

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS TIPO INJERTO A
PARTIR DE ALMIDÓN Y METIL-POLIETILENGLICOL (Alm-g-mPEG) CON
POTENCIAL APLICACIÓN EN LA FORMACIÓN DE PELÍCULAS
BIODEGRADABLES**

ANGELA MARÍA MÉNDEZ RODRÍGUEZ

LAURA NATALIA MARTÍNEZ PARDO

**UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA
ESCUELA DE CIENCIAS BÁSICAS, TECNOLOGÍA E INGENIERÍA
CIENCIAS BÁSICAS
BOGOTÁ D.C.**

2020

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS TIPO INJERTO A
PARTIR DE ALMIDÓN Y METIL-POLIETILENGLICOL (Alm-g-mPEG) CON
POTENCIAL APLICACIÓN EN LA FORMACIÓN DE PELÍCULAS
BIODEGRADABLES**

**ANGELA MARÍA MÉNDEZ RODRÍGUEZ
LAURA NATALIA MARTÍNEZ PARDO**

Trabajo de grado como requisito parcial para optar el título de Químico

**Directora del trabajo de grado
Ph.D. PAULA ANDREA MÉNDEZ**

**UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA
ESCUELA DE CIENCIAS BÁSICAS, TECNOLOGÍA E INGENIERÍA
CEAD JOSÉ ACEVEDO Y GÓMEZ
PROGRAMA DE QUÍMICA
BOGOTÁ D. C.**

2020

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS TIPO INJERTO A
PARTIR DE ALMIDÓN Y METIL-POLIETILENGLICOL (Alm-g-mPEG) CON
POTENCIAL APLICACIÓN EN LA FORMACIÓN DE PELÍCULAS
BIODEGRADABLES**

**ANGELA MARÍA MÉNDEZ RODRÍGUEZ
LAURA NATALIA MARTÍNEZ PARDO**

“Prohibida la reproducción sin la autorización expresa del autor(a)”

**UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA
ESCUELA DE CIENCIAS BÁSICAS, TECNOLOGÍA E INGENIERÍA
BOGOTÁ D.C**

2020

Dedicatoria

Dedicamos este gran logro al creador del universo, por bendecirnos y ser nuestra guía a lo largo de nuestra existencia, que con su infinito amor y bondad nos encaminó para alcanzar nuestros anhelos, la fe en Dios es la energía que lo mueve todo y ha sido esta energía la que nos ha permitido haber llegado a este momento tan importante de nuestra formación profesional, es por ello que nos quedamos cortas de palabras agradeciendo a nuestro Dios supremo por animarnos a continuar sin desfallecer, por brindarnos unas familias tan preciadas que nos acompañaron a lo largo de éste camino.

También, lo dedicamos a nuestros amados esposos por su sacrificio, esfuerzo, confianza, amor, por creer en nuestra capacidad y por brindarnos el tiempo necesario para realizarnos profesionalmente. Por último, a nuestros padres porque siempre estuvieron a nuestro lado brindándonos su apoyo y consejos para ser de nosotras mejores personas.

Agradecimientos

Nuestro principal agradecimiento a la directora Paula Andrea Méndez; quien nos sirvió como base aportando todo su conocimiento para la elaboración de este proyecto, su acompañamiento fue fundamental, nos sentimos muy orgullosas de que haya sido quien nos guio en la realización de todo lo que aquí contiene, como estudiantes nos llevamos muchos aprendizajes que nos servirán para aplicar en nuestra vida profesional.

Agradecemos a la UNAD; que en su modalidad de estudio nos permitió cursar y culminar esta carrera, así mismo agradecemos la financiación de éste proyecto, al personal de laboratorio de la cede José Celestino Mutis; quienes siempre tuvieron muy buena disposición para realizar todos los ensayos requeridos, a todos nuestros maestros; por su ayuda y apoyo incondicional, a nuestros compañeros; quienes sin esperar nada a cambio compartieron sus conocimiento, alegrías y tristezas y a todas aquellas personas que durante estos años estuvieron a nuestro lado apoyándonos y permitieron que este sueño se hiciera realidad.

RESUMEN

La conservación de frutas climatéricas durante el proceso de manipulación, transporte y almacenamiento ha sido de atención en los últimos años debido a que tienen una vida de post-cosecha corta. El proceso de respiración, producción de etileno y la exposición a la humedad aceleran su maduración; lo cual altera las propiedades de la fruta como el sabor, la textura, el olor y sus propiedades nutricionales. Esto ha limitado su exportación y genera pérdidas económicas en los productores y empresas exportadoras. Varias técnicas han sido utilizadas para conservar sus propiedades y aumentar la vida de post-cosecha, algunas como el uso de atmósferas controladas (temperatura, %O₂, %CO₂) y tratamiento con el 1-MCP (1-metilciclopropeno). Sin embargo, estos métodos a menudo generan daños por frío, translucidez, acumulación de pigmentos y pérdida de sabor, y algunos son costosos. Por lo anterior, en el presente trabajo se desarrolló la modificación química del almidón extraído de dos fuentes naturales con metil-polietilenglicol (mPEG) en diferentes relaciones en peso para su potencial aplicación como recubrimientos.

El almidón (Alm) fue extraído a través del método húmedo de la pulpa de dos fuentes naturales: plátano de la especie *Musa paradisiaca* y yuca de la especie *Manihot esculenta*, una vez obtenido se realizó una caracterización química a través del análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR); para identificar las bandas características del almidón, las cuales se evidenciaron en los presentes espectros. Se determinó el contenido de amilosa y amilopectina por el método de yodo; encontrándose que el almidón de plátano (AlmP) presentó mayor contenido de amilosa; a su vez se calculó el peso molecular del almidón encontrándose que el almidón de yuca (AlmY) es mayor al de plátano. Para establecer cambios térmicos del almidón obtenido, se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) y por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Una vez caracterizado el almidón, se procedió a realizar la modificación química con mPEG₁₅₄₀ y anhídrido maleico (Am) y se obtuvo el Am-mPEG₁₅₄₀, compuesto con el cual se modificó cada almidón en diferente relación en peso. Los copolímeros tipo injerto de Alm:Am-mPEG₁₅₄₀ se caracterizaron por FTIR, TGA y DSC; donde se evidenciaron bandas de éster para verificar la modificación del almidón, cambios en la temperatura de descomposición de los almidones, y eventos térmicos como la

temperatura de transición vítrea (T_g) y una temperatura cercana a los 110°C que se debe al proceso de gelatinización; respectivamente.

Las películas se formaron por casting en presencia y ausencia de glicerol utilizando el polímero y glicerol (Gly) como estabilizante; y utilizando cada copolímero. Posteriormente, se seleccionaron algunas muestras para llevar a cabo la caracterización por DSC, solubilidad y la aplicación como recubrimiento en fresa, una fruta climatérica.

ABSTRACT

The conservation of climacteric fruits during the handling, transport and storage process has been of attention in recent years due to their short post-harvest life. The process of respiration, production of ethylene and exposure to humidity accelerate its maturation; which alters the properties of the fruit such as taste, texture, smell and its nutritional properties. This has limited their export and generates economic losses for producers and exporting companies. Several techniques have been used to preserve its properties and increase post-harvest life, some such as the use of controlled atmospheres (temperature, %O₂, %CO₂) and treatment with 1-MCP (1-methylcyclopropene). However, these methods often cause cold damage, translucency, pigment build-up, and loss of flavor, and some are expensive. Therefore, the present work developed the chemical modification of starch with methyl-polyethylene glycol (mPEG) in different weight ratios.

The starch (Alm) was extracted through the wet method from the pulp of two natural sources: banana of the *Musa paradisiaca* species and yucca of the *Manihot esculenta* species; then, a chemical characterization was carried out through infrared spectroscopy analysis (FTIR), to identify the characteristic bands of starch, which were evidenced in the present spectra. The contents of amylose and amylopectin were determined by the iodine method; finding that banana starch (AlmP) presented higher amylose content; in turn, the molecular weight of the starch was calculated, finding that cassava starch (AlmY) is higher than banana starch. To establish thermal changes of the starch obtained, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were performed. Once the starch was characterized, the chemical modification was carried out with mPEG₁₅₄₀ and maleic anhydride (Am) and the Am-mPEG₁₅₄₀ was obtained, a compound with which each starch was modified in a different weight ratio. The Alm: Am-mPEG₁₅₄₀ graft copolymers were characterized by FTIR, TGA and DSC; where ester bands were evidenced to verify the modification of starch, changes in the decomposition temperature of starches were evidenced, and thermal events such as the glass transition temperature (T_g) and a temperature close to 110 ° C that is due to the process of gelatinization were characterized; respectively.

The films were formed by casting in the presence and absence of glycerol using the polymer and glycerol (Gly) as a stabilizer; and using each copolymer. Subsequently, some samples were selected to carry out the characterization by DSC, solubility and the application as a coating in strawberry, a climacteric fruit.

Abreviaturas

| | |
|-------------------------|---|
| ADN..... | Acido desoxirribonucleico |
| AlmP..... | Almidón de plátano |
| AlmY..... | Almidón de yuca |
| Am..... | Anhídrido maleico |
| Am-mPEG..... | Anhídrido maleico-metil-Polietilenglicol |
| -CH ₂ | Grupo metileno |
| -C=C-CO-O-.... | Ester conjugado |
| -COOH..... | Grupo carboxilo |
| C-H..... | Enlace covalente carbono-hidrógeno |
| C=O..... | Grupo carbonilo |
| C-O-C..... | Enlace de grupo éter |
| cm..... | Centímetro |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| DSC..... | Calorimetría diferencial de barrido |
| FTIR..... | Análisis infrarrojo con transformada de Fourier |
| g..... | Gramo |
| HCl..... | Ácido clorhídrico |
| I ₂ /KI..... | Solución de yodo |
| KBr..... | Bromuro de potasio |
| Kg..... | Kilogramo |
| M..... | Molar |
| Meq..... | Miliequivalentes de acidez |
| mg..... | Miligramo |
| mL..... | Mililitro |
| mPEG..... | metil-polietilenglicol |
| η..... | Viscosidad intrínseca |
| NaOH..... | Hidróxido de sodio |

nm.....Nanómetro
–OH.....Grupo hidroxilo
p/v.....Porcentaje peso a volumen
PLA.....Poliácido láctico
PVA.....Permeabilidad al vapor de agua
Tg.....Transición vítrea
TGA.....Análisis termogravimétrico
 μLMicrolitro
v/v.....Porcentaje volumen a volumen
Vb.....Volumen de *NaOH* gastados en el blanco
Vs.....Volumen de *NaOH* gastados en la muestra

CONTENIDO

Pág.

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUCCIÓN | 19 |
| 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | 21 |
| 3. JUSTIFICACIÓN..... | 23 |
| 4. OBJETIVOS..... | 25 |
| 4.1 General..... | 25 |
| 4.2 Específicos | 25 |
| 5. MARCO CONCEPTUAL Y TEÓRICO | 26 |
| 5.1 Definición de los polímeros y su importancia | 26 |
| 5.1.1 Copolímeros en bloque: | 29 |
| 5.1.2 Copolímeros tipo injerto: | 29 |
| 5.1.3 Copolímeros al azar:..... | 29 |
| 5.1.4 Polimerización por adición: | 29 |
| 5.1.5 Ventajas..... | 34 |
| 5.1.6 Desventajas..... | 34 |
| 5.2 Métodos de extracción del almidón..... | 34 |
| 5.2.1 Método seco..... | 34 |
| 5.2.2 Método húmedo..... | 35 |
| 5.3 Técnicas para caracterizar el almidón..... | 35 |
| 5.3.1 Análisis Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) | 35 |
| 5.3.2 Análisis térmico..... | 35 |
| 5.3.3 Peso molecular..... | 36 |
| 5.4 Modificaciones químicas del almidón | 36 |
| 5.4.1 Modificación química del almidón en el carbono 6 | 36 |
| 5.4.2 Oxidación química..... | 37 |
| 5.4.3 Ozonización | 37 |
| 5.4.4 Activación mecánica..... | 37 |
| 5.4.5 Inhibición térmica..... | 38 |
| 5.4.6 Modificación enzimática | 38 |

| | | |
|------------|---|----|
| 5.4.7 | Modificación genética/biotecnológica..... | 38 |
| 5.5 | Películas y recubrimientos | 40 |
| 5.5.1. | Propiedades | 40 |
| 5.5.2. | Materiales y técnicas para obtener películas y recubrimientos | 42 |
| 5.5.2.1. | Materiales | 42 |
| 5.5.2.2. | Técnicas..... | 48 |
| 5.5.3. | Caracterización de películas y recubrimientos..... | 50 |
| 5.5.4. | Métodos de aplicación de los recubrimientos | 51 |
| 5.5.5. | Efectos de los recubrimientos en los productos aplicados | 52 |
| 6. | METODOLOGÍA | 57 |
| Etapa I. | Extracción y caracterización del almidón de dos fuentes naturales (plátano y yuca) | 57 |
| 6.1 | Preparación de la materia prima | 57 |
| 6.2 | Extracción de almidón de plátano (AlmP) y yuca (AlmY) | 57 |
| 6.3 | Caracterización del almidón | 58 |
| Etapa II. | Preparación y caracterización de copolímeros tipo injerto de almidón con poli (etilenglicol) metil éter (Am-mPEG ₁₅₄₀) | 60 |
| 6.4 | Modificación del mPEG ₁₅₄₀ con Am | 60 |
| 6.5 | Modificación del almidón (AlmP y AlmY) con Am-mPEG ₁₅₄₀ | 62 |
| 6.6 | Caracterización | 63 |
| Etapa III. | Preparación y formación de películas a partir del copolímero tipo injerto de AlmP:Am-mPEG ₁₅₄₀ y AlmY:Am-mPEG ₁₅₄₀ | 64 |
| 6.7 | Preparación y formación de películas | 64 |
| 6.8 | Caracterización | 66 |
| Etapa IV. | Aplicación de las películas en una fruta climatérica | 66 |
| 7. | RESULTADOS Y ANÁLISIS..... | 68 |
| 7.1 | Extracción y caracterización del almidón de plátano (AlmP) y yuca (AlmY) | 68 |
| 7.1.1 | Análisis infrarrojo..... | 69 |
| 7.1.2. | Contenido de amilosa y amilopectina | 70 |
| 7.1.3. | Peso molecular | 75 |

| | |
|--|-----|
| 7.1.4. Análisis térmicos DSC y TGA | 76 |
| 7.2 Modificación del almidón de plátano (AlmP) y yuca (AlmY) con Am- mPEG ₁₅₄₀ y su caracterización..... | 79 |
| 7.2.1 Análisis infrarrojo..... | 79 |
| 7.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA) | 84 |
| 7.2.3 Análisis térmico por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)..... | 88 |
| 7.3 Obtención y caracterización de películas a partir de copolímeros tipo injerto de AlmY:Am-mPEG y AlmP: Am-Mpeg | 90 |
| 7.3.1 Análisis térmico por DSC | 96 |
| 7.3.2 Solubilidad en agua | 99 |
| 7.4 Aplicación de los copolímeros tipo injerto de AlmY:Am- mPEG y AlmY: Am-mPEG en la conservación de una fruta climatérica..... | 101 |
| 8. CONCLUSIONES | 104 |
| 9. PERSPECTIVAS | 106 |
| 10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 107 |
| 11. ANEXOS..... | 121 |
| 11.1 Espectros infrarrojos individuales AlmY y Almy:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:1, 1:2, 1:3... | 121 |
| 11.2 Comparación de los espectros infrarrojos del almidón de plátano (AlmP) sin modificar y modificado con Am-mPEG ₁₅₄₀ | 123 |

Lista de tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla 1. Modificaciones del almidón y efecto en sus propiedades | 38 |
| Tabla 2. Formulación de recubrimientos comestibles a base de almidón, condiciones de almacenamiento y modo de aplicación en frutas específica | 54 |
| Tabla 3. Diseño factorial multinivel ajustado para la obtención y caracterización de las películas de Alm: Am-mPEG ₁₅₄₀ | 64 |
| Tabla 4. Contenido de amilosa y amilopectina en el almidón de plátano y de yuca. | 74 |
| Tabla 5. Resultados de viscosidad intrínseca y peso molecular del almidón de plátano y yuca obtenidos..... | 75 |
| Tabla 6. Temperaturas de descomposición y pérdidas en peso para el almidón de plátano (AlmP) y yuca (AlmY)..... | 77 |
| Tabla 7. Rendimiento en masa del almidón modificado con Am-mPEG ₁₅₄₀ en diferente relación en peso. | 81 |
| Tabla 8. Porcentaje en peso obtenido por TGA para el segmento Am-mPEG ₁₅₄₀ | 87 |
| Tabla 9. Foto de las películas obtenidas a diferente relación en peso y porcentaje de película. | 91 |
| Tabla 10. Solubilidad en agua. | 100 |

Lista de Figuras

| | |
|--|-----|
| Figura 1. Estructura química de la pectina. | 26 |
| Figura 2. Estructura química del quitosano. | 27 |
| Figura 3. Estructura esquemática de polímeros lineales, ramificados y entrecruzados. ... | 28 |
| Figura 4. Tipos de copolímeros. | 28 |
| Figura 5. Polimerización por adición. | 29 |
| Figura 6. Polimerización por condensación. | 30 |
| Figura 7. Ácido glucurónico y glucosamina. | 30 |
| Figura 8. Tallo de una planta, constituido por cadenas lineales de celulosa. | 31 |
| Figura 9. Segmentos de una molécula de amilosa. | 32 |
| Figura 10. Estructura de una molécula de amilopectina. | 33 |
| Figura 11. Síntesis de la carboximetilación del almidón. | 37 |
| Figura 12. Secado del almidón de yuca y plátano extraído. | 58 |
| Figura 13. Esquema de reacción entre el anhídrido maleico (Am) y el poli(etilenglicol) metil éter (mPEG ₁₅₄₀). | 61 |
| Figura 14. Esquema del almidón modificado con Am-mPEG ₁₅₄₀ | 63 |
| Figura 15. Secado de las películas en estufa de recirculación de aire. | 66 |
| Figura 16 a) Rendimiento de almidón plátano (AlmP) y b) Rendimiento de almidón yuca (AlmY). | 69 |
| Figura 17. Películas antes y después de ser sumergidas en agua durante 4 horas. | 101 |
| Figura 18. Apariencia de la fresa día 0 y día 4. Fuente: autoría propia. La primera línea de izquierda a derecha tiene el triplicado de Alm, la segunda línea del copolímero en relación 1:3, y la tercera línea el copolímero en presencia de glicerol. | 103 |

Lista de Gráficas

| | |
|---|----|
| Gráfica 1. Espectro infrarrojo del almidón de plátano (AlmP) y yuca (AlmY). | 70 |
| Gráfica 2. Curvas de absorción del estándar de amilosa y amilopectina Ilustración del complejo con yodo. | 71 |
| Gráfica 3. Curvas de calibración del estándar de a) amilosa, b) amilopectina y c) amilosa/amilopectina. | 73 |
| Gráfica 4. Análisis termogravimétrico del almidón de plátano (AlmP) y yuca (AlmY). .. | 77 |
| Gráfica 5. Análisis DSC del almidón de plátano (AlmP) y yuca (AlmY) a) termograma completo de las dos muestras de almidón y b) ampliación dl termograma entre 25 – 100°C. | 78 |
| Gráfica 6. Espectros infrarrojo superpuestos de: anhídrido maleico (Am), polietilenglicol metil éter (mPEG1540) y del polímero después de modificar (Am- mPEG1540)..... | 80 |
| Gráfica 7. Comparación de los espectros infrarrojos del almidón de yuca (AlmY) sin modificar y modificado en diferente relación peso a peso con Am-mPEG1540: a) espectros completos, b) ampliación de la región de grupo de carbonilo de éster, c) ampliación de la región de grupo de carbonilo éster, c) ampliación de la región del enlace C-H..... | 83 |
| Gráfica 8. Comparación de los espectros infrarrojos del almidón de plátano (AlmP) sin modificar y modificado en diferente relación peso a peso con Am-mPEG ₁₅₄₀ : a) espectros completos, b) ampliación de la región de grupo de carbonilo de éster, c) ampliación de la región del enlace C-H. | 84 |
| Gráfica 9. Termogramas del almidón de yuca sin modificar y modificado con Am-mPEG1540 en diferente relación en peso..... | 86 |
| Gráfica 10. Termogramas del almidón de plátano sin modificar y modificado con Am-mPEG ₁₅₄₀ en diferente relación en peso. | 87 |
| Gráfica 11. Análisis DSC del polímero AlmP:Am-mPEG ₁₅₄₀ con relación en peso 1:3. .. | 89 |
| Gráfica 12. Análisis DSC del polímero AlmY:Am-mPEG ₁₅₄₀ con relación en peso 1:3. .. | 90 |
| Gráfica 13. Análisis térmico por DSC de las películas obtenidas con 1% de AlmY:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:1 con y sin glicerol (Gly): Termogramas sin barrido térmico. | 97 |
| Gráfica 14. Análisis térmico por DSC de las películas obtenidas con 2% de AlmY:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:3 con y sin glicerol (Gly): Termogramas sin barrido térmico. | 98 |

| | |
|--|-----|
| Gráfica 15. Análisis térmico por DSC de las películas obtenidas con 1% de AlmP:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:1 con y sin glicerol (Gly): Termogramas sin barrido térmico. | 98 |
| Gráfica 16. Análisis térmico por DSC de las películas obtenidas con 2% de AlmP:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:3 con y sin glicerol (Gly): Termogramas sin barrido térmico. | 99 |
| Gráfica 17. Porcentaje de pérdida de peso de fresas almacenadas a 6°C durante 4 días con los recubrimientos aplicados. Gly: glicerol. AlmY: almidón de yuca, AlmP: almidón de plátano. | 102 |
| Gráfica 18. FTIR Relación 1:1 AlmY: Am-mPEG ₁₅₄₀ | 121 |
| Gráfica 19. FTIR Relación 1:2 AlmY: Am-mPEG ₁₅₄₀ | 121 |
| Gráfica 20. FTIR Relación 1:3 AlmY: Am-mPEG ₁₅₄₀ | 122 |
| Gráfica 21. FTIR Relación 1:1 AlmP:Am-mPEG ₁₅₄₀ | 123 |
| Gráfica 22. FTIR Relación 1:2 AlmP: Am-mPEG ₁₅₄₀ | 123 |
| Gráfica 23. FTIR Relación 1:3 AlmP: Am-mPEG ₁₅₄₀ | 124 |

1. INTRODUCCIÓN

Las frutas climatéricas tienen una vida de post-cosecha corta debido a su proceso natural de respiración en el cual se produce etileno, y la exposición a la humedad hace que se acelere la maduración, de esta manera se alteran las propiedades de las frutas (sabor, textura, organolépticas y nutricionales), es por ello que han sido utilizadas varias técnicas que buscan conservar sus propiedades y aumentar la vida de post-cosecha, algunas como el uso de atmósferas controladas (temperatura, %O₂, %CO₂) y tratamiento con el 1-MCP (1-metilciclopropeno). Sin embargo, estos métodos no son muy eficaces ya que presentan daños por frío, translucidez, acumulación de pigmentos y pérdidas de sabor, además algunos métodos son muy costosos, por ello se han estudiado otras alternativas como el desarrollo de empaques plásticos, películas comestibles y películas de recubrimiento; las cuales se obtienen por mezclas físicas de polisacáridos e incorporación de agentes antimicrobianos como aceites esenciales (AE). Sin embargo, estas películas presentan limitantes como baja permeabilidad al agua y al oxígeno, poca resistencia térmica y mecánica, las películas de almidón proporcionan una barrera que inhibe el transporte de oxígeno, pero este polímero cuando se usa de manera individual presenta deficiencias mecánicas, lo cual se refleja en un bajo porcentaje de elongación y de fuerza de tensión, lo que hace necesario añadir plastificantes que ayuden a mejorar estas propiedades importantes en los recubrimientos (Hernández-Medina et al., 2008). Es por ello, que en la presente propuesta se modificó químicamente el almidón con mPEG para preparar recubrimientos más flexibles y se evalúan sus propiedades fisicoquímicas en comparación con los materiales preparados por mezclas físicas. El PEG es un plastificante no volátil con unidades repetitivas de grupos -CH₂-CH₂O- que proveen propiedades de maleabilidad y cambios conformacionales de las cadenas del almidón que mejoran las propiedades mecánicas como el módulo de elasticidad, la tracción, entre otras (Kim et al., 2009). Además, se extrajo el almidón de una fuente natural y de alta producción agrícola de nuestro país, el plátano y la yuca. Según cifras de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), al 2018 Colombia era el cuarto país proveedor de plátano a nivel mundial; y es uno de los países de Suramérica con fábricas modernas para la extracción de almidón a partir de yuca, un proceso que le brinda valor agregado a la yuca; al 2005, este tubérculo tenía una producción de 2,1 millones de tn/año.

Teniendo en cuenta la abundancia de estos productos, sus propiedades biodegradables y el avance en los estudios de este. Los resultados de este proyecto de investigación complementan otros estudios, a través de la descripción de procesos de extracción de almidón, modificación química, caracterización térmica y potencial uso como película o recubrimiento para prolongar el tiempo de vida útil de frutas climatéricas.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Colombia y otros países tropicales producen varias frutas consideradas exóticas, como la uchuva, el aguacate Hass, la gulupa, la piña, entre otras. Sin embargo, existen limitantes para su exportación debido a que son frutas climatéricas y la vida de post-cosecha es corta, lo cual implica que se deterioran con el tiempo durante el proceso de manipulación, transporte y almacenamiento. Lo anterior, causa la pérdida de sus propiedades nutricionales y organolépticas, lo cual no es atractivo para el consumidor final. Se ha encontrado que las principales causas del rápido deterioro es el proceso de respiración que tiene la fruta, en el cual se produce etileno de forma natural; la permeabilidad a la humedad y al oxígeno; factores que contribuyen al proceso de maduración (Soradech et al., 2017). Es por ello, que el control de estas variables permitiría modular el proceso de maduración durante los procesos de exportación. Para ello, se están desarrollando investigaciones basadas en polisacáridos, materiales de interés por sus propiedades biodegradables y biocompatibles, y que han permitido obtener avances en la preparación de empaques comestibles, películas y recubrimientos, que podrían generar aislamiento a la humedad y el oxígeno, controlando el proceso de respiración y maduración (Thakur et al., 2019). Sin embargo, estos materiales amigables con el ambiente y provenientes de fuentes naturales renovables, no proveen una adecuada permeabilidad a la humedad y al oxígeno, no tienen propiedades mecánicas que favorezcan su uso como los empaques utilizados actualmente, y la mayoría no tienen actividad antimicrobiana (Dang & Yoksan, 2016). Estas limitantes, siguen siendo objeto de estudio por la comunidad científica, dado que se requieren materiales con diferentes características que se ajusten a las necesidades del mercado, y que permitan conservar las frutas exóticas durante el proceso de almacenamiento (Dang & Yoksan, 2016)

Dentro de los materiales más utilizados se encuentra el almidón y el quitosano; ambos son abundantes en la naturaleza y de bajo costo (Dang & Yoksan, 2016; Noorbakhsh-Soltani, Zerafat, & Sabbaghi, 2018; Ren, Yan, Zhou, Tong, & Su, 2017; Santacruz, Rivadeneira, & Castro, 2015; Tuhin et al., 2012; Valencia-Sullca, Vargas, Atarés, & Chiralt, 2018; Zhao, Teixeira, Gänzle, & Saldaña, 2018). El almidón permite obtener películas traslúcidas, incoloras e inodoras, tiene propiedades de gelificación y es soluble en agua. Sin embargo, sus propiedades térmicas, mecánicas y de permeabilidad no son buenas para su uso en

recubrimientos (Ren et al., 2017). Por ello, el estudio de modificaciones químicas como la introducción de grupos funcionales mediante reacciones de derivatización (eterificación, esterificación, entrecruzamiento) y de descomposición (hidrólisis ácida, enzimática y oxidación) son de importancia ya que esto permite mejorar y modular las propiedades fisicoquímicas de los polisacáridos anteriormente mencionadas (Azarakhsh, Osman, & Mohd, 2014; Yousuf, Qadri, & Srivastava, 2018).

Por lo anterior, la pregunta de investigación está enfocada a entender: ¿si la modificación química del almidón con metil-polietilenglicol (mPEG), un poliéter lineal anfifílico permite formar películas homogéneas de almidón, mejorando las propiedades térmicas del material y de barrera?

3. JUSTIFICACIÓN

El desarrollo de películas y recubrimientos basados en nuevos materiales biodegradables son una alternativa para la conservación de alimentos perecederos como frutas y verduras; una de las apuestas de la biotecnología. El envasado o empaque de los alimentos es muy importante en la industria ya que cumple funciones específicas como la conservación de los productos y el incremento de su vida útil, protegiéndolos frente a daños mecánicos y alteraciones físicas como deshidratación, químicas como oxidaciones, microbiológicas como hongos y bacterias, fisiológicas como daño por frío y las que se deben a la atmósfera, como permeabilidad a gases y vapor de agua (Souza et al., 2012). La conservación de las frutas climatéricas durante el proceso de manipulación, transporte y almacenamiento; es de importancia para los productores, comercializadores y el consumidor final. A nivel comercial esto disminuiría la pérdida económica y favorece los procesos de distribución y exportación de productos como las frutas exóticas. A nivel del consumidor final, la conservación de las frutas permite un atractivo nutricional y de sabores, incentivando su consumo (Villada et al., 2007).

Actualmente, se investigan propuestas basadas en el desarrollo de empaques biodegradables, comestibles y protectores para la conservación de los alimentos y del ambiente en general. Los polisacáridos, son materiales de interés por sus propiedades biodegradables y biocompatibles, son amigables con el ambiente, y provienen de fuentes naturales renovables como almidón, celulosa, quitosano, gomas, alginatos. Estos, han permitido obtener avances en la preparación de empaques comestibles, películas y recubrimientos, que podrían generar aislamiento a la humedad y el oxígeno, controlando el proceso de respiración y maduración, lo cual está directamente relacionado con el deterioro de la vida útil de las frutas en post-cosecha. Uno de los polímeros más estudiados es el almidón, que por primera vez se introdujo en películas sintéticas de polietileno con el fin de favorecer la biodegradación de estos materiales. Recientemente, se han fabricado películas a base de almidón, donde se utiliza con plastificantes o en mezcla con otros polímeros, como, por ejemplo, la pectina con polivinilalcohol (Bello-Pérez et al., 2010). Por su parte, plastificantes como el PEG permiten obtener películas de almidón más flexibles, cuando se ha utilizado como mezcla física, además, la inserción de grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ pueden mejorar las propiedades de barrera, ya

que son unidades con naturaleza hidrofóbica que podrían mejorar la barrea a la humedad (Kim et al., 2009; Saputri et al., 2017).

Ante ello, es necesario continuar con las investigaciones y avances para mejorar las propiedades fisicoquímicas de polímeros como el almidón, ante limitaciones como la permeabilidad a la humedad y al oxígeno, problemas de rugosidad, adhesión, propiedades térmicas y mecánicas. Por ello, en la presente propuesta se busca determinar el efecto de la modificación química del almidón con m-PEG en cuanto a propiedades de térmicas y de barrera, en comparación con sistemas reportados a la fecha; un material con potencial aplicación en el desarrollo de películas o recubrimientos biodegradables para prolongar el tiempo de vida útil de frutas.

4. OBJETIVOS

4.1 General

Evaluar algunas propiedades fisicoquímicas de almidón modificado químicamente con m-PEG para su aplicación en la formación de películas biodegradables.

4.2 Específicos

- Evaluar las condiciones experimentales para modificar el almidón con mPEG que permitan la obtención de películas.
- Establecer las condiciones experimentales para obtener películas a partir de almidón-g-mPEG.
- Analizar el efecto de la modificación química del almidón con mPEG sobre algunas propiedades fisicoquímicas de las películas.

5. MARCO CONCEPTUAL Y TEÓRICO

5.1 Definición de los polímeros y su importancia

Los polímeros naturales están definidos como aquellos que son provenientes del reino animal o vegetal, como ejemplo de éstos se encuentra la celulosa, el caucho natural, las resinas, la seda, el almidón, la lana, los ácidos nucleicos como el ADN, entre otros. Las plantas los sintetizan como materiales de sostén, por ejemplo, la celulosa que forma la estructura de las plantas o el almidón que es una forma de acumulación de reservas (Durán V. et al., 2005).

Existen polímeros neutros, es decir, son aquellos que no presentan cargas o grupos funcionales que proveen de cargas la macromolécula (Durán V. et al., 2005).

Es importante mencionar los polímeros aniónicos que son los que tienen en su estructura grupos cargados negativamente como los ácidos carboxílicos, fosfatos, sulfatos. Como ejemplo de éstos se tiene la pectina, la cual puede apreciarse en la figura 1, ésta es una sustancia natural que se forma en la pared primaria y en los tejidos mesenquimáticos y parenquimáticos de frutos y vegetales, adicionalmente posee la función de cemento intercelular. La pectina abarca aproximadamente el 65% de unidades de ácido galacturónico (Chasquibol-Silva et al., 2008).

Las cadenas de pectina están constituidas por múltiples anillos de ácido y cada uno de ellos contiene un carboxilo, el cual puede estar esterificado con metanol generando esteres metílicos o también quedar neutralizado por una base, como se evidencia en la cadena con cuatro anillos de ácido (Chasquibol-Silva et al., 2008).

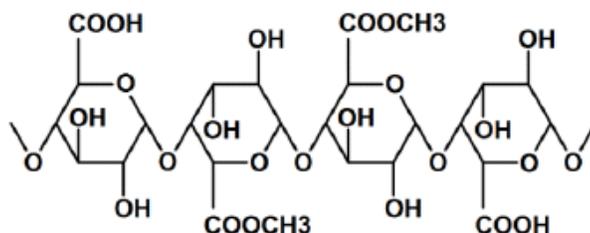


Figura 1. Estructura química de la pectina.

Tomado de: Zegada. V. (2015)

Los polímeros catiónicos son aquellos que están cargados positivamente gracias a los grupos amino que presentan en su estructura (Mármol et al., 2011). En la figura 2 se puede ver el quitosano, uno de los polímeros catiónicos naturales, que se forma por unidades N-desacetiladas de la quitina. Es un polímero lineal, biodegradable, no tóxico, biocompatible, semipermeable, con propiedades filmogénicas y antimicrobianas, de alto peso molecular y ambientalmente amigable, lo que lo convierte en un material versátil y con gran potencial como empaque de alimentos (Mármol et al., 2011).

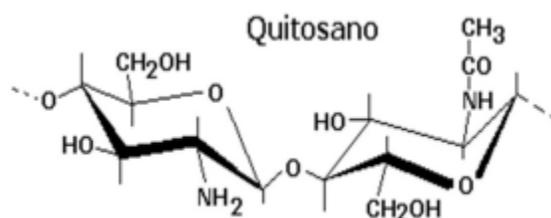


Figura 2. Estructura química del quitosano.

Tomado de: Mármol. Z. Páez. G. Rincón. M. Araujo. K. Aiello. C. Chandler. C. Gutiérrez. E. (2011)

Adicional a esto, los polímeros también se clasifican de acuerdo con su estructura o forma de la cadena, en polímeros lineales, ramificados o entrecruzados, los cuales se pueden observar en la figura 3 (Pasquali et al., 2005). La principal característica de los polímeros lineales se basa en que sus unidades monoméricas están unidas y en una misma dirección. Por otro lado, se encuentran los ramificados que se caracterizan porque sus moléculas poseen cadenas laterales pequeñas (Pasquali et al., 2005), además, presentan dificultad para acomodarse en una red cristalina como si sucede en los polímeros lineales; son menos solubles que sus homólogos lineales, pero más solubles que los polímeros entrecruzados (Pasquali et al., 2005). Los polímeros entrecruzados se caracterizan por tener una estructura tridimensional en donde las cadenas se unen unas con otras mediante enlaces laterales, esto les proporciona mejores propiedades elásticas y estabilidad dimensional a los termoplásticos (Pasquali et al., 2005).

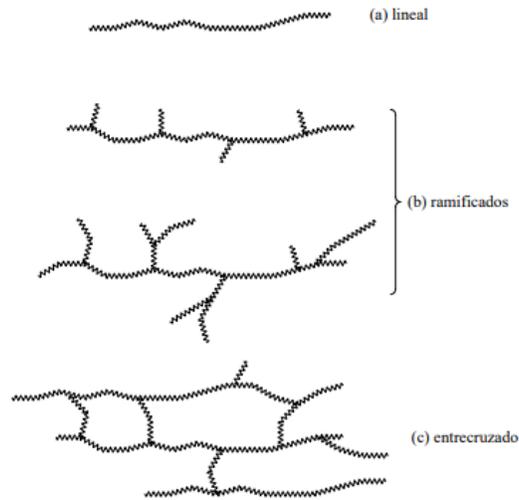


Figura 3. Estructura esquemática de polímeros lineales, ramificados y entrecruzados.

Tomado de: López. F. (2004)

Por otro lado, los polímeros pueden ser de tipo copolímeros, es decir, se componen de dos unidades monoméricas diferentes unidas en secuencias diferentes. Según la secuencia de los monómeros, los copolímeros se clasifican en copolímeros de bloque, de injerto y al azar, estos se pueden ver en la figura 4 (Pasquali et al., 2005).

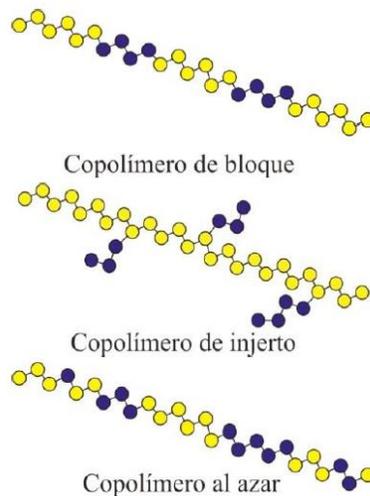


Figura 4. Tipos de copolímeros.

Tomado de: Pasquali. R. (2005)

5.1.1 Copolímeros en bloque: Son aquellas macromoléculas formadas por bloques los cuales están agrupados linealmente. De acuerdo con lo anterior, se puede decir que un bloque es un fragmento de la macromolécula, que abarca diversas unidades constitutivas y tiene al menos una característica que no se encuentra en la porción siguiente (Pasquali et al., 2005).

5.1.2 Copolímeros tipo injerto: se encuentran formados por macromoléculas que contienen diferentes tipos de bloques asociados a la cadena principal y de esta manera forman cadenas laterales; dichas cadenas cuentan con características en cuando a su constitución o configuración las cuales son distintas a las de la principal cadena (Pasquali et al., 2005).

5.1.3 Copolímeros al azar: son aquellos que tienen monómeros unidos en secuencia aleatoria a lo largo de la cadena del polímero (Pasquali et al., 2005).

Estos copolímeros se pueden obtener a partir de diferentes reacciones de polimerización; por adición ó condensación (Pasquali et al., 2005).

5.1.4 Polimerización por adición: esta polimerización sucede mediante un mecanismo formándose radicales libres como especies intermedias en el transcurso de la reacción, la cual se puede observar en la figura 5. En algunos casos, dicha polimerización se da por la formación de iones (Pasquali et al., 2005).



Figura 5. Polimerización por adición.

Tomado de: Callister. W. (1998)

Polimerización por condensación: se refiere a la fase en donde se elimina una molécula como, por ejemplo, agua, amoníaco a ácido clorhídrico. La composición del producto que se genera es diferente en comparación a la del monómero inicial, teniendo en cuenta que el policondensado puede ser tanto homopolímero como copolímero. Esta polimerización se ilustra como ejemplo en la figura 6 (Pasquali et al., 2005).

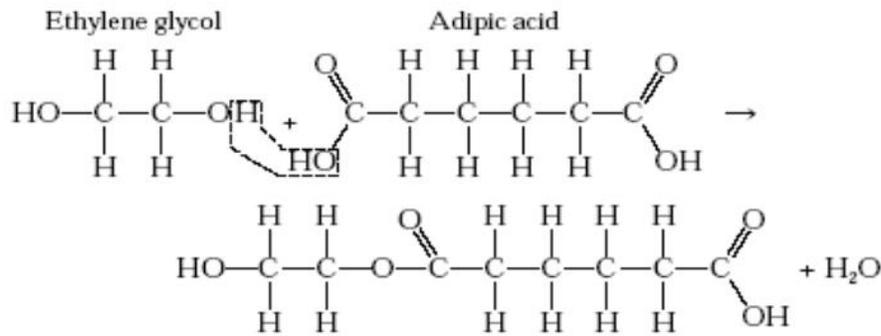


Figura 6. Polimerización por condensación.

Tomado de: Callister. W. (1998)

Actualmente, los polímeros naturales más estudiados son los polisacáridos, los cuales están constituidos por un gran número de monosacáridos unidos mediante enlaces glucosídicos, formando largas cadenas. Existen dos tipos de polisacáridos: los homopolímeros, los cuales se caracterizan por presentar una unidad repetitiva de un solo tipo de monosacárido; y los heteropolímeros, los cuales se caracterizan por presentar unidades repetitivas, constituidas por dos monómeros diferentes. Como ejemplo se tiene el ácido hialurónico, el cual está formado por N-acetilglucosamina y el ácido glucurónico, que se definen como monómeros y se pueden observar en la figura 7 (Durán V. et al., 2005).

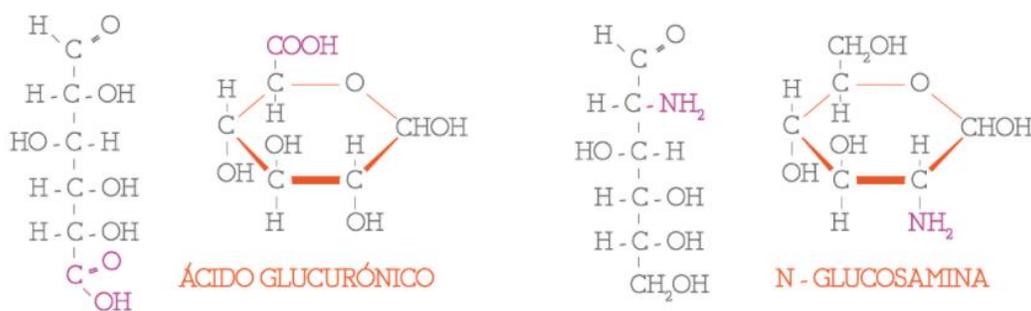


Figura 7. Ácido glucurónico y glucosamina.

Tomado de: Portal académico. Universidad Autónoma de México – UNAM, (2017). Objeto virtual de aprendizaje: Química 2: Unidad 2- Polisacáridos. Recuperado de <https://portalacademico.cch.unam.mx/alumno/quimica2/unidad2/carbohidratos/polisacaridos>

Por otra parte, se encuentran otros polisacáridos presentes en la naturaleza como el almidón, el glucógeno y la celulosa, todos ellos son homopolímeros formados por glucosa (Durán V. et al., 2005).

La celulosa es un polímero natural, abundante y que tiene como estructura base los enlaces 1,4- β glucosídicos, su fórmula molecular es $(C_6H_{10}O_5)_n$. Posee una estructura semicristalina que puede variar dependiendo del tipo de fuente de la cual es aislada. Se encuentra en los tallos de las hojas y troncos de los árboles. La figura 8 muestra como el tallo de una planta está constituido por cadenas lineales de celulosa.

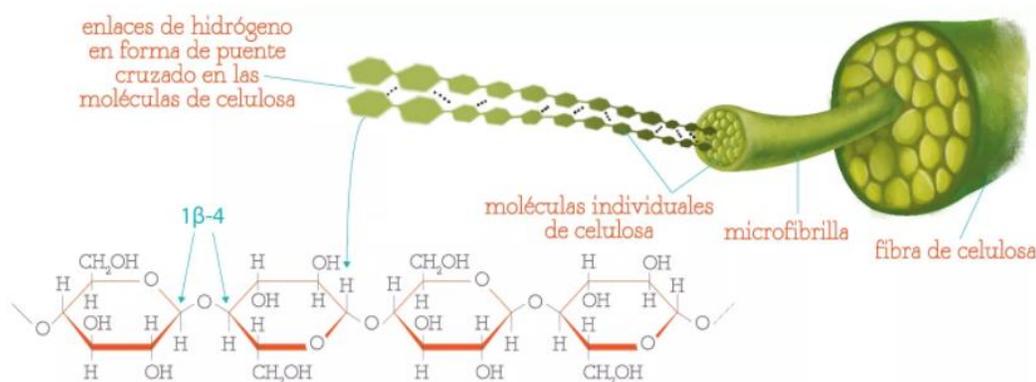


Figura 8. Tallo de una planta, constituido por cadenas lineales de celulosa.

Tomado de: Portal académico. Universidad Autónoma de México – UNAM, (2017). Objeto virtual de aprendizaje: Química 2: Unidad 2- Polisacáridos. Recuperado de <https://portalacademico.cch.unam.mx/alumno/quimica2/unidad2/carbohidratos/polisacaridos>

Por su parte, el almidón se define como un polímero natural en donde los gránulos se basan en estructuras macromoleculares que se encuentran ordenadas en capas. Adicional a esto, posee distintas características respecto a su composición, cantidad y forma las cuales varían teniendo en cuenta la fuente de la cual proviene (Meneses, Corrales, & Valencia, 2007).

La amilosa es una molécula lineal, que está formada por unidades de D-glucopiranosil las cuales a su vez se encuentran unidas por enlaces α -(1,4), en donde se determina un grado de polimerización en el rango de 500 – 600 residuos de glucosa, la cual se muestra en la figura 9. Se sabe que una fracción de las moléculas de amilosa es ligeramente ramificada y está

unida por enlaces α -(1,6) (Hernández-Medina et al., 2008). La amilopectina se refiere a un polímero ramificado compuesto por unidades de glucosa enlazadas en un 94-96% por enlaces α (1-4) y en 4-6% con uniones α (1-6), la cual se muestra en la figura 10. Estas ramificaciones se ubican más o menos a cada 15-25 unidades de glucosa (Hernández-Medina et al., 2008).

La amilosa se distingue por ser un polímero de forma lineal constituido por unidades de glucosa las cuales están unidas por enlaces α (1-4). Esta molécula es insoluble en agua, no obstante, puede formar micelas hidratadas ya que poseen una alta capacidad de enlazar moléculas vecinas mediante puentes de hidrógeno y así generar una estructura helicoidal, en donde se evidencia un color azul al formarse un complejo empleando el yodo. Mientras que la amilopectina consiste polímero de forma ramificada constituido por unidades de glucosa las cuales están unidas por enlaces α (1-4) un 94-96%. Estas ramificaciones se ubican más o menos a cada 15-25 unidades de glucosa. La amilopectina es poco soluble en agua caliente y ante la presencia de yodo genera un color violeta (Hernández-Medina et al., 2008).

En el almidón los gránulos se localizan en un sistema polimérico semicristalino, allí la cristalinidad puede variar de 15 a 45%, y se atribuye a las cadenas de amilopectina cortas lineales que crean dobles hélices organizadas que dan como resultado una estructura cristalina tridimensional. En el proceso de gelatinización la estructura molecular en el interior de los gránulos se daña irreversiblemente, por lo cual para cada tipo de almidón existe una temperatura característica (Hernández-Medina et al., 2008).

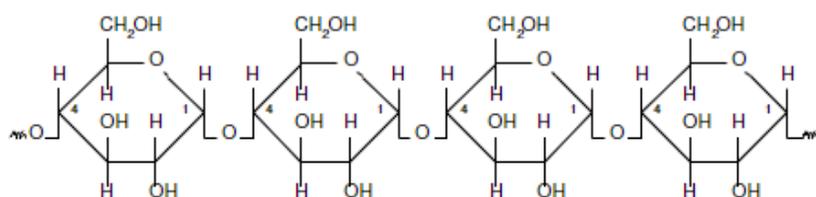


Figura 9. Segmentos de una molécula de amilosa.

Tomado de Ruiz. G. (2007)

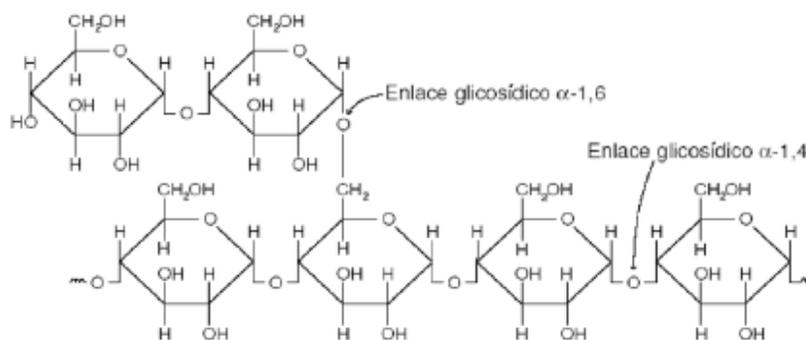


Figura 10. Estructura de una molécula de amilopectina.

Tomado de Ruiz. G. (2007)

El almidón es uno de los principales polisacáridos, cuando es usado de manera individual presenta deficientes propiedades mecánicas, lo cual se refleja en un bajo porcentaje de elongación y de fuerza de tensión, lo que hace necesario añadir plastificantes como el polietilenglicol que ayuda a mejorar estas propiedades (Hernández-Medina et al., 2008). La propiedad más importante del almidón radica en su semicristalinidad, donde ya que el componente que sobresale para la cristalización en la mayoría de los almidones es la amilopectina; y su parte amorfa está constituida por regiones de forma ramificada de amilopectina y amilosa (Durán et al., 2005).

La flexibilidad y resistencia mecánica del almidón son propiedades significativas a nivel comercial y dependen de la región cristalina, de la correlación de amilosa y amilopectina y a su vez del tipo de planta, también de la forma de distribuir el peso molecular, del grado de ramificación y el proceso empleado para conformar cada uno de los componentes del polímero (Durán et al., 2005).

Las películas que son elaboradas a partir del almidón se pueden utilizar con el fin de ampliar la vida útil de los productos cárnicos y así prevenir procesos oxidativos de los mismos. También pueden ser empleadas para los vegetales y frutas para controlar su velocidad de respiración y evitar la pérdida de humedad. Por el lado de la producción agrícola, estas películas mejoran la retención de sabores, ácidos, azúcares, textura y color de los productos, así como su apariencia y reducción de la contaminación (P.B. Zamudio-Flores, 2013; Zamudio-Flores et al., 2015).

5.1.5 Ventajas

Sus principales ventajas son el carácter renovable, amplia disponibilidad, bajo precio (Tomás et al., 2014) posee propiedades similares a las de los plásticos sintéticos, es portador de agentes antioxidantes y antimicrobianos, así como su fácil manipulación y funcionalidad (López, 2011).

5.1.6 Desventajas

Las desventajas se basan en su baja resistencia mecánica, alta higroscopicidad debido a que no se disuelve en agua fría y fenómenos de retrogradación que afectan a las propiedades mecánicas. Sin embargo, para superar estas desventajas, es posible combinar ciertos materiales con el almidón, como la gelatina, con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas y sus propiedades de barrera (P.B. Zamudio-Flores, 2013; Zamudio-Flores et al., 2015).

El almidón en su estado natural es insoluble en agua ya que se forma una suspensión de partículas las cuales no se deshacen y se quedan en el fondo del recipiente. Las partículas absorben una mínima cantidad de agua, sin embargo, el hecho de que se forme dicha suspensión genera cambios en el almidón. El almidón capta agua de manera variable si este se seca y a su vez mediante el microscopio se observa una doble refracción en el granulo teniendo en cuenta que es una estructura cristalina ordenada (Hernández-Medina et al., 2008).

5.2 Métodos de extracción del almidón

5.2.1 Método seco

Consiste en la molienda seca de cereales y tubérculos, una deshidratación del puré del plátano, su posterior reducción de tamaño del grano de harina y cernido. Para esto, se escogen plátanos sanos, se lavan y se desinfectan por inmersión empleando hipoclorito de sodio. Luego, se le quitan las cáscaras, las pulpas se sumergen con ácido cítrico con el fin de evitar el pardeamiento, se parten los plátanos en trozos, y se ponen a deshidratar. Posteriormente, la harina de grano se pasa por un molino de cocina y tamices, se pesa y se conserva en bolsas de polietileno (Mazzeo M., Alzate., & Marín M., 2008).

5.2.2 Método húmedo

Consiste en un proceso adaptado de (Flores-Gorosquera et al., 2004) donde se pesa la cantidad necesaria de plátanos, se lavan y se desinfectan con hipoclorito de sodio, se les quita la cáscara, se corta la pulpa en rodajas, se sumergen en una solución de ácido ascórbico y se licuan. Luego, se retiran las impurezas lavando con agua y tamizando, se deja en reposo, y se lleva a cabo el proceso de secado; se pesa y se empaca en bolsas de polietileno (Mazzeo M. et al., 2008).

5.3 Técnicas para caracterizar el almidón

5.3.1 Análisis Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Es un método analítico mediante el cual se estudia la absorción de energía radiante que se origina por la interacción entre la radiación electromagnética y el material que se está estudiando. Se basa en la lectura de transiciones rotacionales y vibracionales las cuales son ocasionadas por la interacción de un haz de luz que proviene del espectro infrarrojo con el analito. Adicional a esto, ofrece información cualitativa y cuantitativa correspondiente a la formación molecular e identifica las vibraciones representativas presentes en los enlaces químicos. (Joaqui D & Villada C, 2013). Esta técnica permite caracterizar el almidón, identificar la estructura del mismo (Amaya-Pinos, 2018), observar y analizar cualitativa y cuantitativamente los grupos funcionales que comprenden este polímero (Piqué & Vázquez, 2012) y a su vez determinar la concentración de la muestra (Joaqui D & Villada C, 2013).

5.3.2 Análisis térmico

Es un grupo de técnicas en donde se monitorea en una atmósfera determinada, la propiedad de una muestra con relación al tiempo o la temperatura a un régimen programado de temperatura. Dentro de estas se tiene:

- **Análisis termogravimétrico:** es una técnica empleada para estudiar las reacciones de descomposición de un material y determinar las características de la devolatilización y los parámetros cinéticos; como la energía de activación y el factor pre-exponencial y a su vez la influencia que tiene la temperatura y la velocidad de calentamiento en el desarrollo de las reacciones de descomposición térmica y

mecanismos de reacción (Zamudio-Flores et al., 2015). Este método sirve para determinar la pérdida de peso de la muestra a medida que incrementa la temperatura, bajo condiciones controladas de velocidad de calentamiento y distintas atmósferas de reacción (Zamudio-Flores et al., 2015).

- **Calorimetría diferencial de barrido (DSC):** es una técnica utilizada para monitorear cambios en la energía térmica relacionados con las transformaciones físicas y químicas de los materiales como la función de la temperatura. Los termogramas de almidón que se obtienen mediante esta técnica sirven para identificar las transiciones de fase del sistema, y se explican a través de la teoría de equilibrio de fases en los sistemas poliméricos (Martín & Cruz, 2001).

5.3.3 Peso molecular

El peso molecular se relaciona con la viscosidad intrínseca mediante la ecuación Mark-Houwink, $[\eta] = kM^\alpha$, donde k y α son dos constantes que dependen del sistema tampón y se calculan determinando la viscosidad intrínseca y el peso molecular medio numérico (Gacén et al., 2000). El peso molecular se determina por viscosidad a diferentes concentraciones de almidón, se mide la viscosidad y luego se halla el peso molecular empleando la ecuación de Mark–Houwink–Sakurada.

5.4 Modificaciones químicas del almidón

5.4.1 Modificación química del almidón en el carbono 6

En la modificación química del almidón se pueden emplear reactivos monofuncionales o bifuncionales, los cuales suministran un grupo sustituyente no iónico, catiónico, hidrofóbico o covalentemente reactivo; esto permite formar derivados del almidón, generando cambios en las propiedades de gelatinización y adhesión. En cuanto al uso de reactivos monofuncionales se puede tomar como ejemplo la hidroxipropilación. Por otro lado, los reactivos bifuncionales permiten que se refuercen los gránulos de almidón mediante la reticulación de polímeros ya que se genera una reacción con los grupos hidroxilo disponibles de los carbonos C2, C3 y C6. Algunas de las reacciones más comunes son la esterificación,

la eterificación y oxidación (Masina et al., 2017). La figura 11 evidencia la reacción de carboximetilación del almidón.

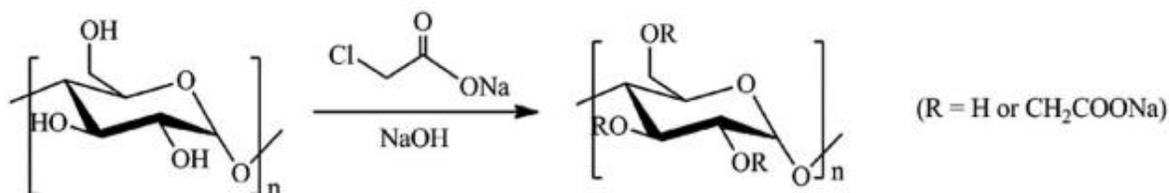


Figura 11. Síntesis de la carboximetilación del almidón.

Tomado de Chen. Q., Haojie. Y., Wang. L., Abdin. Z., Yongsheng. C., Wang. J., Zhou. W., Yang. X., Ullah. R., Zhang. H., Chen. X., (2015)

5.4.2 Oxidación química

En diversas investigaciones se ha demostrado que el almidón oxidado permite la formación de películas ya que posee propiedades fisicoquímicas mejores, como viscosidad reducida, claridad y estabilidad a baja temperatura. Si se hace reaccionar una la suspensión de almidón junto con un agente oxidante a cierto pH y temperatura se tiene como resultado dicho derivado, durante este proceso los grupos hidroxilo que se encuentran disponibles se unen a la oxidación produciendo nuevos derivados de almidón (Masina et al., 2017).

5.4.3 Ozonización

En este proceso se oxida el almidón; donde se altera el contenido de carbonilo y carboxilo. Esta técnica es limpia y no genera residuos como si lo hace la oxidación con hipoclorito produciéndose gran cantidad de sales (Kaur et al., 2012).

5.4.4 Activación mecánica

Se refiere al uso de fricción, colisión, choque y otras acciones mecánicas, las cuales hacen que las partículas grandes se aplasten formando partículas pequeñas y las pequeñas se aglomeran y forman unas más grandes. En este caso, la temperatura de gelatinización y viscosidad se reducen para esta muestra, es decir, la solubilidad, consistencia del gel y la claridad de los almidones, disminuye con el tiempo de exposición a descargas eléctricas (Kaur et al., 2012).

5.4.5 Inhibición térmica

La inhibición térmica se realiza deshidratando el almidón hasta que se vuelve anhidro (mayor a 1% de humedad) a una temperatura de 100°C. La condición alcalina mejoro el efecto del calentamiento, las pastas que se formaron aumentaron la resistencia a la degradación de la viscosidad y una textura no cohesiva. La inhibición térmica con encías iónicas contiene alginato de sodio, CM y xantano, los cuales se comportan como agentes de reticulación y son capaces de formar copolímeros de injerto mediante la formación de Ester (Kaur et al., 2012).

5.4.6 Modificación enzimática

En esta modificación, se emplean enzimas hidrolizantes y uno de los productos utilizados es el jarabe (glucosa jarabe o jarabe de maíz con alto contenido de fructosa). La enzima a utilizar debe estar libre de componentes enzimáticos que probablemente puedan causar daños a la molécula de almidón. Dicha modificación, disminuye la cantidad de amilosa de 28.5 al 9%, sin embargo, no genera cambios en la distribución de la longitud de la cadena lateral de amilopectina (Kaur et al., 2012).

5.4.7 Modificación genética/biotecnológica

Permite la producción de almidones novedosos, reduciendo o eliminando el uso de modificación química y una post-cosecha enzimática peligrosa, ya que la reactividad de estas enzimas afecta la reactividad, funcionalidad y aplicabilidad en el procesamiento de alimentos. Se generó un aumento en la cantidad de amilosa y fósforo, así como la temperatura de inicio de viscosidad (Kaur et al., 2012).

De esta manera, las modificaciones químicas o físicas del almidón han permitido mejoras en sus propiedades ópticas, térmicas y de absorción de agua, como lo muestra la tabla 1.

Tabla 1. Modificaciones del almidón y efecto en sus propiedades

| Fuente del almidón | Modificación con otra molécula o polímero | Método de modificación | Propiedades de las películas | Referencia |
|---------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------|
| | | | Térmicas: Temperatura de descomposición | |

| | | | | |
|------|----|--|--|--|
| Yuca | NA | Físico (almidón + sorbitol + arándano + agua) | <p>del almidón solo (80 °C), y de las películas con almidón modificado (96 °C)</p> <p>Hinchamiento: 300% después de 5 horas</p> <p>Ópticas: Absorción por debajo de 300 nm.</p> | Luchese, Garrido, Spada, Tessaro, & de la Caba, 2018 |
| Yuca | NA | (almidón + quitosano + ácido gálico + glicerol + agua) | <p>Secado de películas (40°C) 48 horas</p> <p>Eliminación y acondicionamiento 40% a 25°C por 48 horas</p> <p>Rango de 4000-700 cm⁻¹</p> <p>Ópticas: Absorción a 600nm</p> | Dang & Yoksan, 2016b |
| Yuca | NA | | <p>Térmicas: Temperatura de calentamiento de la lechada (140°C),</p> | Liu, Adhikari, Guo, & Adhikari, 2013 |

| | | | | |
|--|--|-----------------------|---|--|
| | | (almidón + quitosano) | Enfriamiento de la solución (90°C), Secado de películas a 65°C | |
|--|--|-----------------------|---|--|

5.5 Películas y recubrimientos

Una película se define como una fina capa de material comestible, es un polímero que se fabrica de forma separada teniendo en cuenta el propósito al cual se quiere aplicar, lo que significa que es elaborada antes de ser llevada al producto deseado. Mientras que un recubrimiento es aquel que está inmerso en la superficie del producto que se desea proteger, es decir, que hace parte del producto. Su diferencia radica en su forma de elaborar y aplicar al alimento (Morales, 2011).

5.5.1. Propiedades

Las películas y/o recubrimientos deben cumplir con ciertas características fisicoquímicas de acuerdo con su uso final, dentro de estas características se tiene:

Propiedades ópticas: son aquellas que se logran observar a simple vista y en las que se puede apreciar su forma, tamaño, olor, rugosidad y defectos (Morales, 2011), son aquellas capaces de transmitir luz, color y brillo los cuales proporcionan una apariencia de alta calidad al producto fabricado (Pérez-Legaspi et al., 2015). Generalmente, estas propiedades se miden a través de la técnica de espectroscopia ultravioleta visible.

Propiedades de barrera: estas propiedades son muy importantes para conservar los alimentos, además son susceptibles a sufrir variaciones si se cambian algunas condiciones externas como la humedad relativa ambiental y la temperatura. Algunas de ellas son: barrera a la humedad y barrera a los gases (Elizondo & Gallo, 2011). Los recubrimientos que son fabricados a partir de polímeros naturales como el almidón, poseen baja resistencia al agua y tienen propiedades de barrera muy pobres debido a su naturaleza hidrofílica y a su vez pueden verse deterioradas al presentarse vapores orgánicos y líquidos que ingresan y plastifican el polímero (Morales, 2011). Esta propiedad se mide a través de la detección y cuantificación de etileno, o midiendo la permeabilidad al vapor de agua.

Propiedades mecánicas: estas propiedades se relacionan con la capacidad de formar uniones moleculares entre las cadenas poliméricas y la resistencia que dan a la película. Dichas propiedades dependen del contenido de agua debido a que las películas de almidón presentan una naturaleza hidrofílica (Oropeza González et al., 2016). Estas propiedades tienen un alto impacto en la flexibilidad y estabilidad en cuanto a cambios de temperatura en los ingredientes, y dependen de la estructura y la composición de estos. Algunas de ellas son: el porcentaje de elongación al quiebre, es decir, la habilidad de las películas al estirarse y también la fuerza (Morey Rodríguez & Quinde Bravo, 2012). Estas propiedades se caracterizan mediante el análisis de la resistencia a la ruptura y deformación.

El almidón posee bajas propiedades mecánicas siendo este uno de los principales motivos por los cuales se considera reforzarlo con minerales a nano escala, claro está, sin interferir en la biodegradabilidad de los materiales compuestos (Elizondo & Gallo, 2011).

Propiedades térmicas: hacen referencia a la respuesta de los materiales al ser sometidos a la aplicación de la temperatura. Son métodos calorimétricos que permiten la identificación de compuestos presentes en el almidón según las transiciones (Martínez Creixenti & Isalgue Buxeda, 2014). Para comprender un poco más este concepto, se habla también de otros procesos que se relacionan a continuación:

- **Gelatinización:** es el proceso mediante el cual los gránulos de almidón que son insolubles en agua fría, ya que presentan una estructura organizada a través del calentamiento aproximado de 60 a 70°C, empiezan un proceso de absorción de agua, a medida que se incrementa la temperatura, el gránulo absorbe más agua y aumenta su volumen. En condiciones de exceso de agua los puentes de hidrógeno se rompen haciendo que el agua se asocie con los grupos hidroxilos libres (Nordin et al., 2018).
- **Rango de gelatinización:** es el rango de temperatura en que se hinchan los gránulos de almidón y está dado por la variedad de almidón que se esté estudiando (Nordin et al., 2018).
- **Retrogradación:** este proceso está determinado por la insolubilización y precipitación espontánea de las moléculas de amilosa ya que las cadenas lineales están ordenadas paralelamente por puentes de hidrógeno. La retrogradación puede llevarse a cabo mediante dos formas: Rápida, en donde se calienta una solución

concentrada de amilosa y se enfría rápidamente hasta llegar a una temperatura ambiente, lo cual forma un gel rígido y reversible y la forma lenta, en la que se diluye una solución la cual se opaca y precipita después de calentarse y se deja enfriar a una temperatura ambiente (Nordin et al., 2018).

La retrogradación también se puede expresar como lo opuesto a la gelatinización debido a que los polímeros solubles del almidón y los fragmentos insolubles se reasocian después del calentamiento y se forman cristales acompañados de un incremento gradual de rigidez y separación de fases entre polímeros y solventes (Nordin et al., 2018).

- **Transición vítrea:** se presenta cuando hay un cambio de temperatura de un polímero amorfo vítreo a un estado gomoso cuando es calentado (Nordin et al., 2018).

Propiedades morfológicas: la caracterización morfológica se realiza con el fin de determinar el tamaño y la forma de los granos de almidón, así de la nueva forma que adoptan los materiales al obtener el recubrimiento y con el fin de explicar su comportamiento durante y posterior al proceso de aplicación del recubrimiento (Zia-ud-Din et al., 2015).

Permeabilidad al vapor de agua: es una característica fundamental para que la película biodegradable cumpla correctamente su función, en donde la migración que se da entre el alimento y su ambiente afecta el tiempo de vida útil y también sus características organolépticas, se puede decir que el contenido de agua se relaciona de forma directa con las reacciones de oxidación lipídica, pardeamiento, actividad enzimática y a su vez, cambios en la textura (Leon, 2018). Por lo tanto, esta debe ser lo más baja posible para que se optimice el entorno de los alimentos y se incremente su vida útil. La transferencia de agua por medio de la película se desarrolla en las siguientes etapas: el vapor de agua se concentra y se reposa en el lado de alta concentración del agua de la superficie del recubrimiento, luego, las moléculas se mueven en medio de este, donde un gradiente de concentración lo impulsa y, por último, el agua se evapora (García-mogollón & Salcedo-mendoza, 2018).

5.5.2. Materiales y técnicas para obtener películas y recubrimientos

5.5.2.1. Materiales

Polímeros

Recientemente, para la elaboración de películas biodegradables se utilizan polímeros naturales como proteínas, almidón, lípidos, quitosano, ácido poliláctico polihidroxicanoatos, entre otros (Rubio & Guerrero, 2012).

Polímeros naturales

Se encuentran proteínas como gluten de maíz, de trigo, colágeno, queratina, gelatina, proteínas de leche, de soya, entre otras; almidón, derivados de celulosa, quitosano, alginato, correngtaos, pectinas, entre otras; y lípidos como ácidos grasos, monoglicéridos y ceras (Rubio & Guerrero, 2012).

Hidratos de carbono

Almidón

Se considera un polímero que posee un alto potencial para formar películas biodegradables, gracias a que es un material de bajo costo, alta disponibilidad, biodegradable y renovable. Es utilizado en la elaboración de empaques en diferentes niveles debido a que puede combinarse con plásticos en mínimas cantidades para aumentar su grado de biodegradación o utilizarse para fabricar empaques con altos contenidos de almidón. Por otro lado, los “almidones plastificados” poseen propiedades mecánicas parecidas a las de los plásticos convencionales y generalmente son resistentes a las grasas y alcoholes; pero, se degradan al ser expuestos al agua caliente. En cuanto a sus propiedades, estas son biodegradables y son capaces de reemplazar a los plásticos tradicionales en los empaques para alimentos. Su componente es el almidón de maíz y se complementa con aditivos que mejoran la funcionalidad y también con otros materiales biodegradables. Al colocar los almidones plastificados en ambientes como compostas y sistemas de tratamiento de aguas de deshecho, que son activos biológicamente, estos presentan características de degradación similares al papel, corteza y hojas (Rubio & Guerrero, 2012).

El almidón se caracteriza por ser un material amortiguado, aislante y antiestático, biodegradable y composteable, el cual es capaz de sustituir a la espuma de poliestireno como material de empaque biodegradable o ser comprimido en láminas para los productos de paredes delgadas como platos desechables y charolas. Mediante la realización de pruebas de

composta es posible confirmar su degradación en pocas semanas sin que se acumulen residuos (Rubio & Guerrero, 2012).

Celulosa

Es el biopolímero más abundante en la naturaleza. Es el principal constituyente de las paredes celulares de las plantas y en este se encuentra más de la mitad del carbono orgánico del planeta. También se puede decir que es resistente a la biodegradación y su degradación anaerobia es más lenta que la aerobia (Rubio & Guerrero, 2012).

Por otra parte, al introducir la celulosa natural que contiene fibras en matrices poliméricas biodegradables, se alcanza una nueva generación de materiales fibrosos que son reforzados conocidos como biocompuestos, además, están fabricados con materiales que provienen de fuentes renovables y poseen posibilidades adicionales de eliminación conveniente después de su tiempo de vida útil, como composteo, biodegradación o combustión neutral a dióxido de carbono (Rubio & Guerrero, 2012).

Acetato de celulosa

Es un material termoplástico, translúcido y amorfo, perteneciente a la familia de los ésteres de celulosa. Se obtiene al introducir grupos acetilo en la celulosa para poder generar un material plástico resistente. Es adecuado para películas inflamables y aquellas aplicaciones de recubrimiento que necesitan un alto punto de fusión, dureza, claridad y resistencia a los químicos, aceites, grasas y radiaciones ultravioleta. Referente a la biodegradación de los estos acetatos, se puede decir que las fibras y películas de acetato de celulosa son potencialmente biodegradables y su velocidad de biodegradación se controla por el grado de acetilación (Rubio & Guerrero, 2012).

Quitosano

El quitosano se obtiene a través de desacetilación enzimática o química de la quitina, siendo un polisacárido que está compuesto de N-acetil-Glucosamina y después de la celulosa, es el polisacárido que más abunda en la naturaleza (Rubio & Guerrero, 2012).

La producción industrial del quitosano se basa en el tratamiento de los caparazones de crustáceos como langostas, cangrejos y camarones, los cuales se obtienen como desecho de

plantas procesadoras de estas especies. Se puede decir que, bajo condiciones aeróbicas en ambientes acuosos, en algunos días, la quitina se degrada a CO₂ (Rubio & Guerrero, 2012).

Dicho material posee alto potencial para elaborar películas y materiales de empaque, gracias a que no es tóxico, biodegradable y tiene propiedades antimicrobianas, lo que impide una amplia variedad de bacterias. Las películas que se elaboran con este material son transparentes, poseen buenas propiedades mecánicas y baja permeabilidad al O₂ y CO₂. Una desventaja es que son altamente permeables al vapor de agua, pero, esto puede disminuir incluyendo algunos aditivos (Rubio & Guerrero, 2012).

Alginatos

Se obtienen de distintas especies de algas y forman geles cuando al adicionárseles calcio. Dichos geles se utilizan para elaborar películas y recubrimientos para los alimentos, teniendo buenas propiedades de barrera frente al oxígeno y a los lípidos (Rubio & Guerrero, 2012).

Proteínas

Presenta dos tipos de arreglos estructurales: el globular y la fibrilar. Las globulares forman arreglos esféricos complejos y son solubles en agua, algunas de ellas son la proteína de soya, el gluten de trigo, la caseína y la proteína del suero de leche. Las fibrilares son los constituyentes estructurales de los tejidos animales, están unidas mediante enlaces de hidrógeno, formando fibras y son insolubles en agua (Rubio & Guerrero, 2012). A continuación, se exponen las proteínas que presentan mejores propiedades para la elaboración de películas:

- **Caseína:** la caseína posee características físicas interesantes como solubilidad en agua y capacidad para actuar como emulgentes, permitiendo elaborar películas y recubrimientos comestibles. El caseinato de sodio presenta solubilidad alta, se dispersa en mezclas acuosas de forma rápida, se homogeniza en presencia de grasa o aceite y es capaz de formar películas gracias a su naturaleza espiral aleatoria y a su capacidad para formar enlaces de hidrógeno. Dichas películas presentan una alta resistencia a la coagulación y desnaturalización química, es decir, que son estables en un amplio intervalo de valores de pH, concentración de sal y temperatura. Adicional a esto, son menos permeables al oxígeno comparadas con películas elaboradas a partir

de polisacáridos. Sin embargo, presentan una resistencia limitada al agua debido a su carácter hidrófilo (Rubio & Guerrero, 2012)

- **Gluten de trigo:** presenta una naturaleza relativamente hidrófoba y buenas propiedades de barrera a los gases (Rubio & Guerrero, 2012).

Lípidos

Los compuestos que hacen parte de los lípidos y que se utilizan como recubrimientos son: ceras naturales, surfactantes y monoglicéridos acetilados. La función principal de estas cubiertas lipídicas es obstaculizar el transporte de humedad, debido a su polaridad baja. Por otro lado, la hidrofobicidad de los lípidos genera la formación de películas frágiles y gruesas. Es necesario combinar con proteínas o celulosa las películas fabricadas a base de lípidos debido a que la permeabilidad al vapor de agua disminuye cuando la concentración de los materiales hidrofóbicos aumenta. Las películas a base de lípidos se soportan sobre una matriz polimérica, normalmente un polisacárido que le suministre fuerza mecánica (Rubio & Guerrero, 2012)

Ceras

Las ceras son los compuestos comestibles más eficientes para ser utilizados como barrera a la humedad. Adicional a esto, sirven como barrera para los gases y mejoran la apariencia superficial de algunos alimentos. Si estas se aplican como una capa gruesa, como en los quesos, es necesario removerlas, mientras que cuando se aplican como capas delgadas, como en frutas y vegetales crudos, son comestibles. Algunas de las ceras utilizadas en alimentos son: las de carnauba, las de candelilla y las de abeja (Rubio & Guerrero, 2012).

Acetoglicérido

Este monoglicérido acetilado puede solidificarse del estado fundido a un sólido ceroso flexible. Su principal desventaja es que la permeabilidad al vapor de agua es menor que la de las películas de polisacáridos. Sin embargo, se han utilizado en cubiertas de pollo y carne con el fin retardar la pérdida de humedad durante su almacenamiento (Rubio & Guerrero, 2012).

Otros polímeros: estos polímeros,, también biodegradables, son resultado de la fermentación de los polímeros primarios como el almidón, la celulosa, la pectina, la proteína,

etc, utilizan como sustratos por distintos microorganismos, en donde se obtienen productos finales como polihidroxicanoatos y ácido poliláctico (Rubio & Guerrero, 2012).

Ácido poliláctico

Es un polímero biodegradable que se deriva del ácido láctico; es un material versátil caracterizado por ser biodegradable, composteable y termoplástico, se produce a partir de recursos renovables y posee propiedades térmicas, mecánicas, barrera que se pueden comparar con las de polímeros sintéticos de gran uso como el polietileno-tereftalato y el poliestireno. Es posible obtenerlo de materiales con alto contenido de azúcares o almidón, que sirve de sustrato a bacterias productoras de ácido láctico. La conversión del ácido láctico a poliácido láctico, se realiza mediante la polimerización si se emplea el catalizador adecuado, generando como resultado una película resistente que se utiliza para la fabricación de empaques para alimentos. Este polímero presenta características parecidas al Tereftalato de Polietileno, el cual es un material permanente e inodoro, claro y brillante, que resiste a la humedad y a las grasas, posee fuerza extensible, buena elasticidad, es más hidrofílico, presenta densidad baja y estable a la luz ultravioleta (Rubio & Guerrero, 2012).

Polihidroxi alcionito

Es un polímero de origen microbiano que se produce por *Pseudomonas aeruginosa* y es sintetizado en los cuerpos de las bacterias alimentadas con glucosa. Son muy versátiles, biodegradables y cristalinos, se puede manipular para generar amplias propiedades mecánicas y de barrera. Es posible degradarlo mediante hidrólisis simple, sin necesitar enzimas que lo catalicen (Rubio & Guerrero, 2012).

Aditivos

Los aditivos tienen como función potencializar el resultado en la creación de películas biodegradables, la potencia que aporta en las propiedades depende del grado de concentración, en la estructura química, en el grado de dispersión de las películas y la interacción con los polímeros. Entre los más comunes son los minerales naturales, sílica gel, hidróxido de calcio, dióxido de titanio, carbonato de calcio, entre otros, en los cuales sus concentraciones varían entre 0.05 a 5% del peso de la composición, estos aditivos reducen la

capacidad que tiene la amilosa para formar complejos y realizar acciones hidrofílicas (Enríquez C. et al., 2013)

Existen también aditivos como las arcillas que su función es retardar la formación de cristales de almidón haciendo que los materiales se mantengan amorfos y que se agregue transparencia y elongación al material (Enríquez C. et al., 2013).

Los agentes inhibidores de microorganismos también son aditivos que inhiben el crecimiento en la superficie del material y mitigan la biodegradación de la acción polimérica (Enríquez C. et al., 2013).

Polietilenglicol (PEG)

El PEG es un polímero que se obtiene de la reacción de óxido de etileno y agua, es soluble en agua y presenta un bajo grado de toxicidad, gracias a que tiene un bajo peso molecular brinda características plastificantes mejorando la flexibilidad de los almidones, además el carácter anfílico permite insertar segmentos hidrofóbicos que mejoran las propiedades de barrera de las películas de almidón (Meré, 2009).

Glicerol

El glicerol es un alcohol que presenta tres grupos hidroxilos, lo que le permite ser soluble en agua, no es tóxico, es uno de los plastificantes más usados en la fabricación de polímeros que contienen almidón, retarda la retrogradación y mejora la capacidad elástica del material (Meré, 2009).

Tween

El tween 80 es un surfactante que se usa como aditivo alimentario, aporta propiedades mecánicas de tensión a las películas que son elaboradas a partir de almidón (Delgado et al., 2016).

5.5.2.2. Técnicas

Existen diferentes formas de procesamiento de películas de almidón, entre ellas se encuentran la extrusión, el prensado, la conservación, fundición y secado por aspersión. Para llegar a la extrusión, primero se realiza un moldeo en donde el almidón y otros componentes se

disuelven en agua y la solución que resulta se calienta agitando constantemente, se moldea como una película y posteriormente se seca. El calentamiento se realiza para gelatinizar el almidón, disolver otras sustancias y eliminar las burbujas que generen una afectación en la calidad de la película, luego, se seca. Después, se realiza el proceso de extrusión y prensado (Biodegradáveis & Amido, 2012)

Extrusión y prensado:

Extrusión: en este proceso, se mezcla el almidón junto con el agua y el plastificante correspondiente hasta que se forma una matriz que se pueda procesar y mezclar con diversos polímeros. Se realiza el calentamiento en un barril hasta lograr y la extrusión mediante un dado a ciertas temperaturas con el fin de lograr que el almidón se gelatinice (Biodegradáveis & Amido, 2012).

Prensado: en este proceso, la mezcla de almidón, plastificante y polímeros, pasa mediante un molino en donde es necesario que los rodillos estén a una temperatura de 130°C y la mezcla que resulta se lamina en películas (Biodegradáveis & Amido, 2012).

Coacervación: consiste en la formación de películas o recubrimientos, es una técnica fisicoquímica que se basa en la separación de fases en donde el soluto polimérico es dividido en gotas muy pequeñas las cuales conforman el coacervado y una segunda fase sin polímero se denomina solución de equilibrio. Por otro lado, si existen partículas sólidas insolubles en el medio, las gotas que se forman pueden llegar a ser adsorbidas en la superficie de las partículas que se dispersan. Una vez el coacervado se coloca en la superficie, lo que hace es cubrir el núcleo con una película fluida y a la vez viscosa, del polímero. Luego, la película se endurece y solidifica con el fin de formar una capsula dura en torno al núcleo (Morales, 2011).

La coacervación, se divide en simple y compleja, en la primera existe un solo polímero y en la segunda interactúan dos coloides que se encuentran cargados de forma opuesta (Morales, 2011).

Fundición o “casting”: generalmente, las películas de almidón se producen fundiendo la dispersión de este sobre una superficie lisa en donde se seca. La formación de dicha película empieza preparando una solución viscosa de gránulos de almidón con agua. El almidón sufre

una transición a alta temperatura y en exceso de agua en donde los gránulos gelatinizan. Dicha pérdida de cristalinidad tiene que ver con el hinchamiento de la película de almidón que se da entre 60 y 70°C en donde se disocian los cristalitos y se genera un incremento en la viscosidad. Adicional a esto, por encima de los 90°C se observa un hinchamiento y solubilización de los gránulos y a su vez se pierde totalmente la integridad estructural. Esta transición depende del contenido de agua, de la relación amilosa – amilopectina y de la temperatura de dispersión y la combinación de estos controla la recristalización del almidón durante el proceso de retrogradación (Thakur et al., 2019).

Secado por aspersion o “spray drying”: es una técnica en la que se evapora el agua de una fase líquida para convertirse en una fase sólida con un contenido bajo de humedad, la cual se utiliza con el fin de mejorar conservación y estabilidad de los productos. En este método, el producto líquido se atomiza a través del contacto con aire caliente con el fin de obtener un producto deshidratado. Para desarrollar dicho proceso, es indispensable utilizar agentes elementos encapsulantes que simplifiquen el proceso y a su vez eviten la degradación en el compuesto. Dicha técnica, contiene beneficios, los cuales, se basan en que el polvo que genera el proceso posee un tamaño muy pequeño y un específico contenido de humedad (Coronel Delgado, 2015).

5.5.3. Caracterización de películas y recubrimientos

Permeabilidad al vapor de agua (PVA): se determina empleando muestras de una película para sellar un agujero que se encuentra ubicado en la parte superior de una celda de plástico que contiene agua destilada, luego, la celda se coloca en un desecador dentro de una cámara de almacenamiento que posee condiciones controladas aproximadamente de 25°C durante 24 horas (Anchundía et al., 2016).

Solubilidad: es una medida que se emplea para determinar la integridad de los recubrimientos en un elemento acuoso y es inversamente proporcional a la resistencia al agua, es decir, que a mayor solubilidad menor resistencia al agua (Morales, 2011). Por otro lado, se puede decir que la concentración elevada de amilopectina reduce la solubilidad en agua de la película, lo que genera que se adicionen microgranulos de almidón los cuales disminuyen las propiedades mecánicas de la misma (Thakur et al., 2019).

Espesor: esta característica se determina mediante la viscosidad, densidad y tensión superficial de la solución del recubrimiento. Esta técnica se puede emplear en hortalizas, frutas, verduras y productos cárnicos (Leon, 2018). El espesor se mide empleando un micrómetro con precisión de 0,01 mm en 5 puntos aleatorios y se determina el valor medio (Nordin et al., 2018).

Propiedades ópticas: En las propiedades ópticas se puede determinar:

- **Color:** la determinación de color se realiza empleando un colorímetro que contiene un plato blanco de calibración, en donde la película se corta en porciones de 3cm aproximadamente y se toman las lecturas (Isabel O. Caamal-Herrera, Fabiola E. Pereira-Pacheco, 2011).
- **Transparencia:** Se considera como transparente a un material cuando es posible observar el producto a través de él. Un material presenta una importante transparencia si su índice de refracción es constante en el recorrido de luz (Pérez-Legaspi et al., 2015). Dicha prueba se realiza empleando un espectrofotómetro UV-Vis, utilizando un rango de longitud de onda de 200 a 800nm (Isabel O. Caamal-Herrera, Fabiola E. Pereira-Pacheco, 2011).

Propiedades térmicas: estas propiedades se miden empleando un instrumento TGA en el que se coloca cierta cantidad de muestra en recipientes de aluminio bajo un flujo de nitrógeno a una velocidad aproximada de 25mL/min, en una temperatura de 25 a 500°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min (Nordin et al., 2018).

Propiedades mecánicas: Se determina los parámetros mecánicos de esfuerzo máximo (Isabel O. Caamal-Herrera, Fabiola E. Pereira-Pacheco, 2011), la fuerza de elongación, la capacidad de deformarse y por último, la elasticidad de Young (Leon, 2018). La caracterización mecánica se realiza cortando en tiras rectangulares muestras de las películas, luego se mide la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura (Leon, 2018).

5.5.4. Métodos de aplicación de los recubrimientos

Inmersión: este método se realiza en tanques que tienen en su interior formulas formadoras de cubiertas para el caso de frutas y verduras. Luego se realiza un escurrido y secado (Morales, 2011), en donde el solvente se elimina por evaporación para que el recubrimiento

alcance la rigidez necesaria (Leon, 2018) y se forme una película delgada sobre la superficie del producto (Morales, 2011).

Aspersión: en este método se cubre la superficie expuesta con un spray, en donde debido a la alta presión, la idea es que esparza gotas muy pequeñas de la solución y así se obtengan recubrimientos uniformes (Morales, 2011). Para poner en marcha este método, se emplean soluciones de baja viscosidad (Leon, 2018).

5.5.5. Efectos de los recubrimientos en los productos aplicados

Color: es característico de cada fruta y a su vez la alteración más evidente que se observa en ellas es uno de los criterios que más influyen en los consumidores al momento de comprar y que determinan si la fruta está o no madura, de esta manera un pardeamiento que se genere por la acción enzimática al entrar en contacto con el oxígeno puede generar baja calidad en el producto (Leon, 2018). Estos cambios de color se dan debido principalmente a la síntesis de los pigmentos y la degradación de la clorofila. Los factores que generan dicha degradación son la oxidación, actividad de las clorofilasas y los cambios en el pH (Morales, 2011). Sin embargo, es importante resaltar que los recubrimientos a base de almidón no presentan olor, color ni sabor característico, por lo que es posible utilizarlo sobre una matriz alimenticia ya que no alteran el perfil sensorial de la misma (Leon, 2018).

Sólidos totales: son aquellos que aumentan debido a la degradación hidrolítica de los carbohidratos que poseen cadena larga, aquí es frecuente que el almidón se convierta en azúcar, volviendo más dulce el fruto (Martínez Creixenti & Isalgue Buxeda, 2014).

Firmeza: es aquella fuerza que se requiere para deformar un producto. La pérdida de la misma a medida que se da la maduración se asocia con tres procesos: la degradación del almidón que permite formar el azúcar, la degradación de las paredes celulares y el movimiento de agua desde la cascara hasta la pulpa debido a que se da un proceso de osmosis (Martínez Creixenti & Isalgue Buxeda, 2014).

Acidez, firmeza y sólidos totales: respecto a las variables en la madurez de las frutas, la firmeza no cambia notablemente a lo largo de sus tempranas etapas, sin embargo, al avanzar su crecimiento ocurren cambios como en la acidez y el pH de la pulpa. Algunas variedades de frutas se caracterizan por disminución en el pH de la pulpa y el incremento en la acidez a

medida que avanza el desarrollo de las mismas mientras que en otras no se observan cambios significativos (Martínez Creixenti & Isalgue Buxeda, 2014)

En cuanto al recubrimiento de frutas, algunos estudios reportan pérdida de la firmeza e índice de respiración debido a la poca sensibilidad del recubrimiento como barrera protectora. Por otro lado, se han utilizado recubrimientos en manzanas en donde se evidencia buenas propiedades de barrera contra los gases y vapor de agua, además de su habilidad para funcionar como medio de transporte de agentes antioxidantes y antimicrobianos. Se determinó que, si se cortan las manzanas, estas se conservan adecuadamente combinando sustancias naturales y recubrimientos a base de polisacáridos, que permiten retrasar la pérdida de calidad que es inducida por el procesado (Martínez Creixenti & Isalgue Buxeda, 2014).

A nivel general, para medir el color de la cáscara y la pulpa de las frutas, sólidos totales y acidez titulable, las frutas se sumergen en una suspensión acuosa de Prolong al 1% y en Primaresh C a una concentración de 20%, se colocan en envases plásticos aproximadamente de 20 L, se almacenan a 15°C y humedad relativa de 85 a 95% aproximadamente. Realizando este proceso en un estudio reciente, se observó efecto en el color de la pulpa mas no en la cáscara. Durante el período de almacenamiento, aumentaron los sólidos solubles y se hallaron algunas diferencias en la acidez de las frutas (Martínez Creixenti & Isalgue Buxeda, 2014).

A modo de ejemplo, se realizó durante 7 días a temperatura ambiente, un diseño experimental con el banano en el que se midió firmeza, pH, acidez titulable y sólidos solubles. Para el pH se emplearon bananos cuyo estado de madurez no permitió observar un cambio significativo en el color de la cáscara de la fruta, debido a esto se puede concluir que el grado de madurez no afectó el pH. También se observó la disminución de la acidez al pasar los días, sin embargo, la disminución es menor y similar en todos los tratamientos a partir del día 4 (Martínez Creixenti & Isalgue Buxeda, 2014).

Firmeza: En el proceso de maduración uno de los factores más importantes tiene que ver con la pérdida de firmeza debido a que determinan la vida postcosecha de la mayoría de las frutas y también su calidad. Antes de la maduración, las frutas se componen de una resistente estructura celular, mientras que cuando se maduran presentan paredes celulares blandas y poco definida (Morales, 2011).

El hecho de que las frutas se ablanden se debe principalmente a que los componentes de la pared celular, las pectinas, se degradan por la acción de enzimas como la poligalacturonasa y la pectinesterasa. Adicional a esto, estudios indican que los ambientes que presentan altas concentraciones en CO₂ y bajas concentraciones en O₂, disminuyen la actividad enzimática que causa que las paredes celulares se degraden, posibilitando la retención de frutas y vegetales a lo largo de la vida postcosecha (Morales, 2011).

Tasa de respiración: El proceso metabólico de las células vegetales activas después de la cosecha presenta un efecto directo en la tasa respiratoria en cuanto a la concentración de elementos en la atmosfera, los cuales rodean la célula ya que consume O₂ y a su vez produce CO₂ (Morales, 2011).

Existen límites mínimos de O₂ y límites máximos de CO₂ para cada producto, en donde la modificación de la atmosfera brinda beneficios, sin embargo, fuera de estos, esta atmosfera puede generar efectos negativos como el incremento de malos olores y sabores, maduración no uniforme y aumento de la incidencia de desórdenes a nivel fisiológico debido que productos de la fermentación se acumulan (Morales, 2011).

Teniendo en cuenta las propiedades de barrera, ópticas, térmicas y mecánicas que han sido mejoradas a través de los diferentes estudios de películas y recubrimientos con almidón. La tabla 2, presenta algunos ejemplos del uso de estos materiales como recubrimientos en frutas y verduras, y los efectos positivos en la prolongación del tiempo de vida útil.

Tabla 2. Formulación de recubrimientos comestibles a base de almidón, condiciones de almacenamiento y modo de aplicación en frutas específica.

Tomado de: Thakur. R., Pristijono. P., Scarlett. C., Bowyer. M. (2019)

| Tipo de almidón | Formulación | Fruta objetivo | Almacenamiento | Método de revestimiento | Aplicación en fruta |
|-----------------|--------------|----------------|-------------------------------|-------------------------|---------------------|
| | Ingredientes | | o ambiente (temperatura / HR) | o | |

| | | | | | |
|-----------------|--|---------|--------------|--|---|
| Almidón de yuca | Potasio sorbato | Fresa | 5 °C | Sumergir por 3 min | Pérdida retardada de peso y firmeza. Mayor vida útil en un 25% durante almacenamiento a baja temperatura |
| Almidón de yuca | Quitosano glicerol, aceites esenciales | Guayaba | 25 °C/86–89% | Inmersión en el revestimiento solución por 3 min | Inhibición del crecimiento de bacterias, AT bajo y ningún efecto sobre el contenido de SSC. La guayaba recubierta mostró retrasos en los cambios de color de la fruta con la maduración |
| Almidón de yuca | Cera de carnauba, ácido esteárico, | Manzana | 15 °C/80% | Sumergir por 2 min | Un mayor contenido de glicerol en la formulación de recubrimiento promovió una menor |

| | | | | | |
|-----------------|--------------------------------|----------------------|----------|--------------------|--|
| | glicerol | | | | frecuencia de respiración y buena resistencia al vapor de agua |
| Almidón de yuca | Ácido ascórbico, ácido cítrico | Corte fresco de piña | 5 °C/80% | Sumergir por 2 min | Reducción de la frecuencia respiratoria, pérdida de peso, pérdida de jugo sin afectar la firmeza de la fruta |

6. METODOLOGÍA

Esta investigación se desarrolló en 4 etapas:

Etapa I. Extracción y caracterización del almidón de dos fuentes naturales (plátano y yuca)

6.1 Preparación de la materia prima

El plátano de la especie *Musa Paradisiaca* en estado verde y la yuca de la especie *Manihot Esculenta* se obtuvo del mercado local del barrio El Restrepo de la ciudad de Bogotá. Tanto el plátano como el tubérculo se lavaron y se les retiró la cáscara, obteniendo en total un 1 kg de la pulpa, en ambos casos, para realizar el proceso de extracción del almidón.

6.2 Extracción de almidón de plátano (AlmP) y yuca (AlmY)

Para extraer el almidón de plátano y yuca se utilizó el método descrito por Flores-Gorosquera et al., (2004). Para ello, se tomó 1 kg de la pulpa, se cortó en trozos pequeños, se mezcló con una solución de ácido cítrico al 3% p/v, para evitar el pardeamiento u oxidación de la misma, y se obtuvo una mezcla final de pulpa-solución 1 g/mL. La mezcla anterior se licuó en una licuadora casera por 2 minutos. El licuado obtenido se filtró con un lienzo; la solución obtenida se recolectó en un beaker y el sólido que quedó en el lienzo fue lavado con 2L de agua destilada con el fin de obtener restos de almidón.

La solución obtenida se dejó precipitando durante 24 horas, posteriormente se eliminó el sobrenadante y se obtuvo el precipitado; el cual se esparció homogéneamente en bandejas de aluminio y se sometió a secado a temperatura ambiente durante 7 días. Finalmente, antes de realizar los ensayos de caracterización, el almidón de plátano y yuca obtenido se secaron durante 3 días a 50°C para eliminar la humedad residual en las muestras, hasta peso constante, obteniéndose 9,82 g de almidón de plátano y 108,5 g de almidón de yuca.



Figura 12. Secado del almidón de yuca y plátano extraído.

Fuente: Elaboración propia.

Para calcular el rendimiento de extracción se utilizó la ecuación 1:

$$\%Rendimiento\ de\ extracción = \frac{W_m}{W_0} * 100 \quad (1)$$

Donde W_m es el peso del almidón seco obtenido, y W_0 es la materia prima utilizada para la extracción.

6.3 Caracterización del almidón

Las muestras del almidón obtenidas se caracterizaron a través de las siguientes técnicas:

Análisis infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR): el análisis infrarrojo se llevó a cabo para evidenciar la obtención del almidón. Para ello, la muestra se preparó dispersando el polímero en KBr y se formó una pastilla para el análisis (2:100, muestra: KBr). Los espectros se tomaron con 16 barridos en un FTIR Perkin Elmer spectrum one.

Contenido de Amilosa/Amilopectina por el método de yodo: para cuantificar el contenido de amilosa/amilopectina de las muestras de almidón, se preparó una curva de calibración de acuerdo con la metodología de (Fajardo et al., 2013) (Ma & Deng, 2017) con ligeras modificaciones. Para ello, se utilizó los patrones de amilosa y amilopectina de marca Sigma Aldrich, grado BCR® certified Reference Material.

El método consistió en preparar soluciones de los patrones de concentración 1 g/mL en una solución etanólica al 10% (v/v) de hidróxido de sodio 1M hasta que se disolvieron por

completo; en el caso de la amilopectina se calentó suavemente a 40°C durante 10 minutos para mejorar la solubilidad.

Se usaron las soluciones estándar de amilosa y amilopectina para preparar estándares de diferente concentración, entre 0 a 100% para amilosa y de 100 a 0% para amilopectina hasta un volumen final de 5mL. La curva de calibración se realizó a través de la absorbancia del complejo que forman con el yodo; por lo cual se tomó una alícuota de 1mL de los estándares anteriores, se llevó a pH neutro con 0,2mL de ácido acético 1M, se adicionó 1mL de la solución de I₂/KI al 0,2% y se llevó a un volumen final de 10mL con agua destilada. La solución se incubó durante 10 minutos en ausencia de luz. Finalmente se leyeron las absorbancias a 533 nm y 651 nm y se calculó la relación amilosa/amilopectina para cada concentración.

Una vez se construyó la curva, las muestras de almidón se prepararon de forma similar. Para ello se pesó aproximadamente 0,1g de almidón y se solubilizó en 10 mL de una solución etanólica al 10% preparada con NaOH 1M, la mezcla se agitó durante 10 minutos a 50 °C, se dejó enfriar y se llevó a un balón de 100mL, aforando con agua destilada, y así se obtuvo una solución final al 0,1% (p/v). Para formar el complejo y medir la absorbancia, se llevó a cabo el siguiente procedimiento: se tomó una alícuota de 1,5 mL de la solución anterior y se adicionó ácido acético 1% (v/v) hasta obtener un pH cercano a 6-7 (200 µL); luego se adicionó 1mL de la solución de yodo (I₂/KI) al 0.2%. La mezcla final se llevó a un aforo de 10mL con agua destilada, se incubó la muestra por 10 minutos y se midió la absorbancia a 533 y 651 nm.

Peso molecular del almidón

Para determinar el peso molecular del almidón se utilizó la metodología de Leach, (1963) y Heitmann & Mersmann, (1995). Para ello, se preparó soluciones de almidón de concentración 0,2% (p/v) en una solución de NaOH 1M y se calculó la viscosidad intrínseca $[\eta]$, ecuación 2, de acuerdo con la aproximación de Solomon y Ciutâ (Kwaambwa et al., 2007), para obtener el peso molecular de cada muestra según la ecuación empírica de Mark-Houwink, Mv , ecuación 3 donde K y α son constantes que dependen del polímero, solvente y temperatura, para éste caso se utilizaron $K=0,113$ (mol.mL/g) y $\alpha=0,5$ (Heitmann & Mersmann, 1995).

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c} * \sqrt{\eta_{sp} - \ln(\eta_r)} \quad (2) \quad M_v = e^{\left[\frac{1}{\alpha} * \ln\left(\frac{[\eta]}{K}\right)\right]} \quad (3)$$

Calorimetría diferencial de barrido (DSC): las transiciones térmicas del almidón se estudiaron por calorimetría diferencial de barrido usando un equipo Q100 de TA Instruments. Las muestras se analizaron en una cápsula hermética de aluminio y los termogramas se tomaron a 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno.

Análisis termogravimétrico (TGA): se desarrolló en un analizador termogravimétrico en un equipo Q500 de TA Instruments. Las muestras se calentaron desde 30 °C hasta 750 °C a una velocidad de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno. Los análisis termogravimétricos se realizaron para establecer cambios térmicos del almidón obtenido, y comparar con los nuevos materiales obtenidos.

Etapa II. Preparación y caracterización de copolímeros tipo injerto de almidón con poli (etilenglicol) metil éter (Am-mPEG₁₅₄₀)

Para la modificación del almidón de yuca y plátano con poli(etilenglicol) metil éter (mPEG₁₅₄₀, marca Sigma Aldrich, peso molecular 1540 Da), primero se modificó el mPEG₁₅₄₀ con anhídrido maleico (Am, marca Sigma Aldrich).

6.4 Modificación del mPEG₁₅₄₀ con Am

De acuerdo con el esquema de la Figura 13, se llevó a cabo la modificación del mPEG₁₅₄₀ con Am. Para ello, se empleó la metodología descrita por Long. G., Yang. X., Zhang. Y., Pu. J., Liu. L., Lin. L., Li. Y., Liao. F., (2013) y Chang. F., Tsao. C., Lin. A., Zhang. M., Levengood. S., Zhang. M, (2016), efectuando ligeras modificaciones en el procedimiento; la cual consistió en mezclar de forma física el Am (1 g) y el mPEG (14 g) en una relación molar 1:1. La mezcla se calentó a 70 °C en un baño de glicerina durante 22 horas; posteriormente, se disolvió en agua y se precipitó con ciclohexanol, utilizando una relación 1:2, v/v de solución del polímero: ciclohexanol respectivamente; hasta formar una pasta blanda. Dado que el Am es soluble en acetona y el polímero modificado también, se disolvió el precipitado en acetona, y se precipitó de nuevo con ciclohexanol, de esta manera se eliminó el Am sin

reaccionar. La muestra se secó a temperatura ambiente durante 5 días, y luego se llevó a la estufa a 50°C durante 3 días hasta peso constante, obteniéndose 12g de Am-mPEG₁₅₄₀.

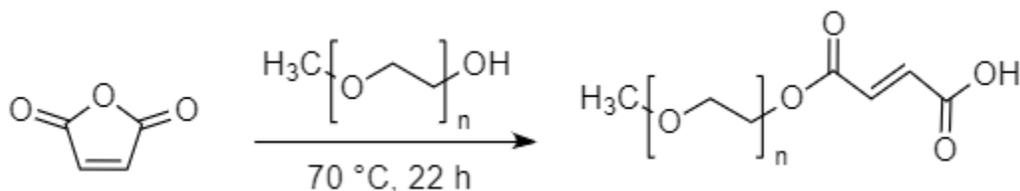


Figura 13. Esquema de reacción entre el anhídrido maleico (Am) y el poli(etilenglicol) metil éter (mPEG₁₅₄₀).

Para calcular el porcentaje de rendimiento de la reacción, se tuvo en cuenta la siguiente ecuación:

$$\text{moles Am} = \frac{\text{Masa utilizada de Am}}{\text{Masa molar Am}} = \frac{1\text{g}}{98,06\text{g/mol}} = 0,01 \text{ moles Am}$$

$$\begin{aligned} \text{moles mPEG}_{1540} &= \frac{\text{Masa utilizada de mPEG}_{1540}}{\text{Masa molar mPEG}_{1540}} = \frac{14\text{g}}{1540\text{g/mol}} \\ &= 0,0097 \text{ moles mPEG}_{1540} \approx 0,01 \text{ moles} \end{aligned}$$

La división de las moles nos determina la relación molar, la cual tomaremos 1:1 como aproximación:

$$\text{Relación molar} = \frac{0,01}{0,01} = 1$$

Para calcular los gramos teóricos de Am-mPEG₁₅₄₀, se realizó el siguiente cálculo, teniendo en cuenta que el peso molecular del Am-mPEG₁₅₄₀ teórico es 1637 g/mol:

$$\begin{aligned} \text{gramos teórico de Am - mPEG}_{1540} &= 0,01 \text{ moles Am} * \frac{1 \text{ mol Am - mPEG}_{1540}}{1 \text{ mol Am}} * \frac{1637 \text{ g}}{1 \text{ mol Am - mPEG}_{1540}} \\ &= 16,37\text{g} \approx 16,4\text{g} \end{aligned}$$

El rendimiento de la reacción fue calculado de acuerdo con la ecuación 4:

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{\text{masa (g) Am - mPEG}_{1540} \text{ experimental}}{\text{masa (g) Am - mPEG}_{1540} \text{ teóricos}} * 100 \quad (4)$$

El polímero modificado se caracterizó por FTIR para establecer el nuevo enlace formado, en este caso un grupo éster entre el grupo hidroxilo del mPEG₁₅₄₀ y el anhídrido maleico.

Además, se determinó el contenido de grupos carboxilo por titulación potenciométrica, para ello se pesó 10mg de muestra (Am-mPEG₁₅₄₀) y se solubilizó en 5mL de agua destilada durante 4 horas a 50 °C. Se midió el pH antes de titular la solución con hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 M, el cual estuvo entre 6 y 6,6. Se utilizó un blanco; el cual consta de mPEG₁₅₄₀ sin modificar. Para cuantificar el porcentaje de carboxilo, se utilizó las siguientes ecuaciones 5 y 6, la cual fue reportada por (Ortega et al., 2014).

$$meq. acidez = \frac{[(V_s - V_b)mL * C_{NaOH} * 100]}{peso mta (g)} \quad (5)$$

Donde,

meq. acidez: miliequivalentes de acidez

V_s: volumen de NaOH gastados en la muestra

V_b: volumen de NaOH gastados en el blanco

C_{NaOH}: concentración de NaOH en normalidad

0,045 es el peso molecular del grupo -COOH en moles/L

$$\%Carboxilo = \frac{meq. acidez}{100 g de mPEG} * 0,045 \quad (6)$$

6.5 Modificación del almidón (AlmP y AlmY) con Am-mPEG₁₅₄₀

Cada almidón, de plátano y yuca, fue modificado en tres relaciones en peso diferentes, 1: 1, 1: 2 y 1: 3, almidón: Am-mPEG₁₅₄₀, respectivamente, Figura 14.

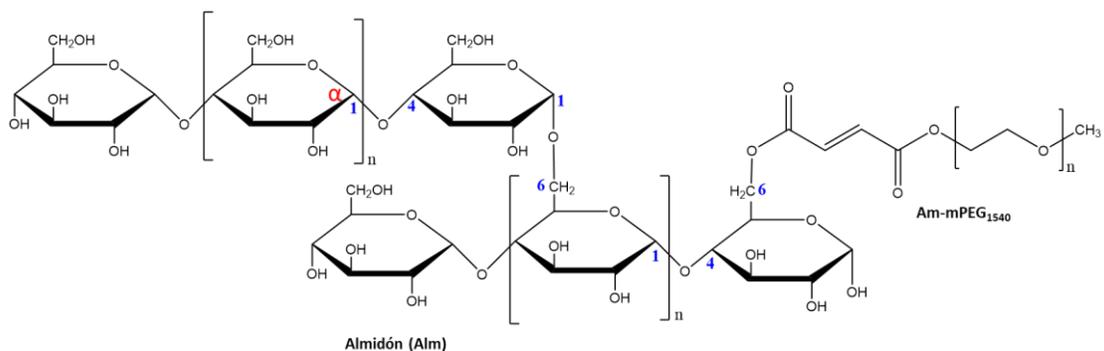


Figura 14. Esquema del almidón modificado con Am-mPEG₁₅₄₀.

Para llevar a cabo cada modificación se pesó 0,2 g de almidón y se disolvió en una solución etanólica al 10%, preparada con hidróxido de sodio (NaOH) 1 M durante 2 horas, a 55 °C y con agitación magnética constante. Pasado este tiempo se agregó a la solución la respectiva cantidad de Am-mPEG₁₅₄₀ y se continuó con la reacción durante 2 horas más con agitación magnética constante. Posteriormente, se adicionó ácido clorhídrico (HCl) concentrado hasta que se obtuvo un pH cercano a 6,6. Cuando se logró este pH, se observó que el almidón modificado inició su precipitación. El polímero se terminó de precipitar con acetona, para lo cual se adicionó en una relación 1:2 (v/v) de solución de polímero: acetona; lo cual garantiza la eliminación de Am-mPEG₁₅₄₀ que no reaccionó, pues este es soluble en dicho solvente. Una vez se precipitó el polímero, se decantó el material y el sobrenadante se descartó. El precipitado se sometió a secado en estufa a una temperatura de 50°C durante 24 horas. Finalmente, se pesó la muestra obtenida para establecer el rendimiento de la reacción, y el porcentaje de modificación. Para calcular el porcentaje en masa de la reacción, se utilizó la ecuación 7:

$$\%Rendimiento = \frac{\text{masa (g) Alm: Am - mPEG}_{1540} \text{ obtenido}}{\text{masa (g) Alm} + \text{Am - mPEG}_{1540}} * 100 \quad (7)$$

6.6 Caracterización

Los polímeros obtenidos se caracterizaron por FTIR para evidenciar la modificación del almidón con Am-mPEG₁₅₄₀. con la finalidad de observar las bandas características que indiquen la presencia de un nuevo enlace formado para comparar los materiales obtenidos, la muestra se preparó dispersando el polímero en KBr y se formó una pastilla para el análisis

(2:100, muestra:KBr). Los espectros se tomaron con 16 barridos en un FTIR Perkin Elmer Spectrum One. Por su parte, se realizó análisis de TGA y DSC, como se describió en el apartado anterior para establecer cambios en las propiedades térmicas en comparación con los materiales de partida.

Etapa III. Preparación y formación de películas a partir del copolímero tipo injerto de AlmP:Am-mPEG₁₅₄₀ y AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀

6.7 Preparación y formación de películas

En esta etapa se utilizó un diseño factorial multinivel donde los factores considerados fueron; el tipo de almidón (AlmY y AlmP), la relación en peso Alm: Am-mPEG₁₅₄₀ (1:1, 1:2, y 1:3), y porcentaje p/v de la película (0,5, 1 y 2%). La tabla 3 resume las muestras del diseño factorial. Las propiedades térmicas fueron evaluadas por DSC y la biodegradabilidad por solubilidad de las películas.

Tabla 3. Diseño factorial multinivel ajustado para la obtención y caracterización de las películas de Alm: Am-mPEG₁₅₄₀.

Fuente: Elaboración propia.

| Factores | Tipo de almidón | Relación en peso | Porcentaje de película | |
|----------|-------------------|------------------|------------------------|------------------------|
| | | | Sin Gly* | Con Gly* (50% %p/p) |
| | AlmY ^a | AlmY:Am-mPEG 1:1 | 0,5% | 0,5% |
| | | | 1,0% | 1,0% |
| | | | 2,0% | 2,0% |
| | | AlmY:Am-mPEG 1:2 | 0,5% | 0,5% |
| | | | 1,0% | 1,0% |
| | | | 2,0% | 2,0% |
| | | AlmY:Am-mPEG 1:3 | 0,5% | 0,5% |
| | | | 1,0% | 1,0% |

| | | | | | |
|----------------|-------------------|----------------------|------|------|------|
| Niveles | AlmP ^b | AlmP:Am- mPEG 1:1 | 2,0% | 2,0% | |
| | | | 0,5% | 0,5% | |
| | | | 1,0% | 1,0% | |
| | | AlmP:Am- mPEG 1:2 | 2,0% | 2,0% | |
| | | | 0,5% | 0,5% | |
| | | | 1,0% | 1,0% | |
| | | AlmP:Am- mPEG 1:3 | 2,0% | 2,0% | |
| | | | 0,5% | 0,5% | |
| | | | 1,0% | 1,0% | |
| | | | | 2,0% | 2,0% |

^aAlmY: almidón de yuca. ^bAlmP: almidón de plátano. Gly: glicerol

Las películas se formaron por fundición o “casting” utilizando el polímero y como estabilizante glicerol (Gly). Para ello, se utilizó tres concentraciones (%p/v) diferentes (0,5, 1 y 2%) del polímero. Se pesó aproximadamente 10, 20 y 40mg del polímero AlmY: Am-mPEG₁₅₄₀ o AlmP: Am-mPEG₁₅₄₀, y se solubilizó en 2mL de agua; las soluciones se homogenizaron por agitación magnética y calentamiento no continuo a 90°C durante 10-15 min o hasta disolver el polímero, para evitar que se evaporara el agua. Las soluciones se adicionaron en recipientes de acrílico de volumen de 5mL y diámetro 3cm, y se llevaron a la estufa a 34°C durante 48 horas (Torres et al., 2011).

Las películas con glicerol (Das et al., 2019) se prepararon a partir del copolímero tipo injerto de AlmP:Am-mPEG₁₅₄₀ ó AlmY-Am-mPEG₁₅₄₀ en diferentes concentraciones de (0,5, 1 y 2%); se utilizó el procedimiento descrito previamente, pero el glicerol se adicionó en un 50% en peso con respecto al polímero, una vez se solubilizó el polímero. Se agitó durante 5 minutos más y se adicionó la solución en recipientes de acrílico de volumen de 5mL y diámetro de 3cm, y se llevaron a la estufa a 34°C durante 48 horas.

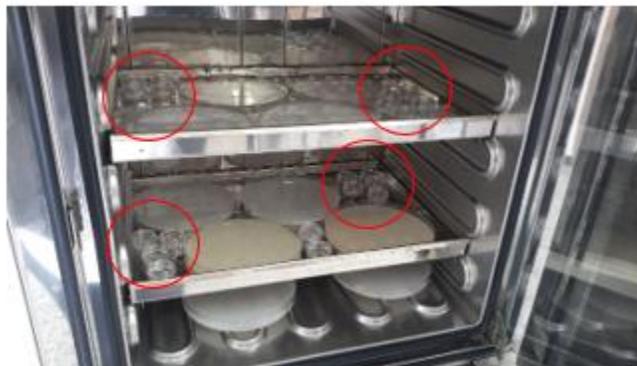


Figura 15. Secado de las películas en estufa de recirculación de aire.

Fuente: Elaboración propia

6.8 Caracterización

Calorimetría diferencial de barrido (DSC): las transiciones térmicas de los polímeros se estudiaron por calorimetría diferencial de barrido usando un equipo Q100 de TA Instruments. Las muestras fueron analizadas en una cápsula hermética de aluminio y los termogramas fueron tomados a 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno. Los análisis térmicos se realizaron para establecer cambios térmicos con respecto a las películas obtenidas y los polímeros de partida.

Solubilidad de las películas en agua: las películas con diámetro de 2 cm se sumergieron en 3mL de agua destilada durante 4 horas a temperatura ambiente. Se registraron observaciones cada hora, dado que las películas no se pudieron retirar del recipiente.

Etapa IV. Aplicación de las películas en una fruta climatérica

Se seleccionó el polímero con mayor temperatura de descomposición, y que formará películas homogéneas. El polímero se disolvió en agua desionizada en una concentración de 2% (p/v). Las fresas previamente lavadas y desinfectadas con hipoclorito de sodio (100 ppm) durante 2 min, fueron inmersas en la solución formadora de película durante 60 s. Las fresas se secaron a temperatura ambiente durante 12 h, y luego fueron almacenadas a una

temperatura de 6 °C (temperatura de nevera). La pérdida de peso de la fruta recubierta y no recubierta fue determinada durante 4 días. Las medidas se hicieron por triplicado y los datos se expresaron de acuerdo con la ecuación 8:

$$\%Pérdida\ de\ peso = \frac{peso\ inicial - peso\ final}{peso\ inicial} * 100 \quad (8)$$

7. RESULTADOS Y ANÁLISIS

7.1 Extracción y caracterización del almidón de plátano (AlmP) y yuca (AlmY)

A partir de la cantidad de materia prima utilizada que fue 1000 g de plátano de la especie *Musa Paradisiaca* y así mismo para la yuca de la especie *Manihot Esculenta* sin cáscara, se obtuvo 9,82 g de almidón seco de plátano (AlmP) como se puede observar en la figura 16 a) y se obtiene 108,59 g de almidón seco de yuca (AlmY) como se refleja en la figura 16 b).

El porcentaje de rendimiento experimental se calculó a partir del peso inicial de la materia prima utilizada para cada almidón (1000 g) y los gramos obtenidos de cada uno. Así, se obtuvo un porcentaje del 0,99% para el AlmP y 10,9% para el AlmY. De acuerdo con el estudio realizado por Dávila, (2014) para el almidón obtenido de plátano de la especie *Musa Paradisiaca*, se concluye que posiblemente el estado fisiológico del producto y la variedad de plátano utilizada tiene influencia en el proceso de extracción; ya que al comparar el rendimiento con el proceso realizado por Salcedo-Mendoza et al., (2016), se encuentra que existe un mayor porcentaje de obtención de este, en donde se reporta un resultado entre el 11% - 20%. En el caso del almidón de yuca de la especie *Manihot Esculenta* Crantz, pudo haber tenido influencia la variedad de yuca utilizada, ya que se evidencia un porcentaje mayor de obtención de almidón, en donde refleja un resultado de 18% (Salcedo-Mendoza et al., 2016).

Ahora bien, al comparar los resultados de obtención del almidón de yuca con el de plátano, se puede decir que el de yuca tiene un mayor rendimiento debido a su baja composición de humedad (Cerón et al., 2011).

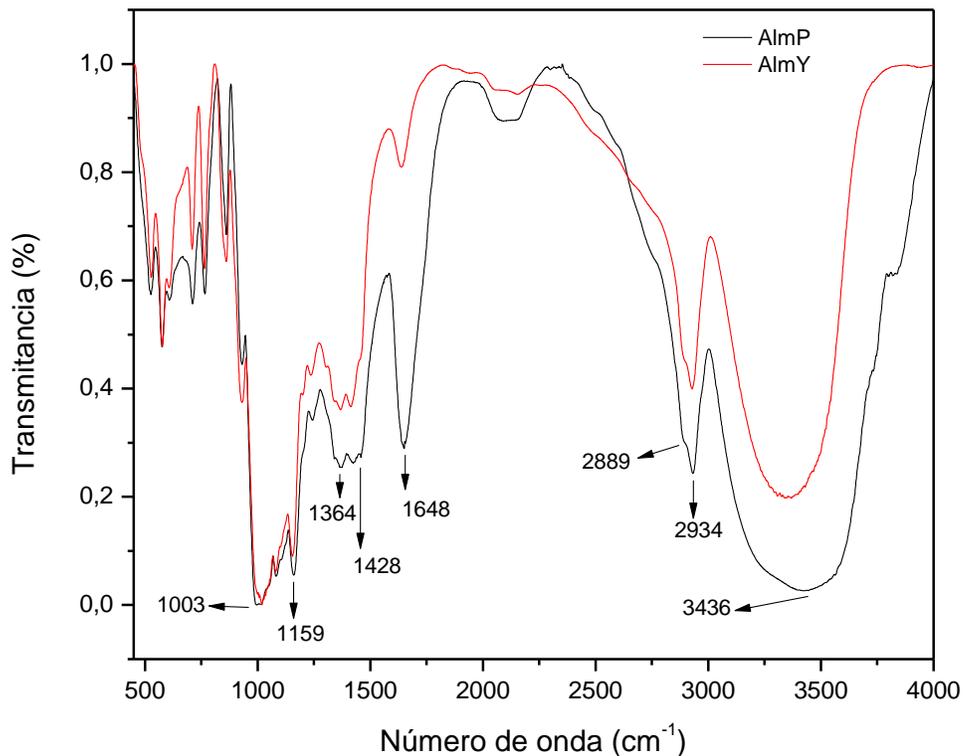


Figura 16 a) Rendimiento de almidón plátano (AlmP) y b) Rendimiento de almidón yuca (AlmY).

El almidón de yuca y plátano fueron caracterizados por las técnicas FTIR, DSC, TGA, viscosidad intrínseca para obtener el peso molecular; y se determinó el contenido de amilosa/amilopectina. De acuerdo con lo anterior se obtuvieron los siguientes resultados:

7.1.1 Análisis infrarrojo

De acuerdo con la gráfica 1 se observa el espectro infrarrojo del almidón extraído a partir de yuca (AlmY) y plátano (AlmP), en el cual se evidencia una banda ancha en 3436 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del grupo hidroxilo u -OH presentes en la estructura del polisacárido; en 2934 cm^{-1} y 2889 cm^{-1} se observa un estiramiento del enlace C-H. En 1648 cm^{-1} se observa una banda característica del enlace C-O asociada con el grupo OH; también se puede atribuir a carbonilo de amida tipo I de algunas proteínas presentes en el material (Hadisoewignyo et al., 2017). Sin embargo, en esta región también es susceptible solaparse una banda alusiva a humedad o agua fisi-sorbida. En 1428 y 1364 cm^{-1} se observan bandas características de flexión del enlace C-H. Las bandas entre $1159\text{-}1003\text{ cm}^{-1}$ corresponden al enlace C-O-, C-C, C-O-H y en 929 cm^{-1} es característica de la vibración del anillo del carbohidrato (Abdullah et al., 2018).

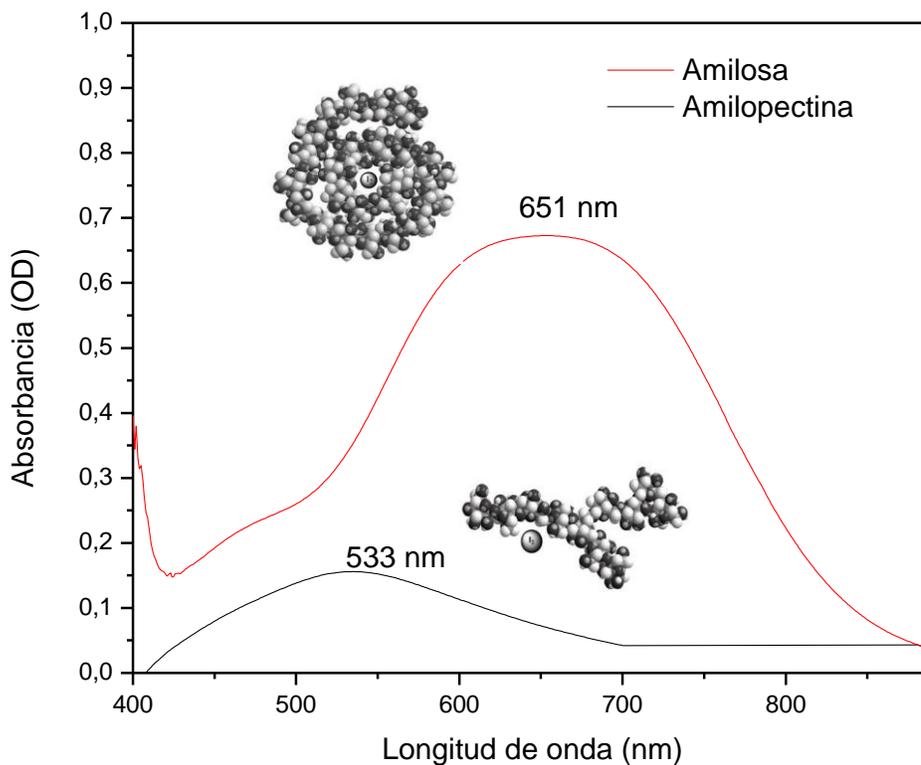


Gráfica 1. Espectro infrarrojo del almidón de plátano (AlmP) y yuca (AlmY).

Fuente: Elaboración propia.

7.1.2. Contenido de amilosa y amilopectina

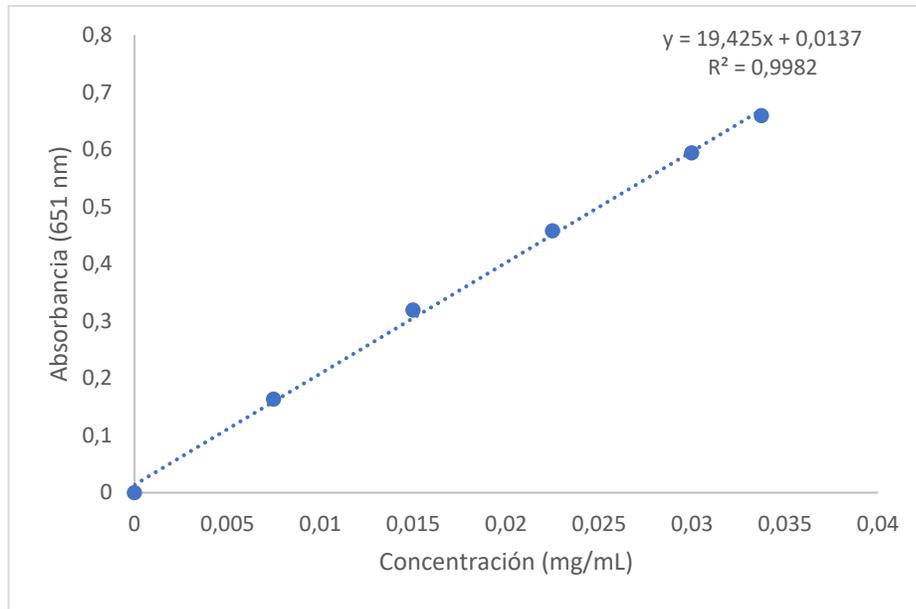
El contenido de amilosa y amilopectina se caracterizó por el método espectroscópico donde se formó un complejo colorimétrico entre el yodo y, la amilosa y la amilopectina, generando una absorción a diferente longitud de onda. La gráfica 2, evidencia que la amilosa absorbe a 651 nm y la amilopectina a 533 nm, valores coherentes con lo reportado en la literatura (Herrero-Martínez et al., 2004). Esta diferencia radica en la disposición de las cadenas de cada fragmento, la amilosa rodea de forma más fácil los átomos de yodo, mientras que la amilopectina es un fragmento polimérico ramificado, lo cual hace que la interacción sea diferente y absorba a una longitud de onda menor; como lo ilustra la imagen dentro de las curvas de absorción (Carrasaquero Durán & Navas, 2015).



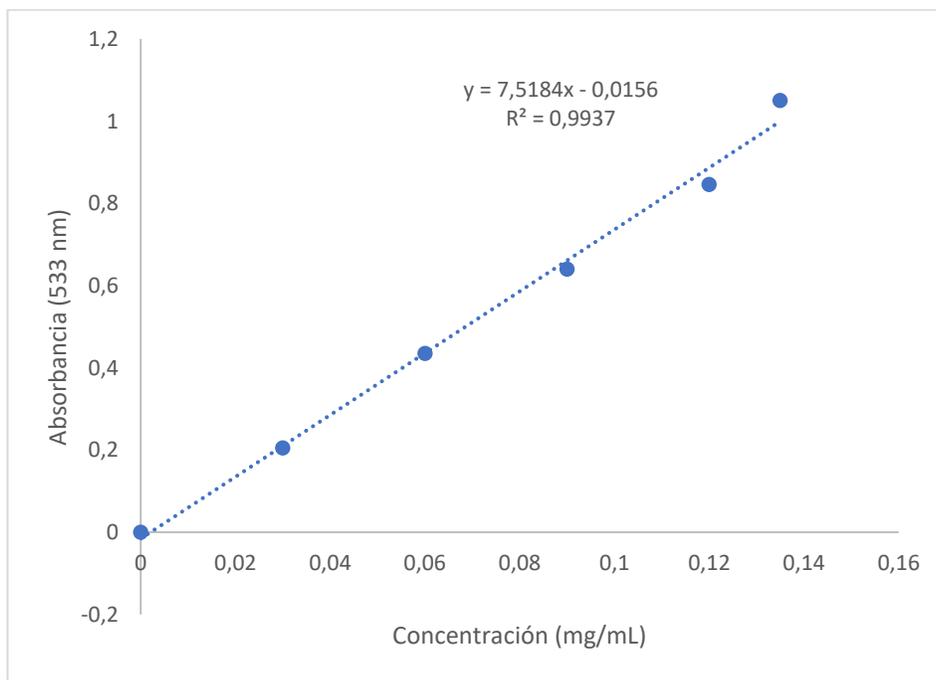
Gráfica 2. Curvas de absorción del estándar de amilosa y amilopectina Ilustración del complejo con yodo.

Tomada de Carrasaquero Durán & Navas, (2015).

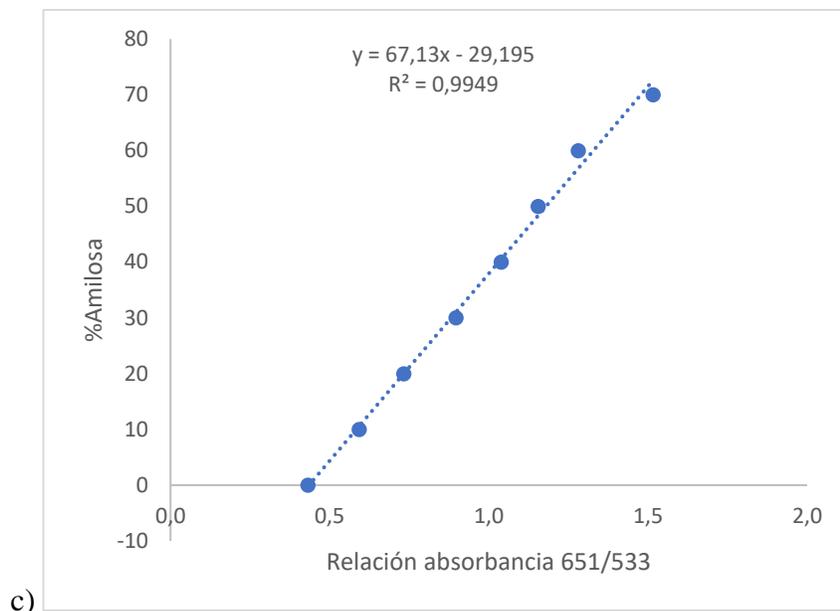
La gráfica 3a) presenta la curva de calibración para la determinación del contenido de amilosa, a una absorbancia de 651 nm. Se observa que es lineal y que su coeficiente de relación se encuentra en 0,9982, por otro lado, la gráfica 3b) representa la curva de calibración para amilopectina a una absorbancia de 553 nm; la gráfica es lineal y su coeficiente de relación se encuentra en 0,9937. Por su parte, dado que se puede generar interferencias en la lectura de la absorbancia por la presencia de la mezcla de amilosa/amilopectina en el almidón, se utilizó un segundo método para cuantificar el porcentaje de amilosa de cada almidón (Zhu et al., 2008), donde se obtuvo un coeficiente de relación de 0,9949, gráfica 3c).



a)



b)



Gráfica 3. Curvas de calibración del estándar de a) amilosa, b) amilopectina y c) amilosa/amilopectina.

De acuerdo con las curvas de calibración se obtuvo la concentración de amilopectina en cada muestra de almidón. La tabla 4 evidencia que ambas muestras de almidón presentan mayor contenido de amilosa, pero el AlmP (0,65 mg/mL, 64,9%) tiene un mayor contenido en comparación con la muestra de AlmY (0,48 mg/mL, 48,2%). Por su parte, los resultados de la amilopectina indican que ambos almidones tienen menor concentración de este fragmento polimérico; y el almidón de plátano presentó una concentración mayor con respecto al almidón de yuca. Al comparar los resultados de este trabajo con previos estudios, se encuentra que tienen coherencia, se observó que el almidón proveniente de plátano tiene un porcentaje de amilosa entre el 40-60%, y que la diferencia radica en el origen, propiedades del suelo de cosecha y especie de plátano utilizada (Bi et al., 2017; Chávez-Salazar et al., 2017; Pelissari et al., 2017; Roman et al., 2019), y factores como la humedad de la muestra, dado que el almidón absorbe agua y la retiene por interacciones intermoleculares como puentes de hidrógeno, generando errores en la medida (Hernández-Medina et al., 2008). Además, que el almidón de yuca tiene menor contenido de amilosa y que su contenido depende de la fuente de extracción (Charles et al., 2005; Freitas et al., 2004; Rolland-Sabaté et al., 2012).

Tabla 4. Contenido de amilosa y amilopectina en el almidón de plátano y de yuca.

Fuente: Elaboración propia

| Muestra | Concentración Amilosa (mg/mL) | Concentración Amilopectina (mg/mL) |
|--------------------|--|---|
| Almidón de plátano | 0,65 ± 0,001 (64,9 ± 0,04 %) | 0,16 ± 0,0 (16,3 ± 0,0 %) |
| Almidón de yuca | 0,48 ± 0,001 (48,2 ± 0,03 %) | 0,14 ± 0,0 (13,5 ± 0,0 %) |

Esta composición influye en propiedades como la solubilidad, viscosidad, formación de gel, temperatura de gelatinización y permeabilidad al vapor. Donde un mayor contenido de amilosa permite una mayor solubilidad en agua, y una mayor tendencia a la retrogradación de los geles (Alvis et al., 2008) y (Zhang et al., 2005)

La relación amilosa–amilopectina, produce características definitivas en las propiedades funcionales del almidón, debido a la aplicación específica de este en el desarrollo de un producto. La principal característica de la amilosa es que favorece la retrogradación de sus pastas durante el enfriamiento, lo que ocasiona el fenómeno de sinéresis, mientras que la amilopectina presenta pastas espesas lo que permite que se retrograden de forma tan fácil cuando se enfría (Alvis et al., 2008). La capacidad de los almidones de formar películas se relaciona con el contenido de amilosa y de la arquitectura de sus componentes, primordialmente la distribución del tamaño de las cadenas (Omar Rolando García Acosta, Magda Ivonne Pinzón Fandiño, 2013).

Las cadenas de amilopectina en solución poseen una mínima tendencia a interactuar y de esta manera los geles de dicho polisacárido son débiles, cohesivos y flexibles. Por el contrario, las cadenas lineales de amilosa en solución poseen una alta tendencia a interactuar por enlaces de hidrógeno y así mismo, un alto contenido de amilosa que provee soluciones y películas más rígidas y fuertes (Omar Rolando García Acosta, Magda Ivonne Pinzón Fandiño, 2013).

7.1.3. Peso molecular

De acuerdo con la metodología descrita, se encontró los siguientes valores de viscosidad y peso molecular para los dos almidones extraídos, tabla 5.

Tabla 5. Resultados de viscosidad intrínseca y peso molecular del almidón de plátano y yuca obtenidos.

Fuente: Elaboración propia.

| Almidón (Alm) | $[\eta]$ (mL/g) | Mv (Da) |
|----------------|-----------------|-----------------------|
| Plátano (AlmP) | $189,0 \pm 7,3$ | $1,3 \pm 0,15 * 10^6$ |
| Yuca (AlmY) | $455,4 \pm 0,1$ | $7,2 \pm 0,01 * 10^6$ |

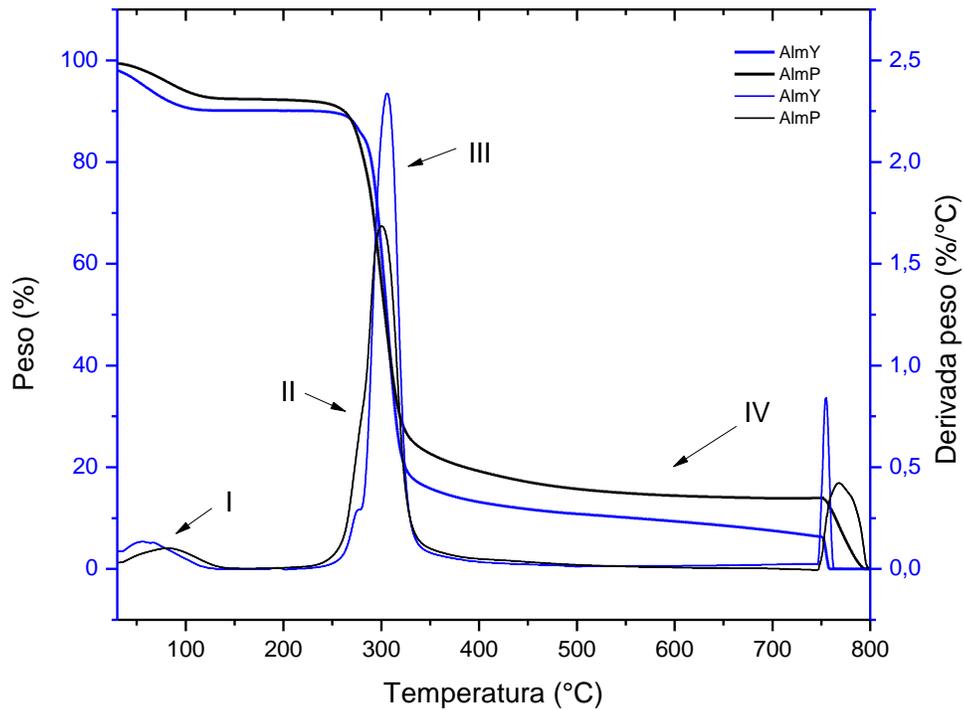
Como se observó en la tabla 5, el peso molecular del almidón de plátano fue de $1,3 * 10^6$ Da y el de yuca fue de $7,2 * 10^6$ Da, la magnitud de los valores obtenidos tiene coherencia con lo reportado en la literatura ya que de acuerdo con el estudio de Espinosa-Solis et al., (2009) y Agama-Acevedo et al., (2015), el almidón de plátano extraído de la especie *Musa Paradisiaca* L, Valery, Macho y Enano Gigante presenta un peso molecular en el rango de $2,88 * 10^8$ Da a $3,37 * 10^8$ Da. Por otra parte, en el estudio de Bi et al., (2017) y (Bi et al., 2017) Zhengbiao. G., Cheng. Li., Zhaofeng. Li., Caiming. Li., (2017) se observaron pesos moleculares de valor 2,5, 3,2 y $4,2 * 10^7$ Da para almidón extraído de plátano verde de las especies *Musa Dwarf Red* (MDR), *Musa ABB Pisang* (MPA), y *Musa AAA Cavendish* (MC), respectivamente. El almidón de yuca se encuentra cerca de $2,187 * 10^7$ Da, de acuerdo con el estudio realizado por Xia et al., (2017). La diferencia en los pesos moleculares se debe a la fuente de extracción de este, la distribución y longitud de la cadena compuesta por amilopectina, la cual contribuye principalmente a la polidispersidad de esta cadena polimérica y a una mayor viscosidad (Agama-Acevedo et al., 2015). Como se observó en los resultados del contenido de amilosa y amilopectina, los almidones presentan un mayor contenido de amilosa, lo cual influye en la obtención de viscosidades relativamente bajas; el mecanismo que explica este proceso se relacionan con la capacidad de hinchamiento del grano de almidón, propiedad que se define de acuerdo con el tipo de amilosa, soluble o no soluble; cuando se tiene amilosa soluble esta permite obtener películas más claras, lo cual es de interés en la aplicación de

recubrimientos; mientras que las amilosa insoluble evita el proceso de hinchamiento y conlleva viscosidades más bajas (Hernández-Medina et al., 2008; Kong et al., 2015; Lan et al., 2015).

Algunos estudios afirman que el tamaño de grano influye en el peso molecular, dado que esta propiedad depende el volumen ocupado en solución; de manera cualitativa se observó que el almidón de plátano tiene un aspecto más fino en comparación con el grano del almidón extraído de yuca, sin embargo, esto podría comprobarse haciendo uso del microscopio de luz (Rivero-Guerra, 2018); y podría ser una explicación a la diferencia entre los pesos moleculares. Además, el valor de viscosidad intrínseca, una medida del tamaño de una molécula en solución, evidencia que las moléculas de almidón de yuca tienen un mayor tamaño pues su valor fue más grande, $455,4 \pm 0,1$ mL/g en comparación con $189,0 \pm 7,3$ mL/g (Bi et al., 2017).

7.1.4. Análisis térmicos DSC y TGA

La tabla 6 presenta las principales pérdidas en peso de acuerdo con los termogramas de TGA para cada almidón que se muestran en la gráfica 4. Se observa una primera pérdida (I) la cual se debe a la humedad presente en la muestra que fue de 7,1% para el almidón de plátano y de 8% para el almidón de yuca; la segunda pérdida (II) para el AlmP de 0,6% y para AlmY 1,5%. no tiene precedente en alguna publicación, pero se debe posiblemente a la descomposición de unidades más pequeñas del almidón, es decir, oligómeros. La tercera pérdida (III) es muy representativa ya que para el AlmP se encuentra una pérdida de peso de 78,4% y para AlmY de 83,3% que corresponde a la fase de descomposición pirolítica de los biopolímeros presentes (amilosa y amilopectina), la fase de descomposición presente se observa en su máximo pico a una temperatura de 300 °C, resultados que están de acuerdo con previos estudios (Luchese et al., 2018; Nordin et al., 2018). La pérdida IV se puede atribuir a un proceso de formación de los productos de combustión, el 13.9% para AlmP y el 7,2% para AlmY corresponden al componente residual de la muestra (Álzate Carvajal et al., 2013).



Gráfica 4. Análisis termogravimétrico del almidón de plátano (AlmP) y yuca (AlmY).

Fuente: Elaboración propia.

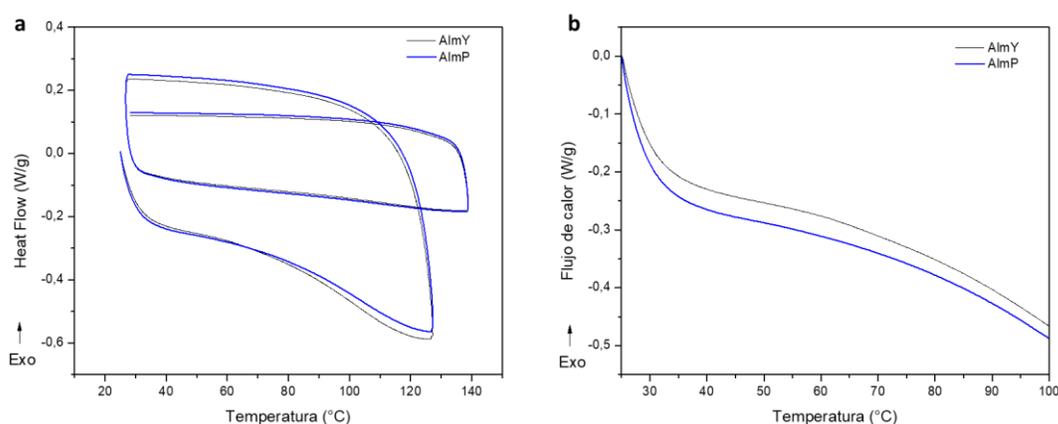
Tabla 6. Temperaturas de descomposición y pérdidas en peso para el almidón de plátano (AlmP) y yuca (AlmY).

Fuente: Elaboración propia.

| Pérdida | Temperatura (°C) | | Peso (%) | |
|------------|------------------|-----------|----------|------|
| | AlmP | AlmY | AlmP | AlmY |
| I | 83 | 57 | 7,1 | 8,0 |
| II | 268 | 270 | 0,6 | 1,5 |
| III | 300 | 306 | 78,4 | 83,3 |
| IV | 420 - 780 | 400 - 780 | 13,9 | 7,2 |

Mediante el análisis DSC se pueden identificar diferentes comportamientos térmicos asociados con el agua y el almidón, como: la temperatura de transición vítrea o T_g , que es la temperatura a la cual se da un cambio de estado de un polímero amorfo vítreo (rígido) a un estado viscoso o gomoso. La gelatinización, la cual indica la capacidad que tiene el gránulo de almidón para absorber agua en las zonas inter-micelares amorfas que son de mayor acceso por su forma desorganizada, pasando así de una forma semi-cristalina a una amorfa. Y la retrogradación del almidón, que puede verse como un proceso opuesto a la gelatinización, donde se pasa a una estado cristalino por rearrreglo de los segmentos solubles del almidón y los fragmentos insolubles, después del calentamiento, propiciando la formación de cristales (Abdullah et al., 2018; Aldana et al., 2005).

De acuerdo con previos estudios, el almidón presenta una T_g entre 35-100 °C, la temperatura de gelatinización se da en un rango de 55-90 °C, y la de retrogradación en un rango de 50-110 °C; y estos dependerán de la fuente de extracción del almidón (maíz, papa, plátano, yuca, entre otros) (Perdomo et al., 2009; Pérez et al., 2014; Roman et al., 2019). Sin embargo, para observar estos cambios térmicos es necesario hacer una preparación previa de la muestra, como soluciones de almidón y envejecimiento de estas para obtener cambios notables en los termogramas. La gráfica 5 no evidenció ningún cambio debido a que el análisis se hizo con los gránulos secos y no con un contenido de humedad cercano al 25-30%, ni el proceso de envejecimiento necesario para percibir los cambios térmicos (Pérez et al., 2014).



Gráfica 5. Análisis DSC del almidón de plátano (AlmP) y yuca (AlmY) a) termograma completo de las dos muestras de almidón y b) ampliación del termograma entre 25 – 100°C.

Fuente: Elaboración propia.

7.2 Modificación del almidón de plátano (AlmP) y yuca (AlmY) con Am- mPEG₁₅₄₀ y su caracterización

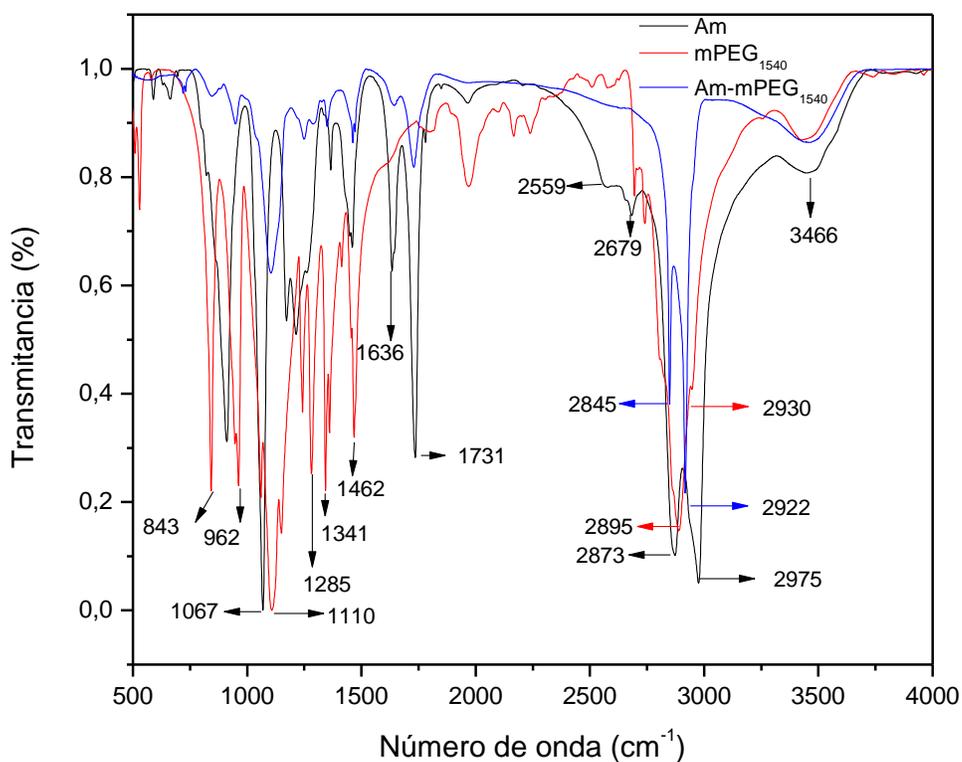
Antes de realizar la modificación química del almidón con mPEG₁₅₄₀, se utilizó una molécula que permitiera unir el almidón con el mPEG₁₅₄₀, dado que ambos compuestos sólo presentan grupos hidroxilo en su estructura. De esta manera se utilizó el anhídrido maleico (Am), molécula que se uniría al mPEG₁₅₄₀ formando un nuevo enlace éster, y dejaría disponible un grupo carbonilo de ácido carboxílico para ser unido al grupo hidroxilo (-OH) del almidón que se encuentra en el carbono 6, Figura 14. Se obtuvo un rendimiento de reacción del 73,3%; y el análisis FTIR evidenció la modificación, como se explica a continuación.

7.2.1 Análisis infrarrojo

De acuerdo con la gráfica 6, se observan los espectros superpuestos de los compuestos Am, Am-mPEG₁₅₄₀ y le polímero después de su purificación Am- mPEG₁₅₄₀. En 3466 cm⁻¹ se observa una banda característica del grupo hidroxilo (-OH). Las señales entre 2975 y 2845 cm⁻¹ se asocian con estiramiento del enlace C-H; región en la cual puede estar solapada el estiramiento del -OH del ácido carboxílico. En 1731 cm⁻¹ encontramos la banda característica del carbonilo de anhídrido; sin embargo, para el caso del material modificado también se observa con menor intensidad, la cual puede deberse a carbonilo de éster. En 1636 cm⁻¹, Am presenta una banda característica de estiramiento del enlace C=C, la cual también se aprecia en menor intensidad en la muestra Am-mPEG₁₅₄₀; y su flexión en 1460 cm⁻¹. Para el caso del Am, en la región de 1285-1067cm⁻¹ se encuentra el estiramientos simétrico y asimétrico de los enlaces C-CO-O-CO-C. Por su parte para el caso del mPEG y del material modificado se encuentra el estiramiento del enlace C-O de grupo éter, alcohol y éster, en esta misma región (Sari et al., 2017), (Sclavons et al., 2000) y (Sclavons et al., 2005).

Por otro lado, se observan corrimientos de las bandas o señales características entre los espectros, lo cual también evidencia la modificación química. Dentro de estas se observa que la banda característica del enlace C-H para el Am están en 2873 y 2975 cm⁻¹; y al analizar

las bandas del mPEG modificado (Am-mPEG₁₅₄₀), estas presentan un corrimiento hacia la izquierda, generando una menor transmitancia a número de onda menor, 2845 y 2922 cm⁻¹. Adicional a esto, la señal en 1067 cm⁻¹ característica del enlace C-CO-O-CO-C, presentó un corrimiento a la derecha, obteniéndose una señal cerca de 1110 cm⁻¹ para Am-mPEG₁₅₄₀. Para el enlace C=C del Am, señal característica que se encuentra cerca de 1460 cm⁻¹, también se observó un ligero corrimiento a mayor número de onda.



Gráfica 6. Espectros infrarrojo superpuestos de: anhídrido maleico (Am), polietilenglicol metil éter (mPEG₁₅₄₀) y del polímero después de modificar (Am- mPEG₁₅₄₀).

Fuente: Elaboración propia.

Por su parte el contenido de grupos carboxilo para el Am-mPEG₁₅₄₀ fue del 3%, de acuerdo con la ecuación 6; lo cual también evidencia la modificación del mPEG₁₅₄₀ con Am.

Una vez obtenido el Am-mPEG₁₅₄₀; se modificó cada almidón (Alm); en general se obtuvo un peso del material entre 0,15-0,25 g, después de la modificación. Sin embargo, dado que no se conoce el peso molecular del polímero modificado o el porcentaje de modificación, no se calculó el rendimiento de reacción, pero si en masa, como se observa en la tabla 7. Además, se caracterizó por otras técnicas para evidenciar su modificación.

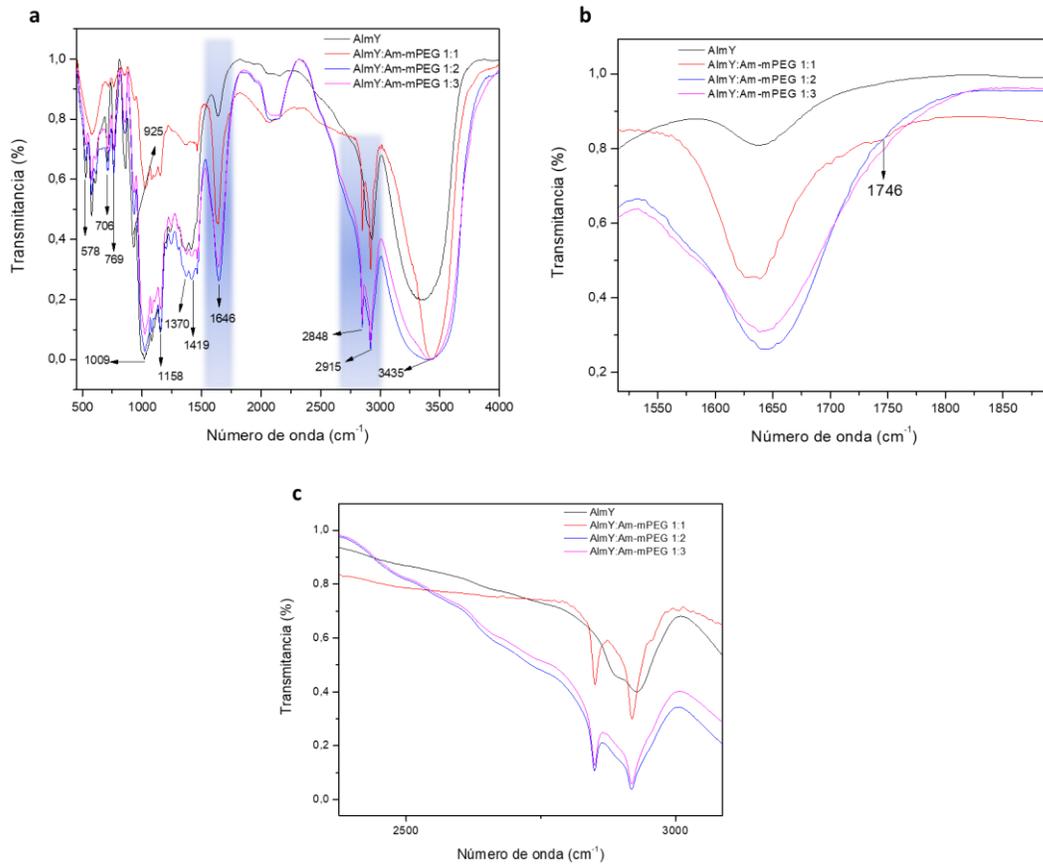
Tabla 7. Rendimiento en masa del almidón modificado con Am-mPEG₁₅₄₀ en diferente relación en peso.

| Muestra | %Rendimiento en masa |
|----------------------------------|-----------------------------|
| AlmY:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:1 | 44,2 ± 10,4 |
| AlmY:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:2 | 33,9 ± 6,3 |
| AlmY:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:3 | 33,3 ± 3,6 |
| AlmP:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:1 | 45,8 ± 3,8 |
| AlmP:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:2 | 42,8 ± 1,0 |
| AlmP:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:3 | 30 ± 2,5 |

En las gráficas 7 y 8 se muestra los espectros infrarrojos del almidón de yuca y plátano sin modificar y modificado con Am-mPEG₁₅₄₀ en diferente relación en peso. Al compararlos, estos presentan una similitud en las bandas o señales características. La banda pronunciada en 3435 cm⁻¹ es característica del grupo hidroxilo de almidón, la cual también puede estar solapada con humedad, lo cual fue evidenciado en el estudio de Warren, Gidley, & Flanagan, (2016), donde muestras de almidón hidratadas fueron analizadas, mostrando un comportamiento de los infrarrojos similar. Además, se puede evidenciar con la intensidad de la banda en 1646 cm⁻¹, que es características de muestras con humedad. Las señales en 2915 y 2848 cm⁻¹ son asignadas a estiramiento del enlace C-H; como se denota en la gráfica 5 y 6 c), se observa un aumento significativo de dichas señales en comparación con el espectro de almidón de plátano y yuca (color negro), debido a la presencia de grupos -CH₂ y -CH₃ que presenta el Am-mPEG₁₅₄₀. La banda en 1419 y 1370cm⁻¹ son asociadas a flexión del enlace C-H. La región entre 1158 y 1009 cm⁻¹ es característica del enlace C-O de grupos éter, éster

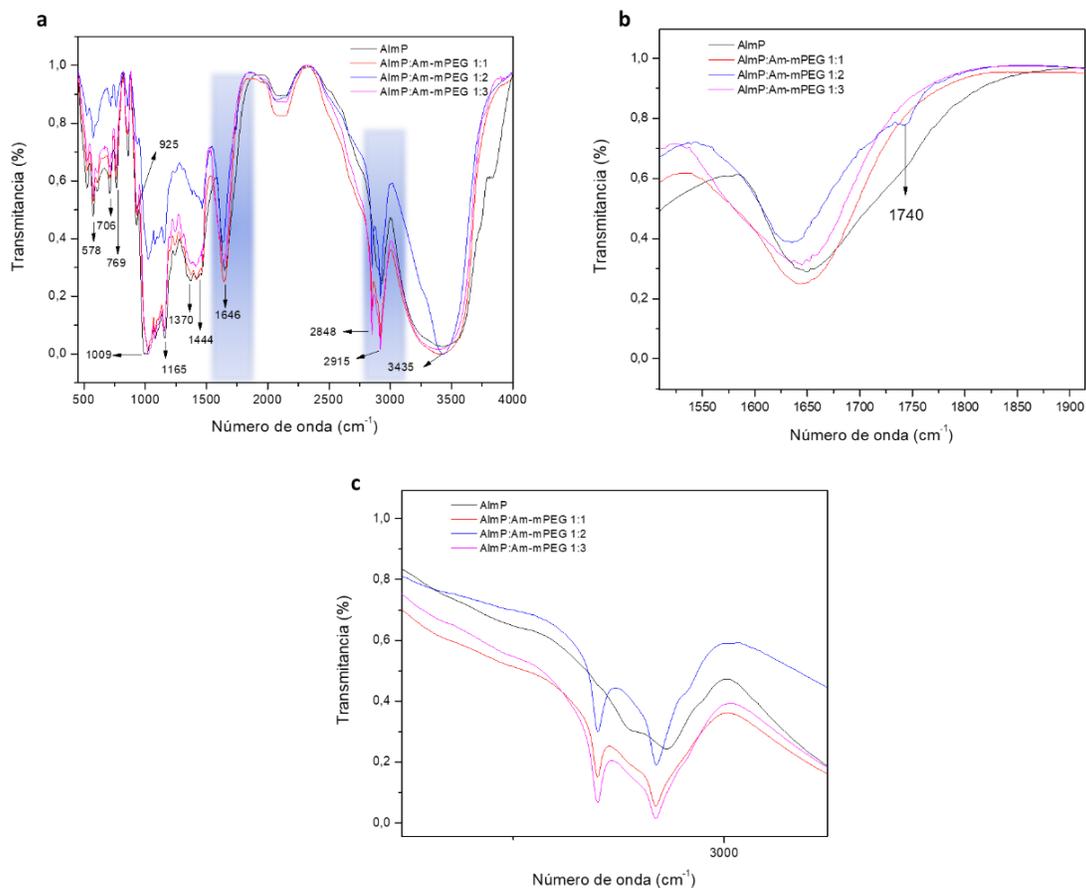
y C-OH. En 925 cm^{-1} se encuentra la señal característica de la vibración del anillo del carbohidrato. La banda en 706 cm^{-1} se asocia a la flexión del grupo metileno $-\text{CH}_2-$ (Muscat et al., 2014; Warren et al., 2016). Ahora bien, se esperaría una banda pronunciada para grupo éster cerca de 1700 cm^{-1} ; sin embargo, esta no fue muy evidente. Al ampliar la zona entre $1500\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$, gráfica 7 y 8 b), se observa una banda en 1740 cm^{-1} para el caso de las muestras AlmY: Am-mPEG₁₅₄₀ 1:1, y para AlmP: Am-mPEG₁₅₄₀ 1:2; posiblemente debido a que la banda en 1646 cm^{-1} es ancha y el pico en 1740 cm^{-1} es tan pequeño puede estar solapada y no se evidencia claramente en todas las muestras.

Se observa que tanto para los copolímeros obtenidos con AlmY y AlmP, presentan desplazamientos de las bandas características del enlace C-H en 2848 y 2915 cm^{-1} , donde los copolímeros presentan dicho corrimiento a menor número de onda, y el porcentaje de transmitancia es mayor, es decir la intensidad de la banda aumentó. Esto es coherente, ya que al adicionar la cadena de Am-mPEG₁₅₄₀ se insertan nuevos enlaces C-H.



Gráfica 7. Comparación de los espectros infrarrojos del almidón de yuca (AlmY) sin modificar y modificado en diferente relación peso a peso con Am-mPEG1540: a) espectros completos, b) ampliación de la región de grupo de carbonilo de éster, c) ampliación de la región de grupo de carbonilo éster, c) ampliación de la región del enlace C-H.

Fuente: Elaboración propia.



Gráfica 8. Comparación de los espectros infrarrojos del almidón de plátano (AlmP) sin modificar y modificado en diferente relación peso a peso con Am-mPEG₁₅₄₀: a) espectros completos, b) ampliación de la región de grupo de carbonilo de éster, c) ampliación de la región del enlace C-H.

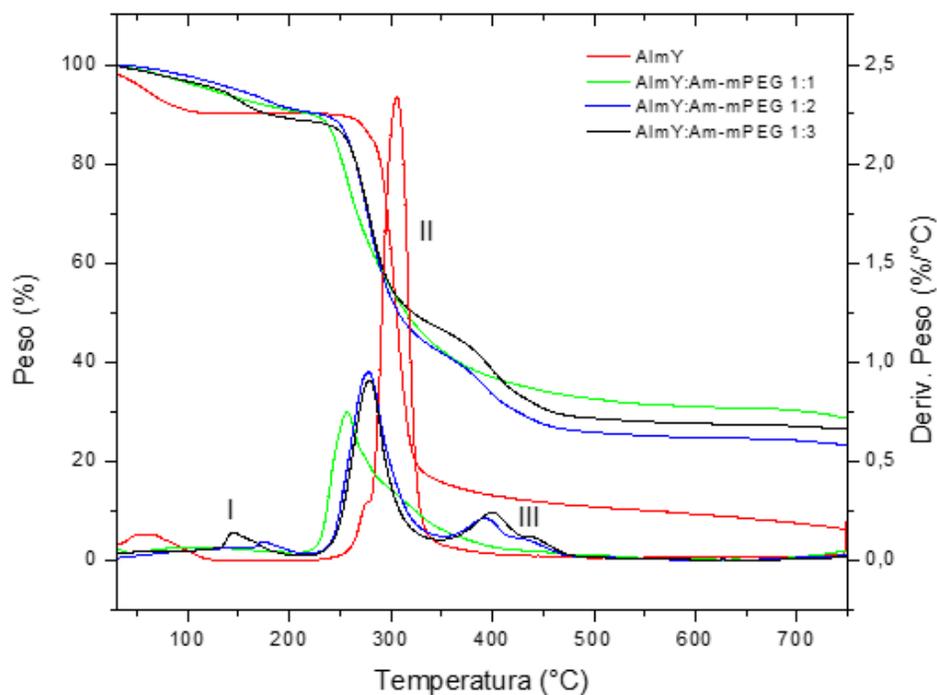
Fuente: Elaboración propia.

7.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

De acuerdo a las gráficas 9 y 10, se observa que los termogramas presentan perfiles similares, es decir, se observan tres pérdidas principalmente. La primera pérdida (I) está asociada a la humedad de las muestras o agua fisisorbida, el almidón presenta una temperatura en 86 °C, y las muestras modificadas temperaturas entre 56-66 °C; esto significa que el almidón tiene una mayor interacción con el plastificante, de esta manera los sitios que presentan puentes de

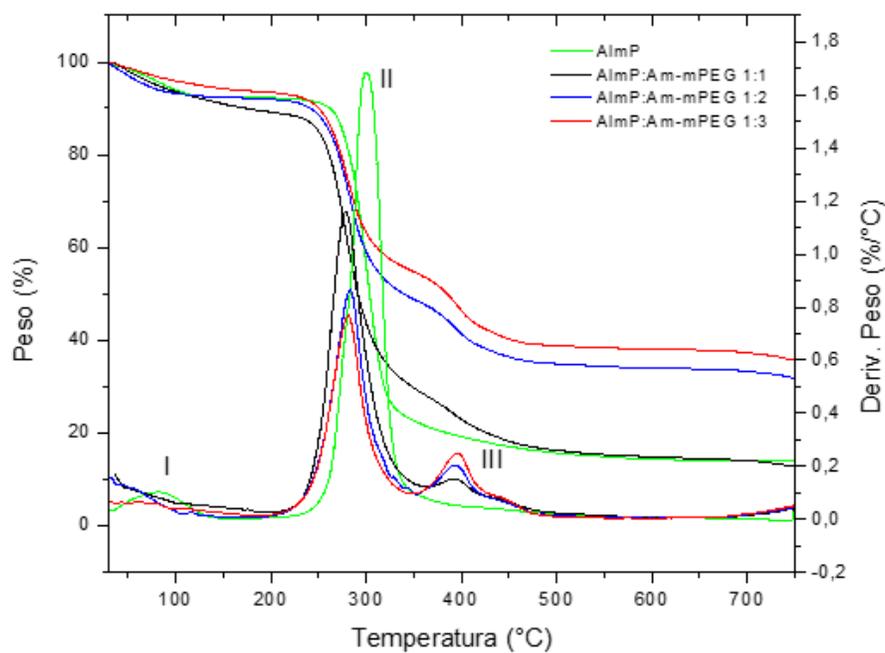
hidrógeno en el almidón sin modificar ahora son ocupados por el plastificante Am-PEG₁₅₄₀ (Silva Nykänen et al., 2014). Por su parte, la segunda pérdida (II) se debe a la descomposición del almidón sin modificar y modificado, sin embargo, la muestra sin modificar presenta una temperatura de descomposición en 300 °C, mientras que los copolímeros presentan una temperatura de descomposición menor en 278 °C. Finalmente, la tercera pérdida (III) entre 395-450 °C se deben a la descomposición de las cadenas de mPEG, como lo evidencian varios estudios (Ferrarezi et al., 2013; Kou et al., 2019; Kwon & Kim, 2006). Es notable que la muestra con mayor modificación evidenciada por FTIR, AlmY: Am-mPEG₁₅₄₀ 1:1, presentó una temperatura de descomposición del pico principal en 256 °C, la cual está relacionado con la presencia del Am-mPEG₁₅₄₀. La inserción de cadenas de mPEG tiene como función ser plastificante, es un compatibilizante de fases de polímeros o sirve como puente para promover interacciones entre fases, generando mayor movilidad de cadena y disminución de la rigidez del polímero, logrando que la temperatura de descomposición o fusión disminuya; es decir, a menor fuerzas de cohesión, disminuye la temperatura de descomposición (Ferrarezi et al., 2013; Li et al., 2018).

De acuerdo con el análisis de TGA y FTIR se puede concluir que el almidón de yuca y plátano fueron modificados con Am-mPEG₁₅₄₀; pero la relación en peso no genera cambios significativos en la temperatura de descomposición. Sólo en la muestra AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:1 se observó una menor temperatura.



Gráfica 9. Termogramas del almidón de yuca sin modificar y modificado con Am-mPEG1540 en diferente relación en peso.

Fuente: Elaboración propia.



Gráfica 10. Termogramas del almidón de plátano sin modificar y modificado con Am-mPEG₁₅₄₀ en diferente relación en peso.

Fuente: Elaboración propia.

Para establecer un posible porcentaje de modificación, las técnicas más adecuadas serían resonancia magnética de protón y carbón (H^1 y ^{13}C RMN) o cromatografía de permeación en gel (GPC) para determinar los pesos moleculares. Sin embargo, dado que no se tuvo acceso a estas técnicas, esto hace parte de las perspectivas de este trabajo. Teniendo en cuenta el porcentaje o pérdida en peso obtenido por TGA para el mPEG₁₅₄₀. De acuerdo con la tabla 8, se observa que la pérdida en peso de cada muestra en el pico III tiene un aumento proporcional o coherente con la relación en peso Alm:Am-mPEG₁₅₄₀, es decir, a medida que aumenta la relación en peso, el valor obtenido por TGA aumenta; lo cual podría indicar que la modificación química podría tener un mismo comportamiento, pero es necesario evidenciar con técnicas adecuadas el porcentaje o relación molar real de la modificación química.

Por otro lado, se observa mayor pérdida de peso en las muestras de almidón de plátano modificado; lo cual podría indicar una mayor modificación en este almidón; lo cual es coherente con los resultados del contenido de amilosa, en el cual el AlmP presentó un mayor contenido con respecto al AlmY. Este segmento de amilosa es una forma más extendida del polímero, lo cual favorece la reacción la solubilidad del polisacárido y la reacción entre el grupo hidroxilo presente en el C6 y el grupo ácido carboxílico del Am-mPEG₁₅₄₀ (Zia-ud-Din et al., 2017).

Tabla 8. Porcentaje en peso obtenido por TGA para el segmento Am-mPEG₁₅₄₀.

Fuente: Elaboración propia.

| Muestra | % peso mPEG ₁₅₄₀ – pico III | Peso de la muestra (mg)utilizada en el análisis * | % Peso aproximado mPEG ₁₅₄₀ /Total de la muestra |
|-------------------------------|--|---|---|
| AlmY:mPEG ₁₅₄₀ 1:1 | 3,6 | 5,75 | 4 |

| | | | |
|-------------------------------------|------|-------|----|
| AlmY:mPEG₁₅₄₀ 1:2 | 8,2 | 6,85 | 8 |
| AlmY:mPEG₁₅₄₀ 1:3 | 9,9 | 10,75 | 10 |
| AlmP:mPEG₁₅₄₀ 1:1 | 10,3 | 6,45 | 10 |
| AlmP:mPEG₁₅₄₀ 1:2 | 13,0 | 6,25 | 13 |
| AlmP:mPEG₁₅₄₀ 1:3 | 16,2 | 7,25 | 16 |

*Sin humedad. Se asume un 5% de humedad en las muestras, de acuerdo con el análisis de TGA.

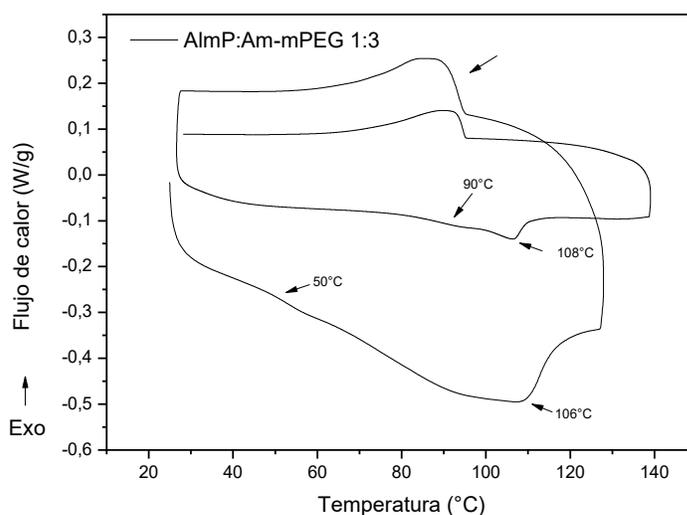
7.2.3 Análisis térmico por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Debido a que el contenido de mPEG₁₅₄₀ es un factor importante en las propiedades finales de las películas se seleccionó las muestras con mayor relación en peso AlmP:Am-mPEG y AlmY:Am-mPEG 1:3, para los siguientes estudios. Se ha encontrado que la inserción de PEG permite mejorar las propiedades de solubilidad del polímero de almidón, es un espaciador que permite una mayor distribución de las moléculas del polímero mejorando propiedades mecánicas, por su parte, el carácter anfifílico proporciona propiedades de barrera, incrementando la naturaleza hidrofóbica que permite repeler la humedad o presencia de agua, algo importante para ser utilizada en la aplicación como películas o recubrimientos. Esto se demostró en estudios donde se obtuvieron copolímeros de almidón-isocianato-PEG para formar películas (Muscat et al., 2014); además, el PEG confiere al almidón capacidad para ser procesado y aplicado (Movagharneshad & Najafi Moghadam, 2016).

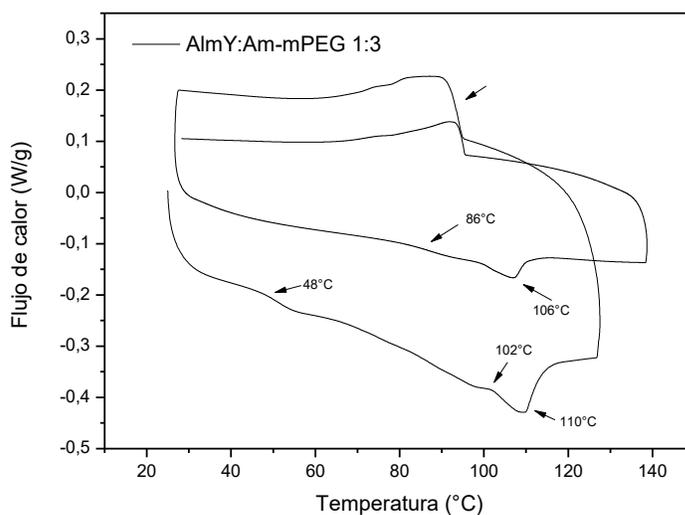
La gráfica 11 y 12 muestran los termogramas para la muestras seleccionadas con relación en peso 1:3, tanto para AlmP:Am-mPEG₁₅₄₀ como para AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀, respectivamente (Pérez et al., 2014). Cada termograma presenta dos curvas de interés, la primera se debe al borrado térmico donde se encuentran valores de temperatura 50 y 48 °C, y un pico endotérmico cerca de 106 y 110 °C, respectivamente. El borrado térmico permite eliminar solvente presente en el polímero y borrar la historia térmica del polímero, es decir, durante la síntesis y en procesos de post síntesis el polímero puede obtener una historia térmica que no necesariamente es el comportamiento real del nuevo material sintetizado, en especial en materiales con propiedades termoplásticas; para ello se calienta hasta cierta temperatura y luego se enfría. Por lo tanto, el ciclo de interés es el segundo, donde se observa una temperatura de 90 y 86°C, un evento térmico que se debe a la Tg del polímero, y un segundo

evento endotérmico que se debe al proceso de gelatinización a una temperatura cercana a los 100 °C, una propiedad importante, ya que implica un paso del orden molecular al desorden (Pascoal et al., 2013); así, a mayor temperatura de gelatinización mayor es su cristalinidad, lo cual está directamente relacionado con el contenido de amilopectina/amilosa. Si la temperatura de gelatinización es menor que 60°C, el polímero se puede gelatinizar durante el proceso de secado, lo cual no es deseado para la preparación de películas. En nuestro estudio se encuentra un comportamiento inusual, dado que estos polímeros presentaron un mayor contenido de amilosa, por ello se esperaría que el polímero tenga una mayor región amorfa lo cual induce a una menor temperatura de gelatinización (Sasaki et al., 2014). Sin embargo, se ha obtenido temperaturas de gelatinización mayor, posiblemente las cadenas de PEG influyen en el arreglo cristalino del polímero al mejorar la compatibilidad de las fases, permitiendo un arreglo más organizado de las cadenas; como lo muestran algunos estudios donde utilizaron PEG de diferente peso molecular (Ferrarezi et al., 2013).

Otros estudios indican que la temperatura cerca de 90°C es la temperatura de gelatinización, la cual continúa siendo alta; y que cerca de 100°C se encuentra la temperatura de fusión (Hadisoewignyo et al., 2017). Sin embargo, la forma de los eventos térmicos son característicos de Tg y gelatinización, como lo han descrito en previos estudios (Kweon et al., 2008; Silveira Hornung, 2018).



Gráfica 11. Análisis DSC del polímero AlmP:Am-mPEG₁₅₄₀ con relación en peso 1:3.



Gráfica 12. Análisis DSC del polímero AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀ con relación en peso 1:3.

7.3 Obtención y caracterización de películas a partir de copolímeros tipo injerto de AlmY:Am-mPEG y AlmP: Am-Mpeg

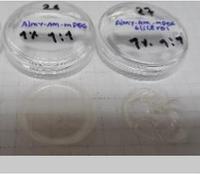
Las películas se formaron de acuerdo con la descripción de la metodología, en presencia y ausencia del glicerol, y con los diferentes polímeros. El glicerol es un plastificante que permite una disrupción de la estructura granular del almidón, permitiendo la formación de una fase continua y una solución homogénea del polímero, lo cual, a su vez permite la formación de películas homogéneas (Ferrarezi et al., 2013); es decir, afecta las propiedades mecánicas del almidón previniendo el agrietamiento o fractura de la película durante el almacenamiento o manipulación de la misma (Nguyen Vu & Lumdubwong, 2016).

De manera cualitativa se observó que algunas presentaron dificultad para su manipulación ya que no fue posible obtenerlas fuera del molde o eran de aspecto quebradizo. La tabla 9 evidencia el aspecto de las películas obtenidas y presenta una breve descripción del aspecto de estas; demostrando el efecto del uso del glicerol como plastificante, pero a su vez evidenciando como en otros estudios que la concentración de este plastificante es importante, pues puede afectar sus propiedades mecánicas y de barrera, como las de absorción de vapor

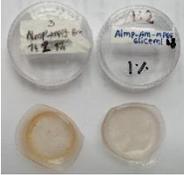
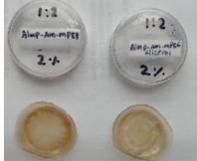
de agua (Noorbakhsh-Soltani et al., 2018); de esta manera las películas con mayor contenido de polímero (2%) y en presencia de glicerol no formaron películas con fácil manipulación y permanecieron adheridas al molde; posiblemente la presencia del mPEG₁₅₄₀ y el glicerol aumentan su carácter hidrofílico, y así su afinidad por la humedad, lo cual no es pertinente para aplicación que se estudia con estos polímeros.

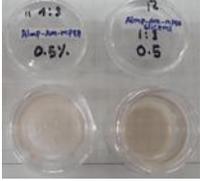
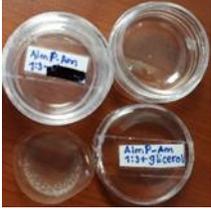
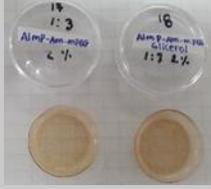
Tabla 9. Foto de las películas obtenidas a diferente relación en peso y porcentaje de película.

Fuente: Elaboración propia.

| Tipo de almidón | Relación en peso | Foto de las películas obtenidas | | Aspecto |
|-------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--|---|
| | | %p/v | Sin Gly – Con Gly | |
| AlmY ^a | AlmY:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:1 | 0,5% |  | En general, las películas de AlmY son transparentes. Pero al aumentar la concentración de polímero a 2% y en presencia de glicerol, presenta dificultad para ser extraída del molde. Se pudo observar que al adicionar el glicerol, las películas son menos quebradizas, son más suaves y se pueden manipular más fácilmente. |
| | | 1,0% |  | |
| | | 2,0% |  | |

| | | | |
|-------------------------------------|------|--|---|
| AlmY:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:2 | 0,5% |  | En general, las películas de AlmY son transparentes. Pero al aumentar la concentración de polímero a 2% y en presencia de glicerol, presenta dificultad para ser extraída del molde. Se pudo observar que al adicionar el glicerol, las películas son menos quebradizas, son más suaves y se pueden manipular más fácilmente. |
| | 1,0% |  | |
| | 2,0% |  | |
| AlmY:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:3 | 0,5% |  | En general, las películas de AlmY son transparentes. Al aumentar la concentración de polímero a 2% y en presencia de glicerol, no se presenta dificultad para ser extraída del molde. Se pudo observar que al adicionar el glicerol, las películas son menos quebradizas, son más suaves y se pueden |
| | 1,0% |  | |
| | 2,0% |  | |

| | | | | |
|-------------------|-------------------------------------|------|--|--|
| | | | | manipular más fácilmente. |
| AlmP ^b | AlmP:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:1 | 0,5% |  | En general, las películas de AlmP tienen una coloración marrón. Al aumentar la concentración de polímero a 2% y en presencia de glicerol, se presenta dificultad para ser extraída del molde. Se pudo observar que al adicionar el glicerol, las películas son menos quebradizas, son más suaves y se pueden manipular más fácilmente. |
| | | 1,0% |  | |
| | | 2,0% |  | |
| AlmP ^b | AlmP:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:2 | 0,5% |  | En general, las películas de AlmP tienen una coloración marrón. A menor concentración del polímero, 0,5%, con y sin glicerol, la película presenta dificultad para ser extraída del molde. Se pudo observar que al adicionar el glicerol, las películas son menos |
| | | 1,0% |  | |
| | | 2,0% |  | |

| | | | | |
|-------------------------------------|--------|---|---|---|
| | | | | quebradizas, son más suaves y se pueden manipular más fácilmente. |
| AlmP:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:3 | 0,5% |  | En general, las películas de AlmP tienen una coloración marrón. A menor concentración del polímero, 0,5%, con y sin glicerol, la película presenta dificultad para ser extraída del molde. Se pudo observar que al adicionar el glicerol, las películas son menos quebradizas, son más suaves y se pueden manipular más fácilmente. | |
| | 1,0% |  | | |
| | 2,0% |  | | |
| AlmY | Blanco | 0,5% |  | El blanco, es decir, las películas de AlmY en diferente concentración se formaron con aspecto transparente, observándose de manera cualitativa un cambio espesor. |
| | | 1,0% |  | |
| | | 2,0% |  | |
| | Blanco | 0,5% |  | El blanco, es decir, las películas de AlmP en |

| | | | |
|------|------|---|--|
| AlmP | 1,0% |  | diferente concentración se formaron con coloración marrón y más quebradizas que las de AlmY, observándose de manera cualitativa un cambio espesor al aumentar la concentración del polímero. |
| | 2,0% |  | |

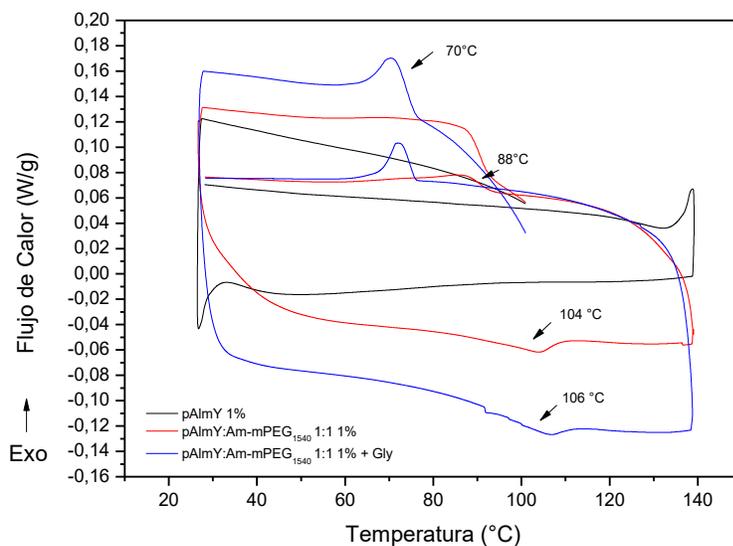
*Gly: glicerol. ^aAlmY: almidón de yuca, ^bAlmP: almidón de plátano

El uso de glicerol genera un mayor carácter hidrofílico, lo cual favorece que las películas adquieran humedad y queden adheridas al molde; por su parte, las que no tienen glicerol, tienen un carácter hidrofóbico mayor en comparación a las películas con glicerol, permitiendo una estructura más homogénea de los sistemas y la capacidad para ser manipuladas (Kim et al., 2009; Saputri et al., 2017). De acuerdo con lo anterior, se evaluó la apariencia y facilidad para manipular las películas, se seleccionaron las muestras para realizar la caracterización de estas por DSC. Dado que la mayoría de las muestras con 0,5% p/v de polímero no formaron películas de espesor suficiente para su manipulación fuera del recipiente o molde; no se caracterizaron. Y se seleccionaron las muestras: AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:1 al 1%, AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:3 al 2%, AlmP:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:1 al 1%, y AlmP:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:3 al 2%. Sin embargo, queda como perspectiva analizar las muestras AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:2 al 1% y AlmP:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:1 al 1%, las cuales también presentaron este comportamiento.

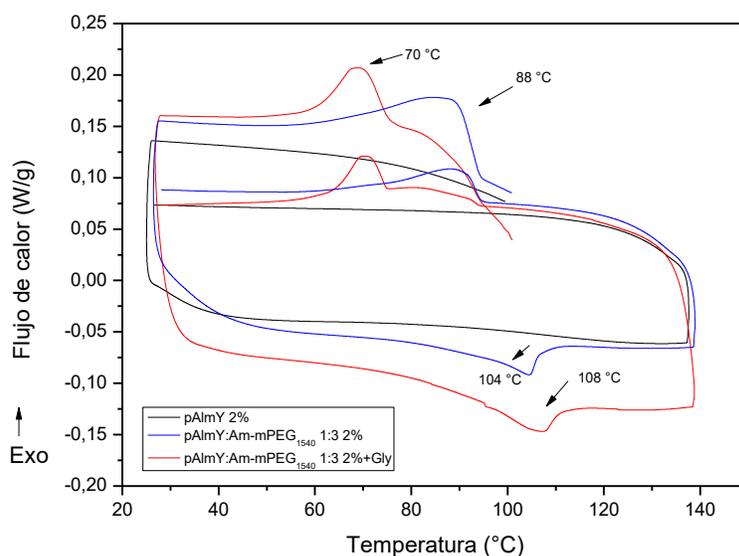
7.3.1 Análisis térmico por DSC

El análisis DSC mostró un comportamiento o perfiles térmicos similares en todas las muestras gráfica 13 y 14 para AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:1 al 1% y AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:3 al 2%, respectivamente; gráfica 15 y 16 para AlmP:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:1 al 1% y AlmP:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:3 al 2%, respectivamente. Se evidencia que las películas de almidón solo no tienen eventos térmicos evidenciables, similar a lo encontrado en el análisis de DSC del polímero de almidón sólo. El segundo termograma corresponde al análisis de la película formada con el respectivo polímero modificado sin glicerol; el comportamiento térmico muestra dos eventos uno cerca de 100° C y otro en 88°C; valores asociados a Tg. Cuando se tienen dos Tg indica la presencia de dos fases en toda la mezcla; así la Tg con valores cercanos a 88-90 °C corresponde al mPEG, y el valor cerca de 100 °C corresponde al almidón (Nguyen Vu & Lumdubwong, 2016); lo cual es diferente a lo encontrado en el polímero sólo; esto se debe a la presencia de agua, ya que al formar la película se disuelven en este medio generando un efecto plastificante y la organización de las cadenas de polímero es diferente a como se encuentran cuando no están formando la película . Por otro lado, las películas con glicerol (Gly) evidenciaron un pico en 70°C, lo cual se atribuye a la presencia del glicerol, para el cual se ha encontrado la Tg cerca este valor de temperatura (Arik Kibar & Us, 2013); pero además se observa una Tg cerca de 100°C y 88°C, asociado al almidón y al mPEG. La presencia de dos Tg indica la separación de fases, es decir, hay una zona rica en polímero y otra rica en el plastificante y el mPEG; lo cual no es adecuado para el uso de estas películas como recubrimientos, ya que significa que la mezcla no es homogénea y se verían afectadas propiedades mecánicas y de barrera (Arik Kibar & Us, 2013). Esta separación también se evidencia debido a que hay ligeros cambios en los valores de temperatura, pero no los suficientes para indicar que hay una influencia importante cuando se adiciona el glicerol; se esperaría que la Tg de almidón disminuya dado que los plastificantes permiten una mayor movilidad de cadena generando dicha disminución (Zia-ud-Din et al., 2017); pero en el presenta trabajo no hay cambios significativos, lo cual lleva a concluir que se debe reevaluar el uso del glicerol como plastificante y una concentración más baja (Souza et al., 2012). Si bien es uno de los plastificantes más utilizado, otros estudios sugieren el uso del sorbitol y el Tween 80, que aunque tienen naturaleza hidrofílica y anfifílica respectivamente, no son moléculas tan pequeñas como el glicerol, lo cual permite que penetre más fácilmente en la

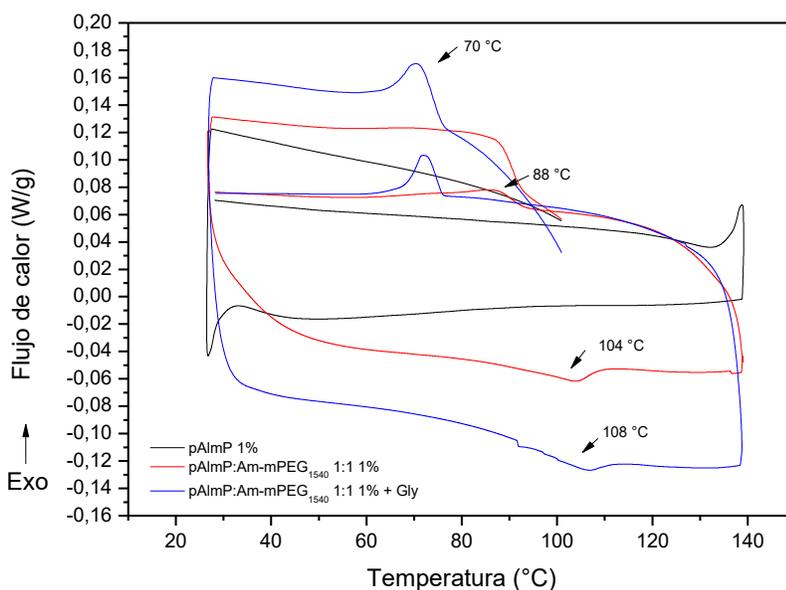
matriz del polímero disminuyendo las fuerzas atractivas entre las cadenas de polímero, lo que aumenta el volumen libre y movilidad de los segmentos poliméricos; y de esta manera favorece la difusión de agua en las películas, generando una mayor permeabilidad al vapor de agua y oxígeno, lo cual no es deseado para un recubrimiento (Nawab et al., 2017).



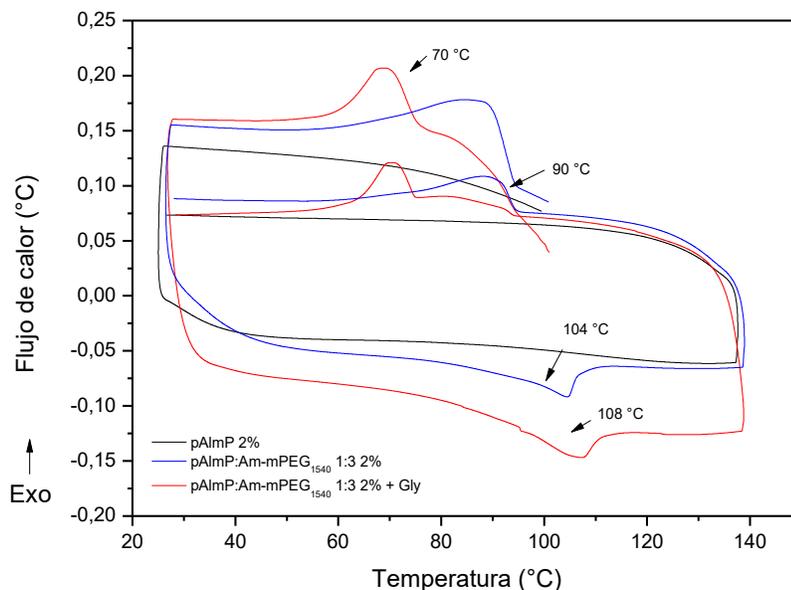
Gráfica 13. Análisis térmico por DSC de las películas obtenidas con 1% de AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:1 con y sin glicerol (Gly): Termogramas sin barrido térmico.



Gráfica 14. Análisis térmico por DSC de las películas obtenidas con 2% de AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:3 con y sin glicerol (Gly): Termogramas sin barrido térmico.



Gráfica 15. Análisis térmico por DSC de las películas obtenidas con 1% de AlmP:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:1 con y sin glicerol (Gly): Termogramas sin barrido térmico.



Gráfica 16. Análisis térmico por DSC de las películas obtenidas con 2% de AlmP:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:3 con y sin glicerol (Gly): Termogramas sin barrido térmico.

También es importante resaltar, que las propiedades térmicas no tienen una diferencia si se utiliza AlmY o AlmP; y tampoco se evidencia un efecto en la relación en peso de Am-mPEG₁₅₄₀. Para complementar estos estudios es necesario la caracterización de las películas en cuanto a la permeabilidad al vapor de agua, opacidad, entre otras. Sin embargo, esto queda dentro de las perspectivas del trabajo.

7.3.2 Solubilidad en agua

La solubilidad en agua es una medida de la biodegradabilidad y propiedades de barrera como permeabilidad al vapor de agua (Wang et al., 2017). En este caso se desarrolló esta prueba con el propósito de demostrar que son películas biodegradables, un aspecto importante teniendo en cuenta el impacto ambiental que ha generado otro tipo de empaques y recubrimientos (Lumdubwong, 2019). Si bien, los estudios de biodegradabilidad se deben realizar bajo condiciones biológicas como el uso de microorganismos o en condiciones de compostaje controladas, como lo mencionado en la norma ISO 14855; donde se cuantifica el proceso de desintegración por acción biológica a través del análisis de dióxido de carbono

generado. Sin embargo, con este ensayo se buscaba observar de forma cualitativa la desintegración de las películas en agua. Las muestras utilizadas fueron las disponibles en el momento, las cuales fueron las películas de AlmY y AlmP al 2%, y las películas de copolímero AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:3 y AlmP:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:3 al 2% sin glicerol. Los resultados muestran que la propiedad de gelatinización del almidón permite este comportamiento de gel cuando entra en contacto con agua, lo cual quiere decir que tiene afinidad por el agua, y es indicativo de biodegradabilidad (Chen et al., 2015), un aspecto que no se refuta cuando se habla de almidones; pero que se quería evidenciar en el presente trabajo.

Tabla 10. Solubilidad en agua.

Fuente: Elaboración propia.

| Tipo de almidón | Muestra- Sin Gly* | Descripción |
|-------------------------|---------------------------------------|---|
| AlmY^a | AlmY 2% | Al adicionar el agua la película se encoge, y con el tiempo su aspecto es más arrugado, como lo muestra la figura 17. |
| | AlmY:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:3 – 2% | |
| AlmP 2% | | |
| AlmP^b | AlmP:Am-mPEG ₁₅₄₀ 1:3 – 2% | A la hora se intentó sacar la película, pero esta se adhirió al recipiente formando una especie de gel; la única que quedó como un hidrogel fue la de AlmP. |

*Gly: glicerol. ^aAlmY: almidón de yuca, ^bAlmP: almidón de plátano.



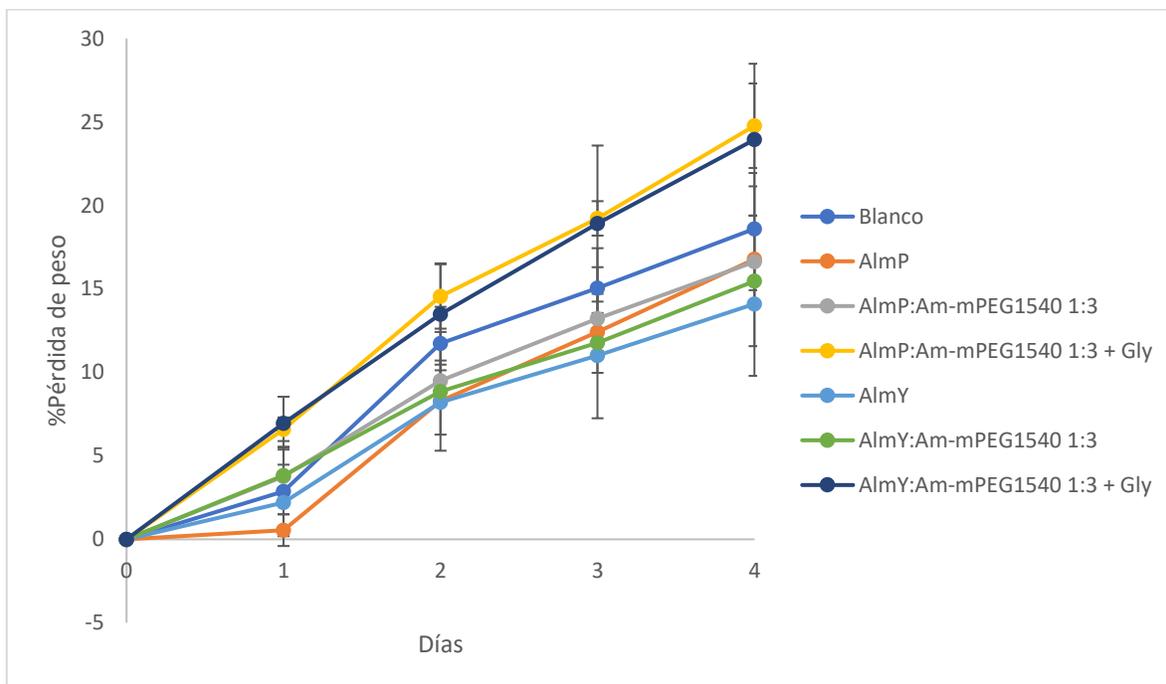
Figura 17. Películas antes y después de ser sumergidas en agua durante 4 horas.

Fuente: autoría propia.

7.4 Aplicación de los copolímeros tipo injerto de AlmY:Am- mPEG y AlmY: Am- mPEG en la conservación de una fruta climatérica

La aplicación de los recubrimientos se realizó con una fruta climatérica, la fresa, fruta que sufre un rápido y fácil daño postcosecha. Las muestras seleccionadas para llevar a cabo esta etapa final fueron los copolímeros de relación en peso 1:3 y concentración 2%; es decir: AlmP:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:3 – 2% y AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:3 – 2%; pero para realizar un comparativo con el uso de glicerol y el almidón sin modificar, se utilizó AlmP y AlmY al 2% y los polímeros modificados en presencia de glicerol; además, se tomó como blanco las fresas sin ningún recubrimiento. La gráfica 17 evidencia que el AlmP y AlmY tienen un mejor comportamiento de barrera a la humedad evitando la pérdida rápida de peso durante los 4 días en que fueron analizadas las frutas. Le sigue las muestras de los copolímeros sin glicerol, es decir, AlmP:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:3 – 2% y AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:3 – 2%. Esto es coherente con el análisis de DSC, donde se concluyó que las muestras formaban una matriz con separación de fases, y que el glicerol, al ser una molécula pequeña e hidrofílica penetra más fácilmente la matriz del polímero disminuyendo las fuerzas atractivas entre las cadenas de polímero, lo que aumenta el volumen libre y movilidad de los segmentos poliméricos; y de esta manera favorece la difusión de agua en las películas, generando una mayor permeabilidad al vapor de agua y oxígeno, lo cual no es deseado para un recubrimiento (Nawab et al., 2017). Este comportamiento es coherente con los estudios de Nawab et al., (2017), donde se observó que el uso de glicerol en recubrimientos de almidón de mango para prolongar el tiempo de vida del tomate, presentó una pérdida de peso mayor en comparación

con el uso de sorbitol, y la mezcla de sorbitol-glicerol. Lo anterior conlleva a la necesidad de hacer uso de otro material que provea mayor hidrofobicidad, como el quitosano, lo cual ha sido planteado en otros estudios donde se utiliza almidón en mezclas físicas con el quitosano (Campos et al., 2011); pues se observa que la inserción de mPEG₁₅₄₀ es viable como material anfifílico y plastificante, pero aún se necesita mejorar las propiedades de barrera.



Gráfica 17. Porcentaje de pérdida de peso de fresas almacenadas a 6°C durante 4 días con los recubrimientos aplicados. Gly: glicerol. AlmY: almidón de yuca, AlmP: almidón de plátano.

Como lo evidencia la Figura 18. Al cabo de 4 días, el aspecto de la fresa toma una coloración más oscura, se pierde brillo y firmeza; lo cual es producto del proceso de maduración donde está involucrado la presencia del oxígeno, humedad y condiciones externas que aceleran la producción de etileno y maduración de la fruta (Garcia et al., 2010).

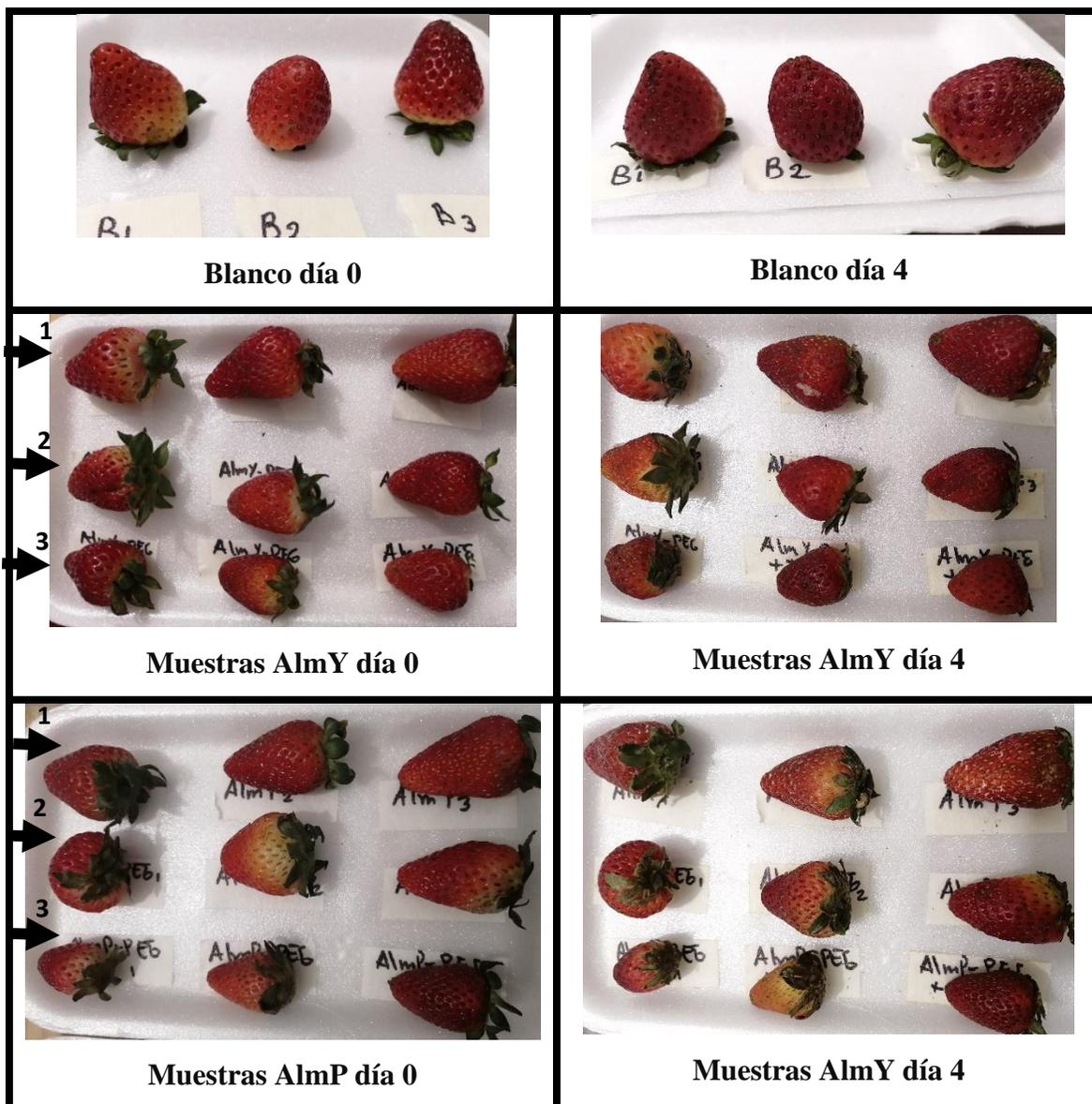


Figura 18. Apariencia de la fresa día 0 y día 4. Fuente: autoría propia. La primera línea de izquierda a derecha tiene el triplicado de Alm, la segunda línea del copolímero en relación 1:3, y la tercera línea el copolímero en presencia de glicerol.

Fuente: autoría propia.

8. CONCLUSIONES

La caracterización de los almidones extraídos evidenció que el AlmP presenta un mayor contenido de amilosa y amilopectina; pero un peso molecular menor con respecto al AlmY.

Para modificar el almidón con metil polietilenglicol (mPEG₁₅₄₀) fue necesario modificar éste con anhídrido maleico (Am), compuesto que permitió disponer un grupo funcional tipo puente, el ácido carboxílico, y así unir el almidón a través del grupo hidroxilo del C6, el cual está más disponible para dicha reacción. La modificación del mPEG₁₅₄₀ con Am se evidenció a través de FTIR y el porcentaje de grupos carboxilo calculados, el cual fue del 3%; y se obtuvo un rendimiento de reacción del 73%. Las condiciones de reacción no consideraron temperaturas altas ni tiempos prolongados de reacción, pero si el uso de solventes como ciclohexanol y acetona, que no son amigables con el ambiente.

Los copolímeros de Alm:Am-mPEG₁₅₄₀ se obtuvieron con rendimientos en masa entre el 30-45%. La modificación del almidón con Am-mPEG₁₅₄₀ se evidenció a través del análisis FTIR con el aumento y algunos corrimientos de las bandas características del enlace C-H y la formación de la nueva banda en 1740 cm⁻¹ de grupo éster. El análisis de TGA evidenció un porcentaje de pérdida nuevo asociado al Am-mPEG₁₅₄₀ cerca a una temperatura de 395-450 °C, y la temperatura de descomposición del almidón cambió a una temperatura menor, de 300 a 278 °C, cuando fue modificado. El perfil térmico por DSC también evidenció eventos característicos del almidón y el Am-mPEG₁₅₄₀, que llevan a concluir que la modificación química se llevó a cabo.

Las condiciones evaluadas para obtener películas fueron el porcentaje de polímero y la presencia del plastificante glicerol. Se observó que a un porcentaje de polímero de 1 y 2% se forman más fácilmente las películas con un espesor que permita su manipulación; esto en ausencia del plastificante. Sin embargo, en una concentración del 2% con glicerol, las películas se quedaron adheridas al molde, por lo cual es importante evaluar la concentración utilizada del glicerol. El análisis DSC evidenció la formación de fases, lo cual no es adecuado para mejorar las propiedades de barrera del recubrimiento o película; posiblemente la presencia del Am-mPEG₁₅₄₀ y la concentración del glicerol genera que las cadenas del polímero absorban mayor cantidad de agua y afecten la permeabilidad a la humedad que se

quería lograr en este estudio, con la inserción del polímero anfifílico de Am-mPEG₁₅₄₀. Cabe resaltar, que las condiciones estudiadas si permitieron la formación de películas, pero se debe trabajar en la homogeneidad de estas a través de otros estudios como el cambio del tipo de plastificante.

La variación en peso del polímero y el tipo de almidón influyó en propiedades de la película como espesor, lo cual se determinó de forma cualitativa al percibir su capacidad de manipulación o transporte, el color, solubilidad y preservación de una fruta climatérica. Las películas obtenidas a partir de los copolímeros son traslúcidas, de mayor espesor y presentan mejores propiedades de barrera sin glicerol; sin embargo, se observó que el almidón sin modificar es mejor, posiblemente por la presencia del mPEG₁₅₄₀ que tiene un efecto plastificante. Mientras que las películas formadas con el copolímero de almidón de plátano en relación 1:3 y al 2% son de color marrón, de un espesor menor y tienen propiedades similares de barrera, a las presentadas con el almidón de yuca; resultados coherentes con los análisis térmicos que evidenciaron un comportamiento similar independiente del almidón utilizado. Por su parte, el análisis de solubilidad muestra que son películas biodegradables.

9. PERSPECTIVAS

Calcular el porcentaje de modificación química real del Am-mPEG en el almidón a través de técnicas adecuadas como ^1H y ^{13}C RMN.

Realizar los análisis DSC de los polímeros AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀ y AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀ en relación 1:1 y 1:2, para comprobar el comportamiento térmico que ha sido reportado para el almidón modificado.

Analizar las muestras por DSC de las películas de AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:2 y AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:2 al 1%, las cuales también presentaron un comportamiento adecuado para su manipulación.

Evaluar la concentración del glicerol y el uso de otro plastificante como sorbitol para formar las películas.

La propuesta inicial de este trabajo de investigación planteó la caracterización completa de las películas, en cuanto a espesor de película, permeabilidad al vapor de agua y propiedades ópticas para determinar la opacidad por UV; propiedades que son de importancia como se indicó en el marco teórico. Sin embargo, debido a la situación de emergencia sanitaria generada por la pandemia del COVID-19, los experimentos fueron suspendidos. Es por ello, que dentro de las perspectivas de este trabajo se considera la caracterización de las películas, en cuanto a lo ya mencionado; complementar la solubilidad con una metodología establecida por varios autores, ya que la utilizada fue algo improvisado para establecer un indicio de biodegradabilidad; y la aplicación de las formulaciones a otras frutas.

Por otra parte, para los análisis de térmicos es importante considerar un mayor porcentaje de humedad del almidón para identificar de manera más clara las transiciones térmicas como Tg, temperatura de gelatinización y retrodegradación; aspecto que no fue considerado en los ensayos realizados en este trabajo.

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdullah, A. H. D., Chalimah, S., Primadona, I., & Hanantyo, M. H. G. (2018). Physical and chemical properties of corn, cassava, and potato starches. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 160(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/160/1/012003>
- Agama-Acevedo, E., Nuñez-Santiago, M. C., Alvarez-Ramirez, J., & Bello-Pérez, L. A. (2015). Physicochemical, digestibility and structural characteristics of starch isolated from banana cultivars. *Carbohydrate Polymers*, 124, 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.003>
- Aldana, A. S., Sandoval, E. R., & Quintero, A. F. (2005). Application of Analysis By Differential Scanning Calorimetry (Dsc) for the Characterization of the Modifications of the Starch. *Dyna*, 72(146), 45–53.
- Alvis, A., Vélez, C. A., Villada, H. S., & Rada-Mendoza, M. (2008). Análisis físico-químico y morfológico de almidones de ñame, yuca y papa y determinación de la viscosidad de las pastas. *Informacion Tecnologica*, 19(1), 19–28. <https://doi.org/10.4067/s0718-07642008000100004>
- Álzate Carvajal, E. N., Quintero Castaño, V. D., & Lucas Aguirre, J. C. (2013). Determinación de las propiedades térmicas y composicionales de la harina y almidón de chachafruto (*erytina edulis triana ex micheli*). *Temas Agrarios*, 18(2), 21. <https://doi.org/10.21897/rta.v18i2.714>
- Amaya-Pinos, J. B. (2018). Resumen Química Aplicada y Analítica Estudio de la dosificación Study of the starch dose thermoplastic type polymer amido extraído de bananas em um polímero de tipo Introducción. *Revista Colombiana de Química*, 48(1), 43–51. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v48n1.74469>
- Anchundia, K., Santacruz, S., & Coloma, J. (2016). Caracterización física de películas comestibles a base de cáscara de plátano (*Musa Paradisiaca*). *Revista Chilena de Nutricion*, 43(4), 394–399. <https://doi.org/10.4067/S0717-75182016000400009>

- Arik Kibar, E. A., & Us, F. (2013). Thermal, mechanical and water adsorption properties of corn starch-carboxymethylcellulose/methylcellulose biodegradable films. *Journal of Food Engineering*, *114*(1), 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.07.034>
- Bello-Pérez, L. A., Agama-Acevedo, E., Zamudio-Flores, P. B., Mendez-Montevalvo, G., & Rodríguez-Ambríz, S. L. (2010). Effect of low and high acetylation degree in the morphological, physicochemical and structural characteristics of barley starch. *LWT - Food Science and Technology*, *43*(9), 1434–1440. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.04.003>
- Bi, Y., Zhang, Y., Jiang, H., Hong, Y., Gu, Z., Cheng, L., Li, Z., & Li, C. (2017). Molecular structure and digestibility of banana flour and starch. *Food Hydrocolloids*, *72*, 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.06.003>
- Biodegradáveis, F., & Amido, À. B. D. E. (2012). Composición Y Procesamiento De Películas Biodegradables Basadas En Almidón. *Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, *10*(1), 182–192.
- Campos, R. P., Kwiatkowski, A., & Clemente, E. (2011). Post-harvest conservation of organic strawberries coated with cassava starch and chitosan. *Revista Ceres*, *58*(5), 554–560. <https://doi.org/10.1590/s0034-737x2011000500004>
- Carrasaquero Durán, A., & Navas, P. B. (2015). Determinación de amilosa en presencia de amilopectina en almidón de arroz aplicando la espectroscopía derivada. *Alimentos, Ciencia e Investigación*, *23*(1), 11–20. [http://repositorio.uta.edu.ec/bitstream/123456789/10998/1/Carrasaquero-Durán y Navas %282015%29_ACI-23%281%2911-20.pdf](http://repositorio.uta.edu.ec/bitstream/123456789/10998/1/Carrasaquero-Durán%20y%20Navas%202015%29_ACI-23%281%2911-20.pdf)
- Cerón, Z., Velasco, L., Luis, J., Pardo, F., & Marina, L. U. Z. (2011). Evaluación ambiental de la producción de etanol a partir de yuca (*Manihot esculenta*, Crantz), variedad M-THAI 8. *El Hombre y La Máquina*, *36*, 84–94.
- Charles, A. L., Chang, Y. H., Ko, W. C., Sriroth, K., & Huang, T. C. (2005). Influence of amylopectin structure and amylose content on the gelling properties of five cultivars of

- cassava starches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(7), 2717–2725. <https://doi.org/10.1021/jf048376+>
- Chasquibol-Silva, N., Arroyo-Benites, E., & Morales-Gomero, J. C. (2008). Extracción y caracterización de pectinas obtenidas a partir de frutos de la biodiversidad peruana. *Ingeniería Industrial*, 0(026), 175. <https://doi.org/10.26439/ing.ind2008.n026.640>
- Chávez-Salazar, A., Bello-Pérez, L. A., Agama-Acevedo, E., Castellanos-Galeano, F. J., Álvarez-Barreto, C. I., & Pacheco-Vargas, G. (2017). Isolation and partial characterization of starch from banana cultivars grown in Colombia. *International Journal of Biological Macromolecules*, 98, 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.024>
- Chen, P., Liu, X., Zhang, X., Sangwan, P., & Yu, L. (2015). Phase Transition of Waxy and Normal Wheat Starch Granules during Gelatinization. *International Journal of Polymer Science*, 2015(October). <https://doi.org/10.1155/2015/397128>
- Coronel Delgado, A. Y. (2015). Efecto de las condiciones de secado por aspersion en la obtención de un colorante natural a partir de extractos líquidos de Cúrcuma (*Curcuma longa* L). In *Universidad Nacional de Colombia Posgrado en Ciencia y Tecnología de Alimentos Facultad de Ciencias Agrarias Medellín, Colombia*.
- Dang, K. M., & Yoksan, R. (2016). Morphological characteristics and barrier properties of thermoplastic starch/chitosan blown film. *Carbohydrate Polymers*, 150, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.113>
- Das, A., Uppaluri, R., & Das, C. (2019). Feasibility of poly-vinyl alcohol/starch/glycerol/citric acid composite films for wound dressing applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 131, 998–1007. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.160>
- Dávila, V. (2014). Determinación de los parámetros para la extracción de almidón del plátano bellaco Determination of parameters for starch extraction of bellaco banana (*Musa paradisiaca*). *Revista de Investigación Universitaria*, 3(2), 23–28.

- Delgado, K. L., Varona, G. A., Montilla, C. E., & Villada, H. S. (2016). Efecto del aditivo tween 80 y de la temperatura de procesamiento en las propiedades mecánicas de tensión de películas flexibles elaboradas a partir de almidón de yuca termoplástico. *Informacion Tecnologica*, 27(6), 145–152. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642016000600015>
- Durán V., J., Morales G., M., & Yusti L., R. (2005). Formulación para la obtención de un polímero biodegradable a partir de almidón de yuca, variedad MBRA 383. *Guillermo de Ockham: Revista Científica*, 3(2), 127–133. <https://doi.org/10.21500/22563202.484>
- Elizondo, M. C., & Gallo, A. C. (2011). Use of Nanomaterials in Biopolymers for Food. *SciELO*, 77(4), 292–306.
- Enríquez C., M., Velasco M., R., & Fernandez Q., A. (2013). Caracterización De Almidones De Yuca Nativos Y Modificados Para La Elaboración De Empaques Biodegradables. *Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 11(spe), 21–30.
- Espinosa-Solis, V., Jane, J. L., & Bello-Perez, L. A. (2009). Physicochemical characteristics of starches from unripe fruits of mango and banana. *Starch/Staerke*, 61(5), 291–299. <https://doi.org/10.1002/star.200800103>
- Fajardo, D., Jayanty, S. S., & Jansky, S. H. (2013). Rapid high throughput amylose determination in freeze dried potato tuber samples. *Journal of Visualized Experiments : JoVE*, 80. <https://doi.org/10.3791/50407>
- Ferrarezi, M. M. F., de Oliveira Taipina, M., da Silva, L. C. E., & Gonçalves, M. do C. (2013). Poly(Ethylene Glycol) as a Compatibilizer for Poly(Lactic Acid)/Thermoplastic Starch Blends. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(1), 151–159. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0480-z>
- Flores-Gorosquera, E., García-Suárez, F. J., Flores-Huicochea, E., Núñez-Santiago, M. C., González-Soto, R. A., & Bello-Pérez, L. A. (2004). Rendimiento del proceso de extracción de almidón a partir de frutos de plátano (*Musa paradisiaca*). Estudio en planta piloto. *Acta Científica Venezolana*, 55(1), 86–90.
- Freitas, R. A., Paula, R. C., Feitosa, J. P. A., Rocha, S., & Sierakowski, M. R. (2004).

- Amylose contents, rheological properties and gelatinization kinetics of yam (*Dioscorea alata*) and cassava (*Manihot utilissima*) starches. *Carbohydrate Polymers*, 55(1), 3–8. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(03\)00142-5](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(03)00142-5)
- Gacén, J., Maillo, J., & Galizia, M. (2000). Peso molecular y constantes viscosimétricas de las fibrasacrílicas. *Boletín Intexter Del Instituto de Investigacion Textil y de Cooperacion Industrial*, 118, 45–49.
- García-mogollón, C., & Salcedo-mendoza, J. (2018). Condiciones óptimas de la etapa de lixiviación en la extracción de almidón de yuca Optimum conditions for the leaching step in the extraction of cassava starch Condições ideais de la fase de lixiviação em extração de amido de mandioca. *Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 16(1), 62–67.
- Garcia, L. C., Pereira, L. M., de Luca Sarantópoulos, C. I. G., & Hubinger, M. D. (2010). Selection of an Edible Starch Coating for Minimally Processed Strawberry. *Food and Bioprocess Technology*, 3(6), 834–842. <https://doi.org/10.1007/s11947-009-0313-9>
- Hadisoewignyo, L., Kuncoro, F., & Tjandrawinata, R. R. (2017). Isolation and characterization of Agung banana peel starch from East Java Indonesia. *International Food Research Journal*, 24(3), 1324–1330.
- Heitmann, T., & Mersmann, A. (1995). Determination of the Intrinsic Viscosity of Native Potato Starch Solutions. *Starch - Stärke*, 47(11), 426–429. <https://doi.org/10.1002/star.19950471105>
- Hernández-Medina, M., Torruco-Uco, J. G., Chel-Guerrero, L., & Betancur-Ancona, D. (2008). Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28(3), 718–726. <https://doi.org/10.1590/s0101-20612008000300031>
- Herrero-Martínez, J. M., Schoenmakers, P. J., & Kok, W. T. (2004). Determination of the amylose-amylopectin ratio of starches by iodine-affinity capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 1053(1-2 SPEC. ISS.), 227–234.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.06.048>

Isabel O. Caamal-Herrera, Fabiola E. Pereira-Pacheco, T. J. M. (2011). Caracterización óptica y mecánica de películas comestibles a base de mezclas binarias de almidones de *Phaseolus lunatus* L, *Manihot esculenta* Crantz y *Zea mays* L. *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha*, 12(1), 101–109.

Joaqui D, D., & Villada C, H. (2013). Propiedades Ópticas Y Permeabilidad De Vapor De Agua En Películas Producidas a Partir De Almidón. *Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 11(spe), 59–68.

Kaur, B., Ariffin, F., Bhat, R., & Karim, A. A. (2012). Progress in starch modification in the last decade. *Food Hydrocolloids*, 26(2), 398–404. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.016>

Kim, C. H., Kim, D. W., & Cho, K. Y. (2009). The influence of PEG molecular weight on the structural changes of corn starch in a starch/PEG blend. *Polymer Bulletin*, 63(1), 91–99. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0065-8>

Kong, X., Zhu, P., Sui, Z., & Bao, J. (2015). Physicochemical properties of starches from diverse rice cultivars varying in apparent amylose content and gelatinisation temperature combinations. *Food Chemistry*, 172(31271822), 433–440. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.085>

Kou, Y., Wang, S., Luo, J., Sun, K., Zhang, J., Tan, Z., & Shi, Q. (2019). Thermal analysis and heat capacity study of polyethylene glycol (PEG) phase change materials for thermal energy storage applications. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 128, 259–274. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.08.031>

Kwaambwa, H. M., Goodwin, J. W., Hughes, R. W., & Reynolds, P. A. (2007). Viscosity, molecular weight and concentration relationships at 298K of low molecular weight cis-polyisoprene in a good solvent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 294(1–3), 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.07.041>

Kweon, M., Slade, L., & Levine, H. (2008). Role of glassy and crystalline transitions in the

- responses of corn starches to heat and high pressure treatments: Prediction of solute-induced barostability from solute-induced thermostability. *Carbohydrate Polymers*, 72(2), 293–299. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.08.013>
- Kwon, S. K., & Kim, D. H. (2006). Effect of process parameters of UV-assisted gas-phase cleaning on the removal of PEG (polyethyleneglycol) from a Si substrate. *Journal of the Korean Physical Society*, 49(4), 1421–1427.
- Lan, X., Li, Y., Xie, S., & Wang, Z. (2015). Ultrastructure of underutilized tuber starches and its relation to physicochemical properties. *Food Chemistry*, 188(May), 632–640. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.025>
- Leach, H. W. (1963). Intrinsic viscosity of starches.pdf. In *Cereal Chem* (Vol. 40, pp. 593–600).
- Leon, C. (2018). *Recubrimientos comestibles a base de almidón con potencial aplicación en conservación de frutas*. 41.
- Li, D., Jiang, Y., Lv, S., Liu, X., Gu, J., Chen, Q., & Zhang, Y. (2018). Preparation of plasticized poly (lactic acid) and its influence on the properties of composite materials. *PLoS ONE*, 13(3), 1–15. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0193520>
- Liu, H., Adhikari, R., Guo, Q., & Adhikari, B. (2013). Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch-chitosan films. *Journal of Food Engineering*, 116(2), 588–597. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.12.037>
- López, O. V. (2011). *Desarrollo, caracterización y aplicación de envases biodegradables a partir de almidón*.
- Luchese, C. L., Garrido, T., Spada, J. C., Tessaro, I. C., & de la Caba, K. (2018). Development and characterization of cassava starch films incorporated with blueberry pomace. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 834–839. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.083>
- Lumdubwong, N. (2019). Applications of Starch-Based Films in Food Packaging. In

Reference Module in Food Science. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100596-5.22481-5>

- Ma, H.-W., & Deng, M. (2017). An Optimized Procedure for Determining the Amylase/Amylopectin Ratio in Common Wheat Grains Based on the Dual Wavelength Iodine-Binding Method. *Journal of Genetics and Genetic Engineering*, 1(11), 23.
- Mármol, Z., Páez, G., Rincón, M., Araujo, K., & Aiello, C. (2011). Quitina y Quitosano polímeros amigables . Una revisión de sus aplicaciones Chitin and Chitosan friendly polymer . A review of their applications. *Revista Tcnocientífica URU*, August 2016, 53–58. <https://doi.org/2244-775X>
- Martín, S., & Cruz, G. De. (2001). Calorimetría diferencial de barrido y rayos-x del almidón obtenido por nixtamalización fraccionada. *Superficies y Vacío*, 13, 61–65.
- Martínez Creixenti, T., & Isalgue Buxeda, A. (2014). *Estudio y análisis de los recubrimientos de barrera térmica en motores diesel*.
- Meré, J. (2009). Estudio del procesado de un Polímero termoplástico basado en almidón de patata amigable con el medio ambiente. *Departamento De Ciencia E Ingeniería*, 1–176.
- Mohsenabadi, N., Rajaei, A., Tabatabaei, M., & Mohsenifar, A. (2018). Physical and antimicrobial properties of starch-carboxy methyl cellulose film containing rosemary essential oils encapsulated in chitosan nanogel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 112, 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.034>
- Morales, M. (2011). *Generalidades y aplicación de películas y recubrimientos comestibles en la cadena hortofrutícola*. 1–60.
- Morey Rodríguez, A. S., & Quinde Bravo, A. L. (2012). *Obtención de quitosano y su aplicación en recubrimientos comestibles en mezcla con almidón*. 11–18.
- Movagharneshad, N., & Najafi Moghadam, P. (2016). Synthesis of methoxy poly (ethylene glycol)/starch grafted copolymers and investigation of their drug release behavior. *Starch/Staerke*, 68(3–4), 314–320. <https://doi.org/10.1002/star.201400044>

- Muscat, D., Adhikari, R., Tobin, M. J., McKnight, S., Wakeling, L., & Adhikari, B. (2014). Effect of spatial distribution of wax and PEG-isocyanate on the morphology and hydrophobicity of starch films. *Carbohydrate Polymers*, *111*, 333–347. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.072>
- Nawab, A., Alam, F., & Hasnain, A. (2017). Mango kernel starch as a novel edible coating for enhancing shelf- life of tomato (*Solanum lycopersicum*) fruit. *International Journal of Biological Macromolecules*, *103*, 581–586. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.057>
- Nguyen Vu, H. P., & Lumdubwong, N. (2016). Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. *Carbohydrate Polymers*, *154*, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.034>
- Noorbakhsh-Soltani, S. M., Zerafat, M. M., & Sabbaghi, S. (2018). A comparative study of gelatin and starch-based nano-composite films modified by nano-cellulose and chitosan for food packaging applications. *Carbohydrate Polymers*, *189*(February), 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.012>
- Nordin, N., Othman, S. H., Kadir Basha, R., & Abdul Rashid, S. (2018). Mechanical and thermal properties of starch films reinforced with microcellulose fibres. *Food Research*, *2*(6), 555–563. [https://doi.org/10.26656/fr.2017.2\(6\).110](https://doi.org/10.26656/fr.2017.2(6).110)
- Omar Rolando García Acosta, Magda Ivonne Pinzón Fandiño, L. T. S. A. (2013). Extracción y propiedades funcionales del almidón de yuca, manihot esculenta, variedad ica, como materia prima para la elaboración de películas comestibles. *Acosta*, *11*(1), 13–21. <https://doi.org/10.24054/16927125.v1.n1.2013.382>
- Oropeza González, R. A., Montes Hernández, A. I., Alberto, C., & Pereira, P. (2016). Películas biodegradables a base de almidón: propiedades mecánicas, funcionales y biodegradación Biodegradable films based on starch: mechanical/functional properties and biodegradation. *Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, *7*(1), 65–093. <https://sites.google.com/site/1rvcta>

- Ortega, R., Jiménez, A., Talens, P., & Chiralt, A. (2014). Films De Almidón Termoplástico. Influencia De La Incorporación De Hidroxipropil-Metil-Celulosa Y Ácido Cítrico Thermoplastic Starch Films. Influence of Incorporation of Hydroxypropyl-Methyl-Cellulose and Citric Acid Filmes De Amido Termoplástico. Influênc. *Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 12(2), 134–141.
- P.B. Zamudio-Flores, L. A. B.-P. (2013). Elaboración y caracterización de películas de glicoproteínas obtenidas mediante reacción de Maillard utilizando almidón acetilado y aislado proteico de suero lácteo. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12(3), 401–403.
- Pascoal, A. M., Di-Medeiros, M. C. B., Batista, K. A., Leles, M. I. G., Lião, L. M., & Fernandes, K. F. (2013). Extraction and chemical characterization of starch from *S. lycocarpum* fruits. *Carbohydrate Polymers*, 98(2), 1304–1310. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.009>
- Pasquali, R. C., Chiappetta, D. A., & Bregni, C. (2005). *Los Copolímeros en Bloques Anfifílicos y sus Aplicaciones Farmacéuticas*. 24(4).
- Pelissari, F. M., Andrade-Mahecha, M. M., Sobral, P. J. do A., & Menegalli, F. C. (2017). Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, 154–167. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.106>
- Perdomo, J., Cova, A., Sandoval, A. J., García, L., Laredo, E., & Müller, A. J. (2009). Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 76(2), 305–313. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.10.023>
- Pérez-Legaspi, I., García-Villar, A., Garatachia-Vargas, M., Hernández-Vergara, M., Pérez-Rostro, C., & Ortega-Clemente, L. (2015). Investigación y Ciencia Investigación y Ciencia. *Investigación y Ciencia, Universidad Autónoma de Aguascalientes*, 64, 11–18.
- Pérez, A., Sandoval, A. J., Cova, A., & Müller, A. J. (2014). Glass transitions and physical aging of cassava starch - Corn oil blends. *Carbohydrate Polymers*, 105(1), 244–252.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.01.032>

- Piqué, T. M., & Vázquez, A. (2012). Concreto y cemento: Investigación y desarrollo. *Concreto y Cemento. Investigación y Desarrollo*, 3(2), 62–71. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2007-30112012000100004
- Rivero-Guerra, A. O. (2018). Práctica de Laboratorio de Granos de Almidón en un Curso de Universitario de Botánica General: una Experiencia de Clase Invertida. *Formación Universitaria*, 11(1), 87–104. <https://doi.org/10.4067/s0718-50062018000100087>
- Rolland-Sabaté, A., Sánchez, T., Buléon, A., Colonna, P., Jaillais, B., Ceballos, H., & Dufour, D. (2012). Structural characterization of novel cassava starches with low and high-amylose contents in comparison with other commercial sources. *Food Hydrocolloids*, 27(1), 161–174. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.07.008>
- Roman, L., Gomez, M., Hamaker, B. R., & Martinez, M. M. (2019). Banana starch and molecular shear fragmentation dramatically increase structurally driven slowly digestible starch in fully gelatinized bread crumb. *Food Chemistry*, 274(August 2018), 664–671. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.023>
- Rubio, M. &, & Guerrero, J. A. (2012). Polímeros utilizados para la elaboración de películas biodegradables. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 2(November), 173–181. <http://web.udlap.mx/tsia/files/2013/12/TSIA-62Rubio-Anaya-et-al-2012.pdf>
- Salcedo-Mendoza, J. G., Rodríguez-Lora, M. C., & Figueroa-Flórez, J. A. (2016). Efecto de la acetilación en las propiedades estructurales y funcionales de almidones de yuca (*Manihot esculenta* Crantz) y ñame (*Dioscorea alata* cv. Diamante 22). *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 15(3), 787–796.
- Saputri, D. G., Khairuddin, Nurhayati, N. D., & Pham, T. (2017). Optimization Properties of Environmentally Friendly Paper Coating Based Starch-Polyethylene glycol (PEG) Mixture. *Journal of Physics: Conference Series*, 909(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/909/1/012029>

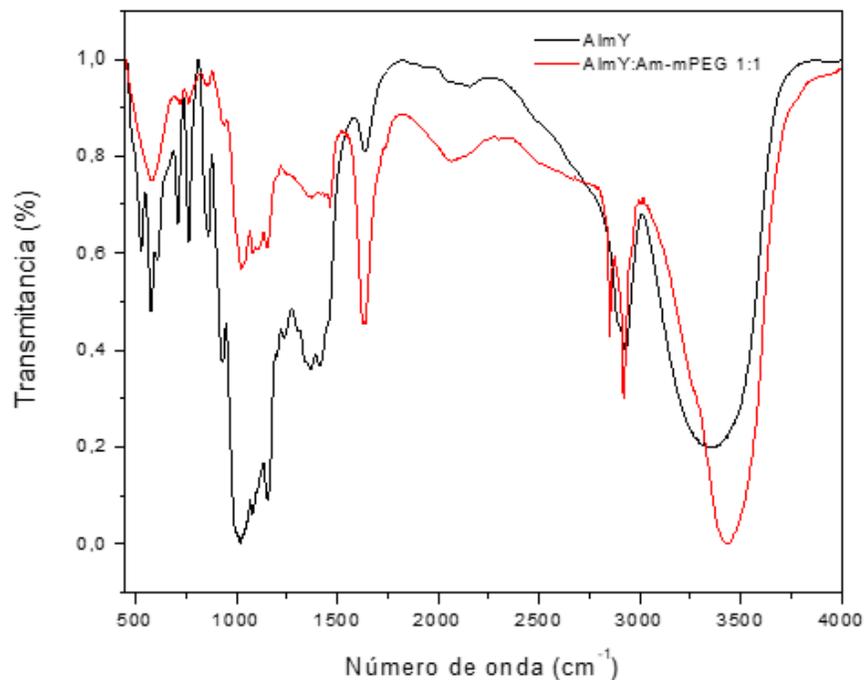
- Sarı, A., Biçer, A., & Alkan, C. (2017). Thermal energy storage characteristics of poly(styrene-co-maleic anhydride)-graft-PEG as polymeric solid–solid phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *161*(October 2016), 219–225. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.12.001>
- Sasaki, T., Yasui, T., & Matsuki, J. (2014). *Effect of Amylose Content on Gelatinization , Retrogradation , and Pasting Properties of Starches from Waxy and Nonwaxy Wheat and Their F1 Seeds Effect of Amylose Content on Gelatinization , Retrogradation , and Pasting Properties of Starches from Waxy an. January 2000.* <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2000.77.1.58>
- Sclavons, M., Franquinet, P., Carlier, V., Verfaillie, G., Fallais, I., Legras, R., Laurent, M., & Thyron, F. C. (2000). Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy. *Polymer*, *41*(6), 1989–1999. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00377-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00377-8)
- Sclavons, M., Laurent, M., Devaux, J., & Carlier, V. (2005). Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction. *Polymer*, *46*(19 SPEC. ISS.), 8062–8067. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.115>
- Silva Nykänen, V. P., Härkönen, O., Nykänen, A., Hiekkataipale, P., Ruokolainen, J., & Ikkala, O. (2014). An efficient and stable star-shaped plasticizer for starch: Cyclic phosphazene with hydrogen bonding aminoethoxy ethanol side chains. *Green Chemistry*, *16*(9), 4339–4350. <https://doi.org/10.1039/c4gc00794h>
- Silveira Hornung, P. (2018). *Brazilian Yam and turmeric native starches: Characterization, modification and application* (Issue June) [Universidade Federal do Paraná]. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.15569.63849>
- Soradech, S., Nunthanid, J., Limmatvapirat, S., & Luangtana-anan, M. (2017). Utilization of shellac and gelatin composite film for coating to extend the shelf life of banana. *Food Control*, *73*, 1310–1317. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.10.059>
- Souza, A. C., Benze, R., Ferrão, E. S., Ditchfield, C., Coelho, A. C. V., & Tadini, C. C.

- (2012). Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *LWT - Food Science and Technology*, *46*(1), 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.10.018>
- Thakur, R., Pristijono, P., Scarlett, C. J., Bowyer, M., Singh, S. P., & Vuong, Q. V. (2019). Starch-based films: Major factors affecting their properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, *132*(March), 1079–1089. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.190>
- Tomás, M. A. M., Ortega-Toro, R., Oliag, P. T., & Boix, A. C. (2014). *Films a base de almidón de maíz y policaprolactona. Efecto de polietilenglicol como posible plastificante-compatibilizador* [Universidad Politécnica de Valencia]. <http://hdl.handle.net/10251/57316>
- Torres, F. G., Troncoso, O. P., Torres, C., Díaz, D. A., & Amaya, E. (2011). Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. *International Journal of Biological Macromolecules*, *48*(4), 603–606. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.01.026>
- Villada, H., Acosta, H. A., & Velasco, R. J. (2007). Biopolymers naturals used in biodegradable packaging. *Journal of the American Chemical Society*, *12*(4), 5–13.
- Wang, W., Zhang, H., Jia, R., Dai, Y., Dong, H., Hou, H., & Guo, Q. (2017). High performance extrusion blown starch/polyvinyl alcohol/clay nanocomposite films. *Food Hydrocolloids*, *79*, 534–543. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.12.013>
- Warren, F. J., Gidley, M. J., & Flanagan, B. M. (2016). Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure - A joint FTIR-ATR, NMR, XRD and DSC study. *Carbohydrate Polymers*, *139*, 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.066>
- Xia, H., Li, B. Z., & Gao, Q. (2017). Effect of molecular weight of starch on the properties of cassava starch microspheres prepared in aqueous two-phase system. *Carbohydrate Polymers*, *177*, 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.074>
- Zamudio-Flores, P. B., Ochoa-Reyes, E., Ornelas-Paz, J. D. J., Tirado-Gallegos, J. M., Bello-

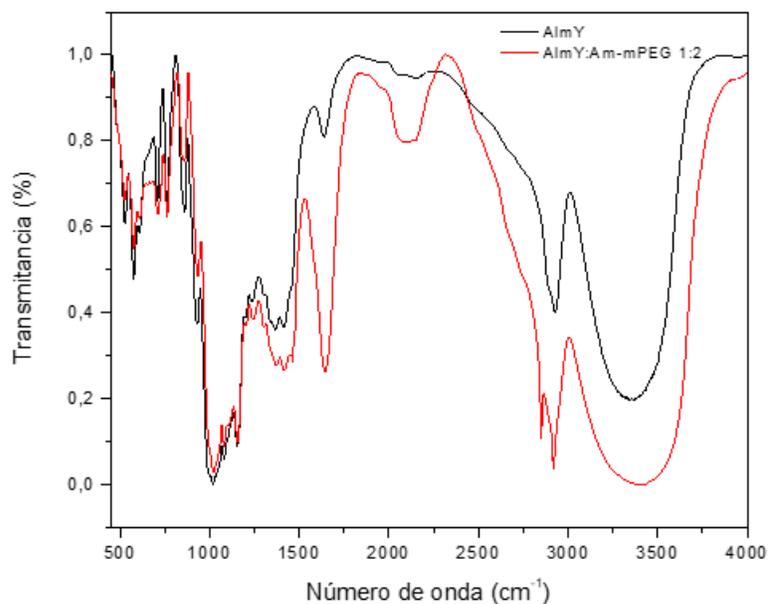
- Pérez, L. A., Rubio-Ríos, A., & Cárdenas-Felix, R. G. (2015). Caracterización fisicoquímica, mecánica y estructural de películas de almidones oxidados de avena y plátano adicionadas con betalaínas. *Agrociencia*, 49(5), 483–498.
- Zhang, P., Whistler, R. L., Bemiller, J. N., & Hamaker, B. R. (2005). Banana starch: Production, physicochemical properties, and digestibility - A review. *Carbohydrate Polymers*, 59(4), 443–458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.10.014>
- Zhu, T., Jackson, D. S., Wehling, R. L., & Geera, B. (2008). Comparison of amylose determination methods and the development of a dual wavelength iodine binding technique. *Cereal Chemistry*, 85(1), 51–58. <https://doi.org/10.1094/CCHEM-85-1-0051>
- Zia-ud-Din, Xiong, H., & Fei, P. (2015). Physical and chemical modification of starches: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(12), 2691–2705. <https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1087379>
- Zia-ud-Din, Xiong, H., & Fei, P. (2017). Physical and chemical modification of starches: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(12), 2691–2705. <https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1087379>

11. ANEXOS

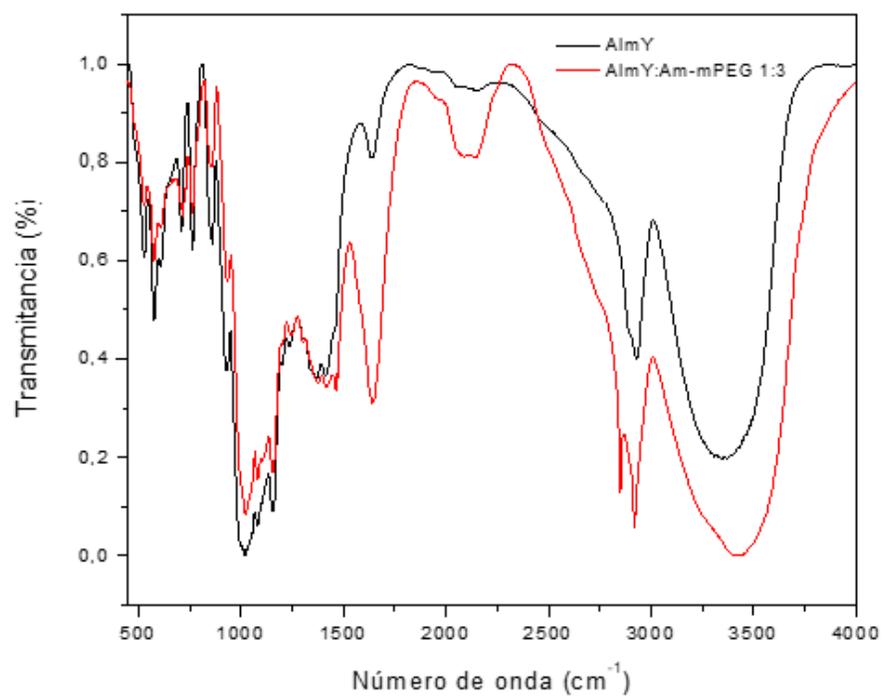
11.1 Espectros infrarrojos individuales AlmY y AlmY:Am-mPEG₁₅₄₀ 1:1, 1:2, 1:3



Gráfica 18. FTIR Relación 1:1 AlmY: Am-mPEG₁₅₄₀.

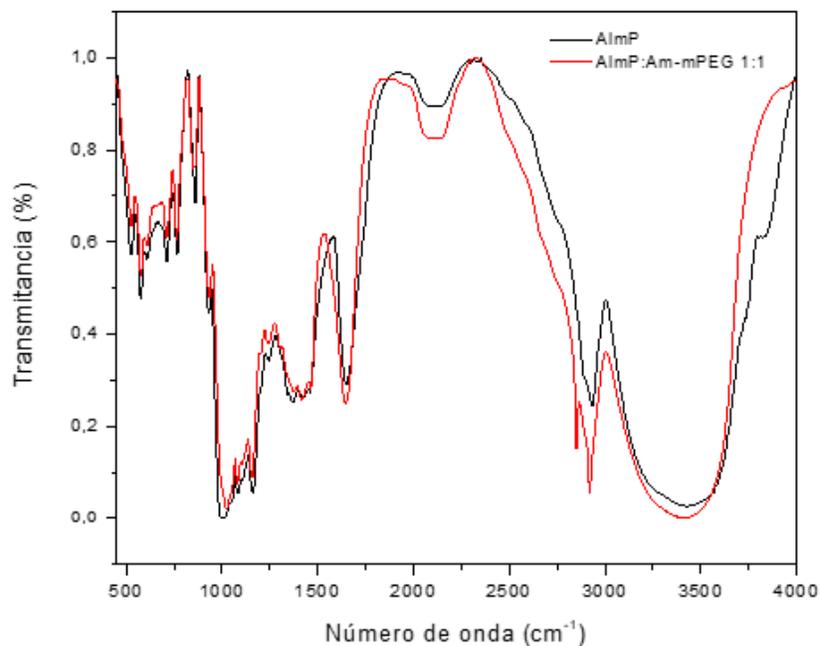


Gráfica 19. FTIR Relación 1:2 AlmY: Am-mPEG₁₅₄₀.

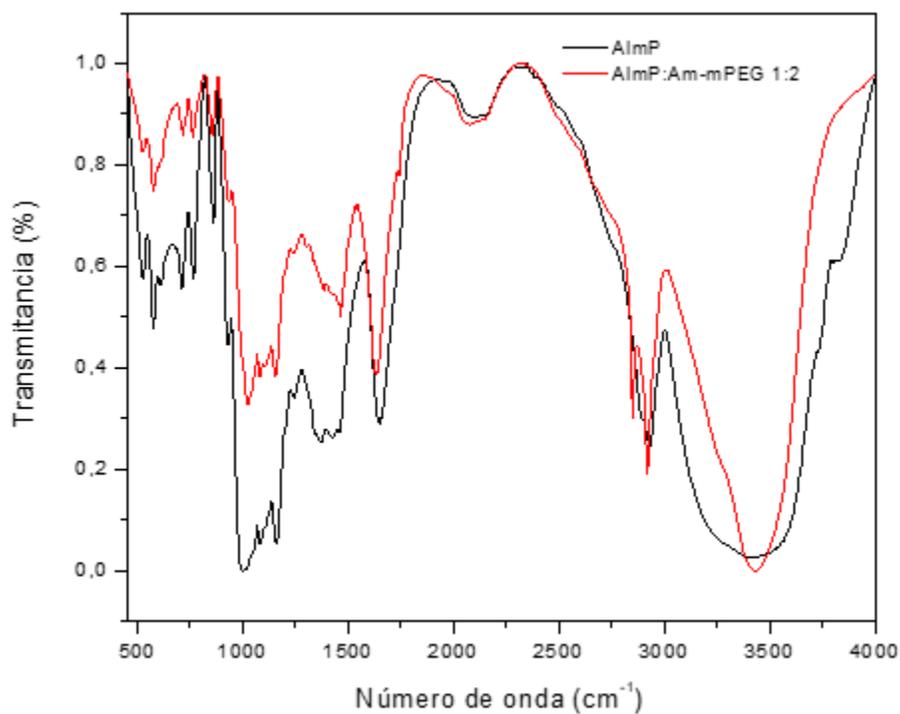


Gráfica 20. FTIR Relación 1:3 AlmY: Am-mPEG₁₅₄₀.

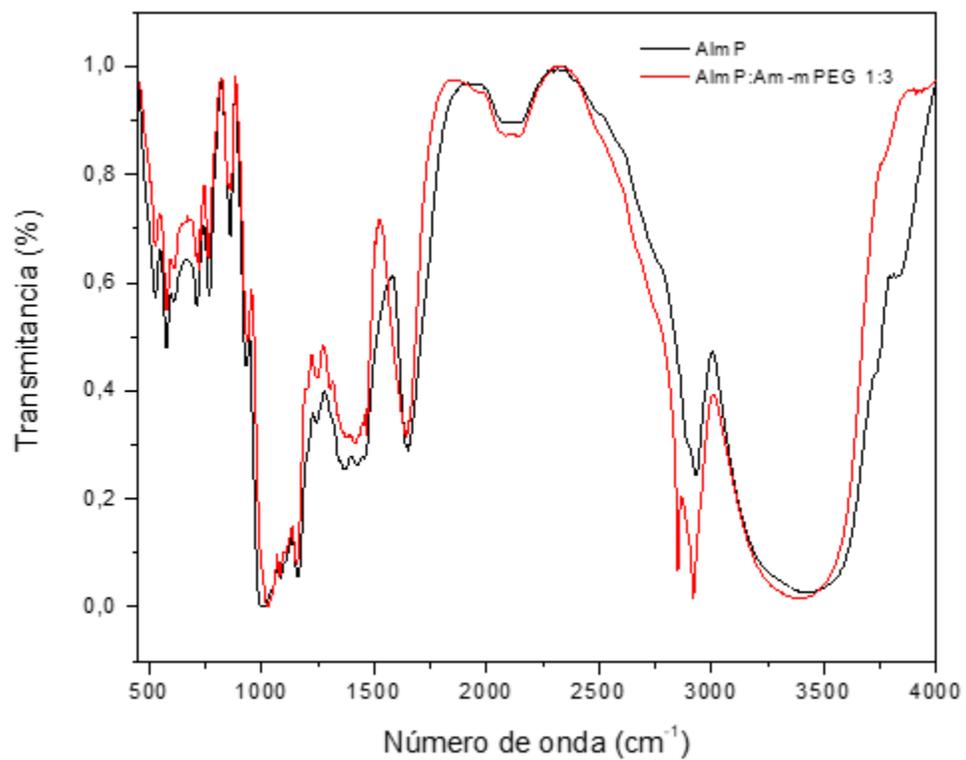
11.2 Comparación de los espectros infrarrojos del almidón de plátano (AlmP) sin modificar y modificado con Am-mPEG₁₅₄₀



Gráfica 21. FTIR Relación 1:1 AlmP:Am-mPEG₁₅₄₀.



Gráfica 22. FTIR Relación 1:2 AlmP: Am-mPEG₁₅₄₀.



Gráfica 23. FTIR Relación 1:3 AlmP: Am-mPEG₁₅₄₀.