargo, la medición de estas propiedades ópticas se ve alterada especialmente por la rugosidad que presenta el material.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a la Universidad de Cauca y al Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural por los recursos suministrados para el desarrollo del proyecto.

REFERENCIAS

- [1] ALLSOP, M., WALTERS, A., SANTILLO, D. y JOHNSTON, P. Contaminación por plásticos en los océanos del mundo [on line]. 2007. Available: <http://www.bio-nica.info/Biblioteca/Allsopp2007Contaminacion.pdf> [citado 22 de junio de 2011].
- [2] MENESES, J., CORRALES, C.M. y VALENCIA, M. Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Revista EIA*, 8, 2007, p. 57-67.
- [3] LUNA, G., VILLADA, H.S. y VELASCO, R. Almidón termoplástico de yuca reforzado con fibra de fique: preliminares. *Revista Dyna*, 76(159), 2009, p. 145-151.
- [4] ACOSTA, H., VILLADA, H.S. y PRIETO, P. Envejecimiento de almidones termoplásticos agrios de yuca y nativos de papa por microscopía de fuerza atómica. *Información Tecnológica*, 17, 2006, p. 71-78.
- [5] PERERA, C. and HOOVER, R. Influence of hydroxypropylation on retrogradation properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches. *Food Chemistry*, 64(3), 1999, p. 361-375.
- [6] BERNAL, Z. y CASTILLO, N. Elaboración y evaluación de propiedades físico-mecánicas de películas biodegradables por extrusión soplado de pellets activos, ácido poliláctico y policaprolactona [Tesis Ingeniería Agroindustrial]. Popayán (Colombia): Universidad del Cauca, Facultad de Ciencias Agropecuarias, 2012.
- [7] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D882: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Pennsylvania (USA): 2010, 12 p.
- [8] ----- . ASTM D2457: Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics. Pennsylvania (USA): 2008, 6 p.
- [9] ----- . ASTM E96: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. Pennsylvania (USA): 2005, 12 p.
- [10] ----- . ASTM D1434-82: Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting. Pennsylvania (USA): 2009. 13 p.
- [11] MALI, S., SAKANAKA, L.S., YAMASHITA, F. and GROSSMANN, M.V. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, 60(3), 2005, p. 283-289.
- [12] MINA, J., VALADEZ, A., HERRERA-FRANCO, P. y TOLEDANO, T. Influencia del tiempo de almacenamiento en las propiedades estructurales de un almidón termoplástico de yuca (TPS). *Ingeniería y Competitividad*, 11(2), 2009, p. 95-106.
- [13] VORWERG, W., DIJKSTERHUIS, J., BORGHUIS, J., RADOSTA, S. and KRÖGER, A. Film Properties of Hydroxypropyl Starch. *Starch/Stärke*, 56(7), 2004, p. 297-306.
- [14] LAOHAKUNJIT, N. and NOOMHORM, T. Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. *Starch/Stärke*, 56, 2004, p. 348-356.
- [15] MALI, S., GROSSMANN, M.V., GARCÍA, M., MARTINO, M. and ZARITZKY, N. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*, 75(4), 2006, p. 453-460.
- [16] MYLLYMÄKI, O., MYLLARINEN, P., FORSELL, P., SUORTTI, T., LAHTEENKORVA, K., AHVENAINEN, R. and POUTANEN, K. Mechanical and Permeability Properties of Biodegradable Extruded Starch/

- polycaprolactone Films. *Packaging Technology and Science*, 11(6), 1998, p. 265-274.
- [17] ACIOLI-MOURA, R. and SUN, X.S. Thermal degradation and physical aging of poly (lactic acid) and its blends with starch. *Polymer Engineering & Science*, 48(4), 2008, p. 829–836.
- [18] SARAZIN, P., LI, G., ORTS, W. and FAVIS, B. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer*, 49(2), 2008, pp. 599-609.
- [19] CAYON, D., MORALES, H. y GIRALDO, G. Efectos del color de las bolsas de polietileno sobre el desarrollo de los frutos y la concentración de carbohidratos en el clon del plátano Dominico Hartón (*Musa AAB Simonds*). *Revista de la Facultad de Química Farmacéutica*, 10, 2003, p. 9-17.
- [20] VARGAS, A., VALLE, H. y GONZALEZ, M. Efecto del color y de la densidad del polietileno de fundas para cubrir el racimo sobre dimensiones, presentación y calidad poscosecha de frutos de banano y plátano. *Agronomía Costarricense*, 34(2), 2010, p. 269-285.
- [21] SINGH, J., KAUR, L. and MCCARTHY, O.J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food. A review. *Food Hydrocolloids*, 21(1), 2007, p.1-22.
- [22] GARCÍA, Y., ZAMUDIO, P., BELLO, P., ROMERO, C. y SOLORZA, J. Oxidación del almidón nativo de plátano para su uso potencial en la fabricación de materiales de empaque biodegradables: caracterización física, química, térmica y morfológica. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 12(3), 2007, p. 837-844.
- [23] JOAQUI, D. Estudio de las propiedades ópticas y permeabilidad de vapor de agua en biofilms producidos a partir de almidón termoplástico de yuca (TPS), ácido poliláctico (PLA) y ϵ -policaprolactona (PCL) obtenidos por extrusión de tornillo simple [Tesis Ingeniero Agroindustrial]. Popayán (Colombia): Universidad del Cauca, Facultad de Ciencias Agropecuarias, 2012, p. 44-45
- [24] MENDOZA, F., DEJMEK, P. and AGUILERA, J. Calibrated color measurements of agricultural foods using image analysis. *Postharvest Biology and Technology*, 41(3), 2006, p. 285-295.
- [25] JÍMENEZ, 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), 2012, p. 302-310.
- [26] VAN SOEST, J. and VLEGENTHART, J. Crystallinity in starch plastics consequences for material properties. *Trends in Biotechnology*, 15(6), 1997, p. 208-213.
- [27] VILLALOBOS, R., CHANONA, J., HERNÁNDEZ, P., GUTIÉRREZ, G. and CHIRALT, A. Gloss and transparency of hydroxypropyl methylcellulose films containing surfactants as affected by their microstructure. *Food hydrocolloids*, 19(1), 2005, p. 53-61.
- [28] MALI, S., GROSSMANN, M.V., GARCÍA, M., MARTINO, M. and ZARITZKY, N. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymer*, 56(2), 2004, p.129–135.
- [29] AL-HASSAN, A. and NORZIAH, M. Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. *Food Hydrocolloids*, 26, 2012, p. 108-117.
- [30] BERTUZZI, M.A., CASTRO, E.F., ARMADA, M. and GOTTIFREDI, J.C. Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*, 80(3), 2007, p. 972–978.
- [31] GENNADIOS, A., BRANDENBURG, A., PARK, J., WELLER, C. and TESTING, R. Water vapor permeability of wheat gluten and soy protein isolate films. *Industrial Crops and Products*, 2(3), 1994, p. 189-195.
- [32] TREJO, V., ARAGÓN, N. y MIRANDA, P. Estimación de la permeabilidad al vapor de agua en películas a base de quitosán. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 45(001), 2001, p. 1-5.
- [33] AGUILERA, C. Determinación de la permeabilidad de aromas a través de films plásticos utilizados para envases de alimentos [Tesis Ingeniería de Alimentos]. Santiago de Chile (Chile): Universidad de Chile, Programa Ingeniería en alimentos, 2007.
- [34] GAUDIN, S., LOURDIN, D., FORSELL, P.M. and COLONNA, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch–sorbitol films. *Carbohydrate polymers*, 43, 2000, p. 33-37.