

EFEECTO DE OXIDACIÓN DE ALMIDÓN DE YUCA SOBRE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS DE PELÍCULAS BIODEGRADABLES

EFFECT OF CASSAVA STARCH OXIDATION OVER MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF BIODEGRADABLE FILMS

EFEITO DO AMIDO DE MANDIOCA OXIDAÇÃO SOBRE PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

ROCÍO BONILLA M.¹, JOSÉ LUIS HOYOS C.², REINALDO VELASCO M.³

RESUMEN

Este estudio evaluó el efecto de diferentes condiciones de oxidación por hipoclorito, sobre el contenido de grupos carboxilo y carbonilo de almidón de yuca, encontrando que la concentración de oxidante presentó el mayor efecto sobre la formación de ambos grupos funcionales. El pH mostró afectar más al contenido de grupos carbonilo que al contenido de grupos carboxilo. Así mismo, se obtuvo almidón oxidado a tres grados de oxidación, los cuales exhibieron menor viscosidad, mayor estabilidad de gel y menor tendencia a la retrogradación comparado con almidón nativo. Se obtuvieron películas y se evaluaron sus propiedades mecánicas y térmicas, encontrando que con el menor grado de oxidación la resistencia a la fractura incrementó, mientras la elongación no mostró cambios significativos al ser comparada con las películas de almidón nativo. Por el contrario, a mayor grado de modificación, las películas mostraron menor elongación y la resistencia no mostró diferencias significativas. El análisis térmico mostró una Tg que no se presenta en películas de almidón nativo, una mayor Tm y un disminución gradual de la ΔH_m con el incremento en el nivel de oxidación, cambios que podrían su-

Recibido para evaluación:10/04/2013. **Aprobado para publicación:** 07/05/2013.

- 1 Ingeniero Agroindustrial. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Departamento de Agroindustria Universidad del Cauca.
- 2 Ingeniero Agroindustrial, Especialista en Biotecnología. M.Sc. Ingeniería de alimentos. Docente Facultad de Ciencias Agropecuarias. Departamento de Agroindustria. Universidad del Cauca.
- 3 Ingeniero químico, Especialista en Biotecnología. M.Sc. Administración de empresas. Docente Facultad de Ciencias Agropecuarias. Departamento de Agroindustria. Universidad del Cauca.

Correspondencia: jlhoyosc@yahoo.com

gerir una mayor miscibilidad e interacción entre los componentes de estos así como una mayor estabilidad.

ABSTRACT

This study evaluated the effect of different oxidation conditions by hypochlorite, on the content of carboxyl and carbonyl groups of cassava starch, finding that the concentration of oxidant had the highest effect on the formation of both groups functional. The pH had a highest effect on the content of carbonyl groups than on the content of carboxyl groups. Likewise, oxidized starch was obtained at three degrees of oxidation which exhibited lower viscosity, higher gel stability and lower retrogradation tendency when compared with native starch. Films were obtained and their mechanical and thermal properties were evaluated, finding that higher modification degree incremented stress while the strain exhibited no significant differences. Conversely, the greater modification degree, the films showed lower strain and the stress showed no significant differences. The thermal analysis showed a T_g , which is not present in native starch films, a higher T_m and a gradual decrease of ΔH_m with oxidation degree increasing, which might suggest a greater miscibility and interaction between film components as well as greater stability.

RESUMO

Este estudo avaliou o efeito de diferentes condições de oxidação por hipoclorito, o teor de carboxilo e grupos carbonilo de amido de mandioca, considerando que a concentração de oxidante teve o maior efeito sobre a formação de ambos os grupos funcionais. O pH foi ainda afetar o teor de grupos carbonilo ao teor de grupos carboxilo. Do mesmo modo, foi obtido amido oxidado de três graus de oxidação, que exibiu uma viscosidade mais baixa, maior estabilidade e menor tendência à retrogradação gel comparado com o amido nativo. Os filmes foram obtidos e avaliados quanto às suas propriedades mecânicas e térmicas, e descobriram que, com o grau de oxidação mais baixo de resistência à fractura aumentou, enquanto que o alongamento não foi significativamente alterada quando comparadas com películas de amido nativo. Em contraste com o elevado grau de modificação, os filmes apresentaram menor alongamento e resistência não apresentaram diferenças significativas. A análise térmica mostrou uma T_g que não está presente em películas de amido nativo, maior diminuição de T_m e ΔH_m gradual com o nível de oxidação crescente, alterações que podem sugerir uma maior miscibilidade e a interação entre estes componentes e uma maior estabilidade.

INTRODUCCIÓN

El bajo costo, la disponibilidad, la renovabilidad y biodegradabilidad, han hecho del almidón un material importante en la producción de plásticos, sin embargo, la presencia de un gran número de grupos hidroxilo, convierten a los materiales de almidón termoplástico (TPS) en barreras pobres contra la

PALABRAS CLAVE:

Grupos carboxilo, Grupos carbonilo, Viscosidad, Manihot esculenta Crantz.

KEY WORDS:

Carboxyl groups, Carbonyl groups, Viscosity, Manihot esculenta Crantz.

PALAVRAS-CHAVE:

Grupos carboxila, Grupos carbonila, Viscosidade, Manihot esculenta Crantz.

humedad. Para mejorar esta propiedad, el TPS puede ser mezclado con otros polímeros sintéticos biodegradables [1]. Por otro lado, la utilización de almidón nativo presenta algunas desventajas debido a que las condiciones de proceso (por ejemplo temperatura, presión, pH) reducen su aplicación industrial dada la baja resistencia al esfuerzo de corte, alta retrogradación y sinéresis que este presenta. Estas desventajas pueden ser superadas mediante la modificación del almidón, la cual se puede llevar a cabo por métodos químicos, físicos y enzimáticos [2].

La modificación química de almidón ha sido ampliamente usada, siendo los métodos más comunes los tratamientos con ácido, oxidación, sustitución, entrecruzamiento, esterificación y eterificación [3].

La oxidación por su parte, permite introducir grupos carbonilo y carboxilo dentro de las cadenas de almidón. Muchos tipos de agentes oxidantes pueden ser empleados para la oxidación de almidón, tales como peróxidos, periodatos, permanganatos, dicromatos, persulfatos y cloritos [3].

El proceso de oxidación se lleva a cabo principalmente por dos reacciones. La primera ocurre cuando los grupos hidroxilo del almidón son oxidados a grupos carbonilo y después a grupos carboxilo. La segunda involucra la degradación de las moléculas de almidón principalmente por la ruptura de los enlaces α -1,4 de las moléculas de amilosa y amilopectina [3, 4]. Por tanto, el contenido de carbonilos y carboxilos, y el grado de depolimerización en el almidón oxidado, son indicadores del grado de oxidación [4].

Los factores que afectan la oxidación con hipoclorito incluyen pH, temperatura, concentración de hipoclorito, estructura molecular del almidón y origen del almidón [5]. La velocidad de reacción es generalmente mayor a valores de pH cercanos a 7 y muy lenta a pHs cercanos a 10 [3]. Las principales reacciones durante la oxidación con hipoclorito son el rompimiento de enlaces de cadenas poliméricas y la oxidación de grupos hidroxilo a grupos carbonilo y carboxilo. La oxidación ocurre aleatoriamente sobre hidroxilos primarios (C-6), hidroxilos secundarios (C-2, C-3 y C-4), grupos aldihídicos en extremos reductores y grupos glicol (rompimiento de enlaces C-2 y C-3) [6].

Algunos autores han reportado que la oxidación ocasiona disminución en la temperatura de empastamiento, en la viscosidad de las suspensiones de almidón, en la ten-

dencia a la retrogradación y mejora la estabilidad [5, 7, 8, 9, 10, 11], generando cambios sobre las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de materiales obtenidos a partir de almidón oxidado, encontrando cambios significativos sobre las propiedades de estos [12, 13, 14, 15]. El objetivo de este estudio fue evaluar la oxidación de almidón de yuca con hipoclorito de sodio y estudiar su efecto sobre las propiedades de pasta del almidón oxidado y propiedades mecánicas y térmicas de películas flexibles obtenidas a partir de este.

MÉTODO

Materiales

Almidón de yuca. Se empleó almidón de la variedad CUMBRE 3, proveniente del municipio de Morales (Cauca), con un tamaño de partícula menor a $300 \mu\text{m}$ y una humedad entre 13 y 15 %.

Reactivos. En el proceso de oxidación se empleó hipoclorito de sodio grado analítico al 5 % de cloro activo de CARLO ERBA, hidróxido de sodio y ácido sulfúrico de MERCK.

Para la determinación del contenido de grupos carbonilo y carboxilo se empleó hidróxido de sodio, ácido clorhídrico de MERCK e hidrocloreto de hidroxilamina de CARLO ERBA grado analítico.

En la elaboración de películas se emplearon ácido poliláctico (PLA) de Cargill Dow Polymers LLC (USA), ϵ -policaprolactona (PCL) de Perstorp UK Limited (Inglaterra), glicerol de DISAN S.A. (Colombia), y anhídrido maleico de MERCK.

MÉTODOS

Oxidación del almidón

Se evaluaron cuatro factores correspondientes a concentración de agente oxidante (0,75 y 2 %), temperatura (25 y 35 °C), pH (7,0 o 9,0) y tiempo de reacción (30 y 90 minutos), mediante un diseño factorial 2^k . Para ello, se prepararon 125 mL de una suspensión de almidón nativo de yuca al 40% en base seca [7], se ajustó el pH al valor correspondiente según el tratamiento evaluado con NaOH 2N. Una vez ajustado el pH, se inició la adición de hipoclorito de sodio en un tiempo de 20 minutos [9], durante los cuales el pH fue

controlado con H_2SO_4 1N [5, 10]. Finalizada la adición de hipoclorito de sodio, se inició el conteo del tiempo de reacción durante el cual se controló el pH mediante adición de NaOH 2N. Una vez terminado el tiempo de reacción, se adicionó bisulfito de sodio con el fin de detener la reacción. Finalmente el pH fue ajustado a un valor de 7.0. Las muestras fueron lavadas y filtradas con agua destilada por lo menos tres veces [7] y secadas a 45 °C por 24 horas.

Para la evaluación de propiedades de pasta y elaboración de películas flexibles, se obtuvo almidón a tres grados de oxidación diferentes, resultantes de la modificación a tres concentraciones de hipoclorito distintas (0,75, 1,0 y 2% de cloro activo), y a un pH, temperatura y tiempo fijos de 7,0, 25 °C y 30 minutos respectivamente, condiciones definidas teniendo en cuenta los resultados obtenidos con la aplicación del diseño experimental descrito. Bajo estas condiciones se obtuvieron almidones con un contenido de grupos carboxilo de 0,02%, 0,04% y 0,18% respectivamente.

Determinación del contenido de grupos carboxilo (%Cx)

La determinación del contenido de grupos carboxilo se realizó de acuerdo a la metodología descrita por [11]. El cálculo para determinar el contenido de grupos carboxilo se empleó la ecuación 1.

$$\%Cx = \frac{[(\text{Muestra-Blanco})mL * \text{Normalidad NaOH} * 100 * 0,045]}{\text{Peso de la muestra seca}} \quad (\text{Ec. 1})$$

El análisis estadístico de los resultados se realizó empleando el programa SPSS Statistics 17.0.

Determinación del contenido de grupos carbonilo (%Cn)

La determinación del contenido de grupos carbonilo se realizó de acuerdo al método descrito por [11]. El cálculo del contenido de grupos carbonilo se realizó empleando la ecuación 2.

$$\%Cn = \frac{[(\text{Blanco-muestra})mL * \text{Normalidad HCl} * 0,028 * 100]}{\text{Peso de la muestra seca}} \quad (\text{Ec.2})$$

Propiedades de pasta del almidón oxidado

Las propiedades de pasta del almidón oxidado fueron evaluadas en reómetro TA Instruments AR 1500ex. Los perfiles de viscosidad fueron determinados de

acuerdo a la norma ICC Standard 162. Para ello se prepararon suspensiones al 8 % en base seca (p/p) de almidón nativo y almidones oxidados con un contenido de grupos carboxilo de 0,02 % (OS1), 0,04 % (OS2) y 0,18 % (OS3). Los parámetros registrados fueron temperatura de gelatinización, viscosidad máxima, inestabilidad del gel e índice de retrogradación.

Preparación de las películas

Se elaboraron películas a partir de almidón oxidado con tres contenidos de grupos carboxilo diferentes (0,02 %, 0,04 % y 0,18 %). Las películas fueron obtenidas mediante proceso de extrusión en extrusor de tornillo simple Thermo Scientific, modelo Haake Poylab OS, basado en la metodología descrita por [16]. Dicho proceso se llevó a cabo en tres fases que se describen a continuación.

Obtención de almidón oxidado termoplástico (TPSO). Para obtener TPSO de cada nivel de modificación, inicialmente se mezcló el almidón oxidado de yuca con glicerol y se ajustó la humedad de la mezcla a un valor de 18 % mediante adición de agua destilada. Esta mezcla fue sometida a extrusión empleando un dado de cordón y boquilla de 1 mm de diámetro. Se empleó un perfil de temperatura de 100/105/110/99 °C en las zonas de calentamiento 1, 2, 3 y el dado respectivamente, a una velocidad de tornillo de 50 rpm. El cordón obtenido fue peletizado y empacado en recipiente hermético.

Obtención de la mezcla binaria. La mezcla binaria se obtuvo mediante extrusión de PLA/PCL en una relación 70/30 y anhídrido maléico, empleando un perfil de temperatura de 130/150/170/160 °C en las zonas de calentamiento 1, 2, 3 y el dado respectivamente a una velocidad de tornillo de 30 r.p.m., tornillo con una relación de compresión 5:1 y relación L/D de 25, empleando un dado de cordón, y una boquilla de 1 mm de diámetro. El cordón obtenido fue peletizado y empacado en recipiente hermético.

Obtención de la película flexible de TPSO/PLA/PCL. La película fue obtenida mediante la mezcla ternaria de TPSO y la mezcla binaria de PLA y PCL, aplicando las siguientes condiciones de proceso: tornillo con una relación de compresión 5:1 y relación L/D de 25, dado de soplado con una abertura de 70 μm y un conjunto de rodillos para estandarizar el espesor de la película flexible. Se empleó un perfil de temperatura de 120/135/165/145 °C en las zonas de calentamiento 1, 2, 3 y el dado respectivamente y una velocidad de tornillo de 30 r.p.m.

Propiedades mecánicas de películas flexibles

Las películas obtenidas fueron cortadas en forma de probetas con las dimensiones especificadas en la norma ASTM D 882, y fueron acondicionadas a una humedad relativa (HR) del 50 % y a una temperatura de 23 °C durante 48 horas. Se evaluaron las propiedades mecánicas en una máquina universal de ensayos SHIMADZU EZ-L con una velocidad de cabezal de 50 mm/min y una tasa de recolección de datos de 500 ms. Se empleó una celda con una carga de 500 N y una distancia entre mordazas de 100 mm. Los resultados fueron comparados con los obtenidos para películas elaboradas con almidón termoplástico de almidón nativo (TPSN) [16].

Propiedades térmicas de películas flexibles

Se empleó un calorímetro TA Instruments, Q20. Cada una de las muestras se ubicaron dentro de una cápsula de aluminio, la cual se selló herméticamente y se ubicó dentro de la cámara térmica del DSC. Se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización (T_c) y la temperatura de fusión (T_m) en las respectivas muestras. El análisis fue realizado bajo la norma ASTM D3418. Los resultados

fueron comparados con los obtenidos para películas elaboradas con almidón termoplástico de almidón nativo (TPSN) [16].

RESULTADOS

Contenido de grupos carboxilo y carbonilo del almidón oxidado de yuca

El contenido de grupos carbonilo y carboxilo del almidón oxidado de yuca es presentado en el Cuadro 1. Los resultados muestran distintas relaciones entre el contenido de grupos carboxilo y carbonilo para los distintos tratamientos. Aunque ha sido reportado que el tipo y cantidad de grupos funcionales dependen de diversos factores, la relación entre la formación de grupos carbonilo y carboxilo durante la oxidación aún no es completamente entendida [17]. Algunos estudios proponen una reacción consecutiva en la cual los grupos hidroxilo presentes en las moléculas de almidón son oxidados a grupos carbonilo los cuales en una etapa posterior son oxidados a grupos carboxilo [4, 10]. Sin embargo, otros autores afirman que dependiendo del tipo de oxidante y las condiciones de proceso, ocurren re-

Cuadro 1. Contenido de grupos carboxilo y carbonilo de almidón oxidado de yuca

Tratamiento	Concentración Oxidante (%)	Temperatura (°C)	pH	Tiempo (min)	%Cx	%Cn
1	0,75	25	7,0	30	0,0200±0,0001 ^{a*}	0,1284±0,0006 ^c
2	2,0	25	7,0	30	0,1768±0,0006 ^h	0,3268±0,0011 ^k
3	0,75	35	7,0	30	0,0292±0,0007 ^b	0,1500±0,0007 ^e
4	2,0	35	7,0	30	0,2617±0,0011 ^m	0,2482±0,0030 ^g
5	0,75	25	9,0	30	0,0505±0,0003 ^d	0,1326±0,0015 ^c
6	2,0	25	9,0	30	0,1602±0,0003 ^g	0,1400±0,0000 ^d
7	0,75	35	9,0	30	0,0858±0,0007 ^e	0,1124±0,0030 ^b
8	2,0	35	9,0	30	0,2051±0,0003 ⁱ	0,1294±0,0030 ^c
9	0,75	25	7,0	90	0,0462±0,0003 ^c	0,1283±0,0045 ^c
10	2,0	25	7,0	90	0,2652±0,0001 ^l	0,2790±0,0015 ^j
11	0,75	35	7,0	90	0,0888±0,0005 ^f	0,1156±0,0016 ^b
12	2,0	35	7,0	90	0,2645±0,0011 ^m	0,2567±0,0030 ^h
13	0,75	25	9,0	90	0,0518±0,0004 ^d	0,1040±0,0030 ^a
14	2,0	25	9,0	90	0,2455±0,0010 ^k	0,1602±0,0045 ^f
15	0,75	35	9,0	90	0,0885±0,0004 ^f	0,1629±0,0004 ^f
16	2,0	35	9,0	90	0,2192±0,0010 ⁱ	0,2675±0,0010 ⁱ

*Agrupación prueba de promedios ($\alpha=0,05$)

acciones paralelas en las que grupos carbonilo y carboxilo son formados selectivamente por oxidación de los grupos hidroxilo en ciertas posiciones de la molécula glucosídica [17].

De acuerdo con el análisis de varianza ($\alpha=0,05$), todos los factores (concentración de oxidante, temperatura, pH, tiempo) y sus interacciones, tuvieron efecto sobre el porcentaje de grupos carbonilo y carboxilo del almidón oxidado, sin embargo el grado de influencia fue diferente para uno y otro. La concentración de cloro activo fue el factor con mayor efecto, para ambas variables, similar a lo reportado por otros estudios [4, 8, 10, 11].

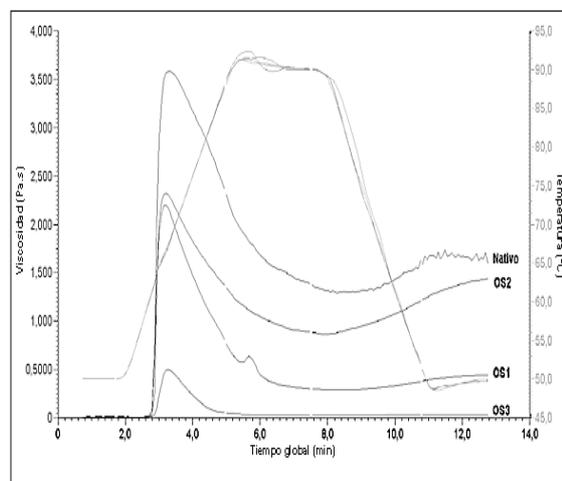
En el caso del contenido de grupos carboxilo, el segundo factor con mayor influencia fue el tiempo, seguido por la temperatura y la interacción entre concentración de oxidante y pH. A diferencia de otros estudios [5, 7, 9], el pH mostró ser un factor de baja influencia sobre el contenido de grupos carboxilo, su efecto sólo se evidenció cuando la reacción se llevó a cabo a baja concentración de cloro activo, en donde se observó un mayor contenido de grupos carboxilo a un pH de 9,0.

Algunos autores reportan que el pH tiene una influencia marcada en la formación de grupos carboxilo y sugieren que la tasa de reacción es incrementada a pH neutro y disminuye a pH alcalino [3, 6], mientras que algunos estudios afirman que a pH alcalino la tasa de formación de grupos carboxilo se ve favorecida [7, 8, 9], sin embargo la formación de grupos funcionales está influenciada por factores adicionales que incluyen no sólo las condiciones de reacción, sino también la fuente de almidón y la estructura molecular de este. De otro lado, se observó que el contenido de grupos carboxilo se mostró relativamente invariable después de 30 minutos de reacción, cuando esta se llevó a cabo a pH 9,0, lo cual es análogo a lo reportado para otros almidones [7, 9].

Contrario a lo observado para grupos carboxilo, el factor con mayor influencia sobre el contenido de grupos carbonilo, después de la concentración de cloro activo, fue el pH, seguido de las interacciones entre este y los demás factores (concentración de oxidante, tiempo y temperatura respectivamente).

La formación de grupos carbonilo fue favorecida a un pH de reacción de 7,0, similar a lo reportado en otras investigaciones [9]. Así mismo, como lo mostró el análisis de varianza ($\alpha=0,05$), la interacción entre el pH y la concentración de oxidante fue la tercera fuente de varia-

Figura 1. Perfil de viscosidad para almidón nativo y oxidado



ción con mayor influencia, observando que el incremento en la concentración de cloro activo causó un mayor efecto cuando la reacción se llevó a cabo a pH neutro.

Propiedades reológicas de almidón oxidado de yuca

La Figura 1 muestra los perfiles de viscosidad de pasta para almidón nativo y almidones oxidados. En ella puede apreciarse claramente que la oxidación tuvo efecto sobre el perfil amilográfico del almidón de yuca, presentándose disminución de la viscosidad para todos los grados de oxidación, en comparación con el almidón nativo, análogo a lo observado en otros estudios [5, 11, 18].

Este comportamiento está asociado con la desintegración durante la oxidación, causada por el rompimiento parcial de enlaces glucosídicos, lo cual reduce el peso molecular de las moléculas de almidón, causando la disminución de la viscosidad [5, 11, 18].

El Cuadro 2 muestra los resultados de las propiedades de pasta para cada tipo de almidón. En cuanto a la temperatura de gelatinización, los almidones oxidados presentaron temperaturas muy cercanas a la del almidón nativo, similar a lo obtenido en investigaciones con almidón de otras fuentes [10, 18, 19], sin embargo, se presentaron diferencias en la viscosidad máxima, la inestabilidad del gel (break-down) y el índice de retrogradación (setback). Con respecto al comportamiento de almidones oxidados, el almidón con un contenido intermedio de grupos carboxilo (0,04 %) (OS2), presentó una mayor viscosidad, seguido de almidón oxidado con un contenido

Cuadro 2. Propiedades de pasta de almidón nativo y oxidado

Grado de oxidación	Temperatura de gelatinización (°C)	Viscosidad máxima (Pa*s)	Inestabilidad del gel (Pa*s)	Índice de retrogradación (Pa*s)
Nativo	60,4	3,586	2,198	0,237
OS1	61,2	2,199	1,899	0,075
OS2	60,4	2,323	1,438	0,320
OS3	62,3	0,503	0,479	0,008

de grupos carboxilo de 0,02% (OS1), mientras que el almidón con el mayor contenido de grupos carboxilo (0,18%) (OS3), mostró la menor viscosidad. Patrones similares han sido presentados por otros autores, a oxidaciones bajas de almidón [2, 10, 11, 18]. Ellos sugieren que este comportamiento puede estar relacionado con que los gránulos de almidón a una bajo nivel de oxidación, pueden crecer más fácilmente y en mayor medida, debido a que las fuerzas de asociación entre las moléculas, son debilitadas por la repulsión eléctrica de los grupos carboxilo introducidos, permitiendo así que mayor cantidad de agua penetre dentro de los gránulos. En el caso del OS3, al tener el mayor nivel de oxidación, este presentó la menor viscosidad debido al rompimiento de enlaces glucosídicos, resultando en la disminución del peso molecular. Esta red parcialmente degradada es poco resistente a las fuerzas de corte, por lo que no puede mantener la integridad del gránulo y por tanto se produce una baja viscosidad [11].

De otro lado, la estabilidad del almidón de yuca se vio mejorada conforme incrementó el nivel de oxidación, lo cual está relacionado con la introducción de nuevos grupos sustituyentes en el almidón oxidado [5].

Por su parte, el índice de retrogradación disminuyó para OS1 y OS3, al ser comparado con el almidón

nativo, similar a lo reportado por otros autores [10, 11, 18], mientras que el OS2, contrario a lo esperado presentó una mayor tendencia a la retrogradación. Este fenómeno de reasociación de moléculas, depende de la afinidad de los grupos hidroxilo de una molécula por otra y de las fuerzas de atracción o enlaces de hidrógeno entre grupos hidroxilo y cadenas adyacentes [5, 20, 21].

Propiedades mecánicas de películas flexibles

El Cuadro 3 muestra los resultados obtenidos en la evaluación de las propiedades mecánicas de películas conteniendo almidón modificado de yuca variedad CUMBRE 3, a tres grados de oxidación.

En cuanto a la resistencia a la tensión y módulo de elasticidad, las películas elaboradas con TPSO1, mostraron un incremento con respecto a las películas de TPSN, a diferencia de las películas con TPSO2 y TPSO3, las cuales no presentaron diferencias significativas ($\alpha=0,05$).

Con respecto al porcentaje de elongación, las películas evaluadas mostraron un comportamiento contrario a la resistencia a la tensión, presentando una disminución de los valores en este parámetro para las películas con TPSO2 y TPSO3, y un incremento no sig-

Cuadro 3. Evaluación de las propiedades mecánicas de películas de almidón modificado de yuca

Grado de oxidación	Resistencia a la tensión (MPa)	Elongación (%)	Módulo de elasticidad
TPSN*	4,255 ± 0,439	37,002 ± 12,105	158,377 ± 19,213
TPSO1	5,461 ± 0,563	39,772 ± 13,530	237,154 ± 46,929
TPSO2	4,665 ± 0,907	18,054 ± 5,813	194,477 ± 84,608
TPSO3	4,633 ± 0,684	19,278 ± 6,786	176,969 ± 56,186

*Propiedades mecánicas de películas con TPSN tomadas de [16]

nificativo ($\alpha=0,05$) para TPSO1 con respecto a las películas con TPSN.

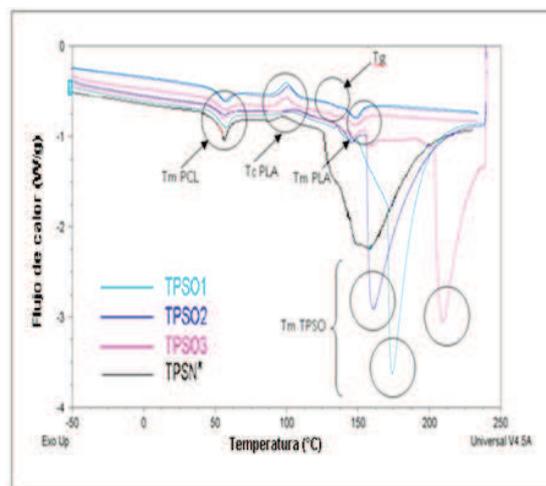
El aumento de la resistencia a la tensión de las películas de TPSO1, respecto a las de TPSN, es un comportamiento similar al encontrado en otros estudios [12, 13, 14, 15] y está relacionado con los cambios químicos que ocurren dentro de la molécula de almidón.

Durante este proceso los grupos hidroxilo presentes en la molécula de almidón, son oxidados a grupos carboxilo y carbonilo [6], cuya presencia puede generar puentes de hidrógeno con los grupos OH de las moléculas de amilosa y amilopectina, ocasionando mayor interacción entre las cadenas poliméricas, lo que afecta la cristalinidad y flexibilidad de las películas, y en consecuencia, da mayor integridad estructural en la matriz polimérica, por lo que la resistencia a la tensión incrementa [12]. Sin embargo, durante el proceso de oxidación ocurre el rompimiento de enlaces glucosídicos debido a la presencia de grupos hidroxilo [6], presentándose a su vez una reducción en el peso molecular [1], por lo que al incrementar el nivel de oxidación, las propiedades de resistencia a la tensión y elongación se ven disminuídas, como ocurrió en las películas de TPSO2 y TPSO3. Este comportamiento en las propiedades mecánicas de las películas evaluadas, es similar al encontrado en otros estudios con almidón de maíz [1, 14, 22], en los cuales la resistencia a la tensión y la elongación de almidón termoplástico oxidado, se ven incrementadas hasta un nivel de oxidación después del cual dichas propiedades disminuyen.

Propiedades térmicas de las películas flexibles

Los termogramas obtenidos para las películas evaluadas, muestran un efecto de la oxidación sobre las propiedades térmicas de estos materiales (Ver Figura 2). En ellos se observa la presencia de picos de fusión,

Figura 2. Termogramas de las películas flexibles



cristalización y temperatura de transición vítrea. En el Cuadro 4 se resumen los valores obtenidos para las propiedades térmicas.

Al observar los resultados pueden identificarse los picos de fusión correspondientes al PCL y PLA, teniendo en cuenta que el pico endotérmico de fusión (Tm) para estos componentes se encuentran en 57,09 y 150,62 °C respectivamente [23].

Por otro lado, en las películas con TPSO se observa la presencia de una temperatura de transición vítrea (Tg), la cual no se observa en las películas con TPSN y no corresponde

a los valores individuales de PCL (-64,54 °C), PLA (59,04 °C) o TPS (-16,02 °C) [23]. Esto podría indicar un mayor acople de los componentes, dado que generalmente, una sola Tg o su desplazamiento es conside-

Cuadro 4. Propiedades térmicas de películas flexibles con TPSO

Grado de oxidación (%Grupos carboxilo)	Tg (°C)	Tm PCL (°C)	ΔHm PCL (J/g)	Tc PLA (J/g)	ΔHc PLA (J/g)	Tm PLA (°C)	ΔHm PLA (J/g)	Tm TPS (°C)	ΔHm TPS (J/g)
TPSN*	—	55,83	4,28	103,75	5,03	150,1	8,33	157,09	170,2
TPSO1	131,21	58,49	2,249	99,78	4,001	147,92	3,723	173,90	150,3
TPSO2	134,40	56,51	1,859	101,2	3,458	149,01	2,857	160,71	141,8
TPSO3	132,51	56,93	2,067	100,4	2,97	148,24	2,602	209,21	87,75

*Propiedades térmicas de película con TPSN tomadas de [16]

rado una indicación de mayor miscibilidad [24]. Se observa además, un cambio en la T_m correspondiente al TPSO, conforme varía el nivel de oxidación. Así mismo, al comparar esta propiedad térmica con la presentada por las películas de TPSN, puede notarse un incremento a cualquier nivel de oxidación. Este incremento podría sugerir que la modificación pudo haber impartido mayor estabilidad al almidón termoplástico [12].

En cuanto a la entalpía de fusión (ΔH_m), esta se vio disminuida gradualmente con el incremento en el nivel de oxidación, similar a lo encontrado por [12], lo cual es atribuido a la degradación de la amilosa y amilopectina en el almidón por concentración de cloro activo [2, 12]. Así mismo, esto podría sugerir una mayor interacción entre el TPSO y los demás biopolímeros, interacción que interrumpe el reordenamiento de las cadenas poliméricas, generando una menor ΔH_m [24].

CONCLUSIONES

La oxidación de almidón de yuca por hipoclorito de sodio causó cambios significativos en el almidón nativo y en las películas flexibles obtenidas a partir de este. El almidón oxidado, mostró una viscosidad reducida al ser comparado con el almidón nativo, exhibiendo un menor pico de viscosidad (viscosidad máxima), una mayor estabilidad del gel y una menor tendencia a la retrogradación.

Con el menor grado de oxidación, la resistencia a la fractura se incrementó, mientras que la elongación no mostró cambios significativos al ser comparada con las películas obtenidas con almidón nativo. Por el contrario, las películas de almidón oxidado con los dos mayores grados de modificación, exhibieron una menor elongación en comparación con las de almidón nativo, mientras la resistencia a la tensión no mostró diferencias significativas.

En cuanto a las propiedades térmicas de las películas evaluadas, los resultados de DSC indicaron la aparición de una T_g que no se presenta en películas con almidón nativo, así mismo una mayor T_m que la de películas de almidón nativo. Por su parte, la ΔH_m disminuyó gradualmente con el incremento del grado de oxidación.

Estos cambios podrían sugerir una mayor miscibilidad e interacción entre los componentes de las películas de almidón oxidado comparadas con las de almidón nativo, así como una mayor estabilidad.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad del Cauca y Colciencias.

REFERENCIAS

- [1] ZHANG, S., ZHANG, Y., WANG, X. and WANG, Y. High Carbonyl Content Oxidized Starch Prepared by Hydrogen Peroxide and Its Thermoplastic Application. *Starch/Stärke*, 61, 2009, p. 646–655.
- [2] SÁNCHEZ, F.J.L., GARCÍA, M.M., VELÁZQUEZ DEL VALLE, M., GUTIERREZ, F. and BELLO, L.A. Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers*, 62, 2005, p. 50–56.
- [3] CUI, S. *Food Carbohydrates: Chemistry, physical properties and applications*. Agriculture & Agri-Food. Ontario (Canada): Guelph, CRC Press, 2005, 432 p.
- [4] KUAKPETOON, D. and WANG, Y. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. *Carbohydrate Research* 341, 2006, p. 1896–1915.
- [5] SANDHU, K., KAURA, M., SINGH, N. and LIMA, S. A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. *LWT*, 41, 2008, p. 1000–1010.
- [6] XIE, S., LIU, Q. and CUI, S. Starch Modification and Applications. *En: Food carbohydrates: Chemistry, Physical properties and applications*. 2005. [online]. Available <http://uqu.edu.sa/files2/tiny_mce/plugins/filemanager/files/4300270/1/2/1574_C008.pdf>. [citado 30 agosto de 2011].
- [7] SANGSEETHONG, K., LERTPHANICH, S. and SRIROTH, K. Physicochemical Properties of Oxidized Cassava Starch Prepared under Various Alkalinity Levels. *Starch/Stärke* 61, 2009, p. 92–100.
- [8] CHÁVEZ-MURILLO, C., WANG, Y. and BELLO-PÉREZ, L. Morphological, Physicochemical and Structural Characteristics of Oxidized Barley

- and Corn Starches. *Starch/Stärke*, 60, 2008, p. 634–645.
- [9] SANGSEETHONG, K., LERTPHANICH, S. and SRIROTH, K. Hypochlorite oxidation of cassava starch. *Starch/Stärke*, 58(2), 2005, p. 53-54.
- [10] WANG, Y. and WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers*, 52, 2003, p. 207–217.
- [11] KUAKPETOON, D. and WANG, Y. Characterization of Different Starches Oxidized by Hypochlorite. *Starch/Stärke* 53, 2001, p. 211–218.
- [12] ZAMUDIO-FLORES, P., VARGAS-TORRES, A., PÉREZ-GONZÁLEZ, J., BOSQUEZ-MOLINA, E. and BELLO-PÉREZ, L. Films Prepared with Oxidized Banana Starch: Mechanical and Barrier Properties. *Starch/Stärke*, 58, 2006, p. 274–282.
- [13] ZAVAREZE, E., PINTO, V., KLEIN, B., MELLO EL HALAL, S., CARDOSO, E., HERNÁNDEZ, C. and GUERRA DIAS, A. Development of oxidised and heat–moisture treated potato starch film. *Food Chemistry*, 2011, p. 1-7.
- [14] ZHANG, Y., ZHANG, S., WANG, X., CHEN, R. and WANG, Y. Effect of carbonyl content on the properties of thermoplastic oxidized starch. *Carbohydrate Polymers*, 78, 2009, p. 157–161.
- [15] MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, N. and VÁSQUEZ-ESCOBAR, M. Obtención y caracterización de un material polimérico a partir de la mezcla de polietileno de baja densidad (PEBD) y almidón de maíz modificado (Tesis Ingeniería Química). Veracruz (México): Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias químicas, 2009, 92 p.
- [16] JOAQUI, D. Estudio de las propiedades ópticas y permeabilidad de vapor de agua en biofilms producidos a partir de almidón termoplástico de yuca (TPS), ácido poliláctico (PLA) y ϵ -policaprolactona (PCL) obtenidos por extrusión de tornillo simple (Tesis Ingeniería Agroindustrial). Popayán (Colombia): Universidad del Cauca, Facultad de Ciencias Agropecuarias, 2012, 87 p.
- [17] SANGSEETHONG, K., TERMVEJSAYANON, N. and SRIROTH, K. Characterization of physicochemical properties of hypochlorite- and peroxide-oxidized cassava starches. *Carbohydrate Polymers*, 82, 2010, p. 446–453.
- [18] VANIER, N., ZAVAREZE, E., ZANELLA-PINTO, V., BOTELHO, F., GUERRA-DIAS, A. and CARDOSO, E. Physicochemical, crystallinity, pasting and morphological properties of bean starch oxidised by different concentrations of sodium hypochlorite. *Food chemistry*, 2012, p. 1-8.
- [19] RINCÓN, A. Fundamentos de la tecnología de extrusión de película cast. Conceptos para tener en cuenta [online]. Available: <http://www.plastico.com/tp/secciones/TP/ES/MAIN/IN/ARCHIVO/> [citado 13 febrero de 2010].
- [20] LAWAL, O. Composition, physicochemical properties and retrogradation characteristics of native, oxidised, acetylated and acid-thinned new cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) starch. *Food Chemistry* 87, 2004, p. 205–218.
- [21] KENNEDY, C. Managing Frozen Foods. 2000 [online]. Available: http://books.google.com.co/books?id=wshVntcmLD4C&dq=retrogradation+affinity+hydroxyl+groups&hl=es&source=gs_navlinks_s [citado 30 agosto de 2011].
- [22] LLÓYD, N.E. and KIRST, L. Some factors affecting the tensile strength of starch films. *Tensile strength of starch films*, 40, 1963, p. 154-161.
- [23] COLOMBIA. MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL Y UNIVERSIDAD DEL CAUCA. Producción y caracterización de películas flexibles biodegradables por extrusión de tornillo simple a partir de almidón de yuca, plastificante y PLA. 2010.
- [24] TONGDEESOONTORN, W., MAUER, L., WONGRUONG, S. and RACHTANAPUN, P. Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. *Chemical Central Journal*, 2011, p. 2-8.