

OBTENCIÓN DE UNA PELÍCULA A BASE DE ALMIDÓN HIDROXIPROPILADO PRODUCIDA POR EXTRUSIÓN SOPLADO

OBTAINING OF FILM BASED ON HYDROXYPROPYLATED STARCH PRODUCED BY BLOWN EXTRUSION

OBTENÇÃO DE UM FILME A BASE DE AMIDO HIDROXIPROPILADO PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO BLOWN

VICENTE ORTIZ¹, REINALDO VELASCO², ALEJANDRO FERNANDEZ³, MARIO ENRIQUEZ⁴, DIEGO ROA⁵.

RESUMEN

El problema de la difícil degradación de los plásticos convencionales y su acumulación en el medio ambiente, ha conducido a investigadores a buscar materiales alternos, en el presente trabajo se buscó la obtención de películas elaboradas a base de almidón de yuca hidroxipropilado de la variedad CM 7137, el cual fue sometido a un proceso de plastificación con glicerina para posteriormente unirse con una mezcla binaria de ácido poliláctico (PLA) y policaprolactona (PCL) para obtener la película o mezcla ternaria de TPS, PLA y PCL a través de la técnica de extrusión. Para determinar las condiciones óptimas para la obtención de las películas se empleó un diseño experimental factorial 2³, con 3 réplicas. Los resultados obtenidos se sometieron a la metodología de superficie de respuesta donde las variables de entrada fueron perfil de temperatura de la extrusión soplado, porcentaje de capsicina y porcentaje de mezcla binaria, la variable de respuesta fue

Recibido para evaluación: 9 de julio de 2014. **Aprobado para publicación:** 26 de Febrero de 2015.

- 1 Universidad Cooperativa de Colombia, Facultad de Ingenierías, Grupo de Investigación GTC. M.Sc. Popayán, Colombia.
- 2 Universidad del Cauca, Facultad de Ciencias Agrarias, Grupo de Investigación ASUBAGROIN. M.Sc. Popayán, Colombia.
- 3 Universidad del Valle, Facultad de Ingenierías, Grupo de Investigación GIPAB. Ph.D. Cali, Colombia.
- 4 Universidad Cooperativa de Colombia, Coordinador de Investigaciones, Grupo de Investigación GTC. M.Sc. Popayán, Colombia.
- 5 Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias exactas y Naturales, Departamento de Industrias, Grupo de Investigación de Postcosecha. Ph.D(c). Buenos Aires, Argentina.

Correspondencia: Vicente Ortiz Gomes: vortiz@unicauca.edu.co

la elongación, en porcentaje. Las condiciones óptimas encontradas fueron 25% de mezcla binaria, perfil de temperatura de 140/145/155/150°C, y 0,5% de capsaicina, la cual de manera preliminar mostró un efecto antimicrobiano. Se observó que el material obtenido presentó mejores propiedades que las encontradas para películas a base de almidón nativo.

ABSTRACT

The problem of degradation of conventional plastics and therefore its accumulation in the environment, this has led to search for alternative materials, In this work the production of films prepared from cassava starch modified, variety CM 7137 is sought, which was subjected to a process of plasticization with glycerol to later join a binary mixture of polylactic acid (PLA) and polycaprolactone (PCL) to obtain film or ternary mixture of TPS (Termo-Plastic Starch), PLA and PCL through extrusion technique. The optimal conditions for obtaining films were determined with factorial experimental design 2³, with three replicates. The results obtained were subjected to the response surface methodology, where the input variables were temperature profile of the extrusion blown, and percentage of capsaicin and binary mixture, and the response variable was the elongation in percentage. The optimal conditions were 25% of a binary mixture, temperature profile 140/145/155/150°C, and 0,5% of capsaicin, which preliminarily showed an antimicrobial effect. It was observed that the material obtained had better properties than those found for films based on native starch.

RESUMO

O problema de degradação de materiais plásticos convencionais e por conseguinte, a sua acumulação no ambiente, o que levou a procurar materiais alternativos, neste trabalho foi procurado a obtenção de filmes preparados a partir de amido de mandioca modificado variedade CM 7137, que foi submetido a um processo de plastificação com glicerol para se juntar depois uma mistura binária de ácido polilático (PLA) e policaprolactona (PCL) para produzir filmes ou mistura ternária de TPS, PLA e PCL através da técnica de extrusão. Para determinar as condições ideais para a obtenção dos filmes foi usado um planejamento fatorial 2³ com três repetições. Os resultados obtidos foram submetidos à metodologia de superfície de resposta, em que as variáveis de entrada foram perfil de temperatura de extrusão blown, percentagem de mistura binária e capsaicina, ea variável resposta foi o alongamento em percentagem. As condições óptimas foram de 25% de mistura binária, o perfil de temperatura 140/145/155/150°C, e 0,5% de capsaicina, que mostraram um efeito antimicrobiano preliminarmente. Observou-se que o material obtido tinha propriedades melhores do que as encontradas para os filmes baseados em amido nativo.

INTRODUCCIÓN

Los plásticos sintéticos se caracterizan por su flexibilidad, tenacidad, excelentes propiedades físicas y de barrera y facilidad de fabricación [1]. Una de

PALABRAS CLAVE:

Almidón hidroxipropilado, Mezcla binaria, Retrogradación, Mezcla ternaria.

KEYWORDS:

Hydroxypropylated starch, Binary mixture, Retrogradation, Ternary mixture.

PALAVRAS-CHAVE:

Amido modificado, Mistura binária, Retrogradação, Mistura ternária.

sus características es su durabilidad lo cual constituye una desventaja debido a su persistencia en el medio durante muchos años por lo cual se convierten en una amenaza para el planeta; por ello, la principal estrategia desarrollada ha sido la producción de plásticos biodegradables [2]. Se llama plástico biodegradable a aquellos polímeros que es capaces de descomponerse químicamente por la acción de microorganismos, obteniéndose diversos productos en función de la ausencia o presencia de oxígeno en el medio [2]. El almidón es un material polimérico biodegradable, renovable y disponible a nivel mundial a bajo costo, lo que lo hace muy atractivo como sustituto de los plásticos basados en petróleo [3]. La mayoría de los materiales biodegradables se caracterizan por ser sensibles a la humedad (alta absorción de agua) y presentar bajas propiedades mecánicas, en comparación con diferentes polímeros termoplásticos sintéticos [4]. Otro de los problemas reportados, se relaciona con el fenómeno de la retrogradación, debido al acomodamiento molecular entre las

cadena polimérica (amilosa y amilopectina), que influyen en las propiedades mecánicas y térmicas [5]. Este biopolímero a pesar de ser totalmente biodegradable en condiciones adecuadas, en estado nativo presenta algunas falencias referente a sus propiedades mecánicas y sensibilidad a la humedad. Además de la adición de plastificantes, el almidón nativo se puede modificar químicamente, la modificación química implica la introducción de grupos funcionales al interior de la molécula de almidón. Ésta es una alternativa muy útil que permite modificar la estructura y en consecuencia, las propiedades de los almidones nativos mejorando sus propiedades mecánicas. La modificación se puede hacer por procesos de etificación, esterificación y oxidación. Se ha demostrado que el almidón hidroxipropilado presenta menor temperatura de gelatinización, y su proceso de retrogradación es más lento que el del almidón nativo, por lo cual son modificados para mejorar sus propiedades mecánicas y tener un amplio rango de aplicaciones industriales [6]. En la elaboración de películas se busca con la hidroxipropilación del almidón, introducir grupos hidroxipropilo que impidan que las cadenas de almidón se cierren entre sí durante el proceso de retrogradación y de esta manera mejorar las propiedades mecánicas produciendo así una película más estable y con factibilidad de aplicación en el campo de las películas.

Otra forma de mejorar las propiedades de las películas a base de almidón es la mezcla de TPS con otros polímeros termoplásticos, esto puede ser una vía intere-

sante para compensar éstas limitaciones (sensibilidad a la humedad y bajas propiedades mecánicas) [7, 8, 9, 10] por el método de extrusión, mezclaron el ácido poliláctico (PLA) en matrices a base de almidón nativo y waxy de maíz, encontrando que se redujo la absorción de humedad del material. El empleo del PLA en la mezcla, presenta algunas ventajas competitivas como son: mantener la biodegradabilidad, y aumentar la resistencia mecánica a la tensión y el módulo de elasticidad de las películas [7, 11]. Las mezclas del PLA y almidón han sido producidas con el objetivo de mantener propiedades físicas adecuadas en los poliésteres sintéticos biodegradables reduciendo su costo [12, 13, 14]. Sin embargo, la mezcla anterior tiene un limitante basado en, una baja elongación en el punto de rotura, similar a la presentada por el PLA puro (3,1 a 5,8%) [14, 15]. Para contribuir en el aumento de flexibilidad, Sarazin *et al.*, (2008), incorporaron policaprolactona (PCL) en la mezcla binaria de PLA y almidón, reportando la consecución de valores de elongación en el punto de rotura del orden del 55% [16]. En la presente investigación, a partir de la mezcla de almidón modificado de yuca y poliésteres sintéticos biodegradables, se buscó desarrollar un material termoplástico que presentó unas propiedades mecánicas que tendrían aplicación en la industria de alimentos; para este fin se empleó yuca de la variedad (CM 7138-7) para la obtención del almidón termoplástico modificado y su posterior mezcla con PLA y PCL, adicionando anhídrido maléico como agente acoplante y peróxido de benzoilo como agente iniciador. El proceso se realizó en un equipo de extrusión de tornillo simple. Otra tendencia en las películas es la adición de sustancias activas, la capsaicina es un compuesto químico que se encuentra en el chile picante y dulce, el cual presenta características antimicrobianas [17]. Por lo tanto, las películas elaboradas con este compuesto podrían presentar actividades antimicrobianas. El objetivo de esta investigación fue obtener películas por extrusión de tornillo simple a partir de almidón de yuca de la variedad CM 7138-7 hidroxipropilado, PLA, PCL glicerol y capsaicina, determinando las condiciones de proceso con las mejores propiedades.

MÉTODO

Materiales

Almidón nativo de yuca. El almidón nativo de yuca (*Manihot sculenta* crantz) de la variedades CM 7138-7 fue proporcionado por la rallandería La Agustina, en el municipio de Mondomo (Cauca).

Ácido poliláctico (PLA). El ácido poli-láctico es un poliéster alifático biodegradable, de color blanco, en forma de pellets, tipo L (-) de alto peso molecular (120.000 g/mol) grado extrusión y/o termo-formado, este biomaterial fue suministrado por la compañía Carguill Dow Polymers LLC (Estados Unidos) bajo la referencia 2002D.

Policaprolactona (PCL). La policaprolactona se empleó en forma de pellets de color blanco opaco. Es un poliéster alifático con un alto peso molecular (80.000 g/mol) producida por la empresa Perstorp UK Limited (Inglaterra) bajo la referencia CAPA 6800.

Glicerol. Se empleó glicerol de grado comercial, este es un líquido incoloro de viscosidad media. Su pureza fue del 99,7%. El plastificante fue suministrado por DISAN S.A.

Capsaicina. La capsaicina, es un pseudoalcaloide, nombrado por la IUPAC como N-[(4-hidroxi-3-metoxifenil) metil]-8- metil-6-nonenamida [17].

Anhídrido maléico (AM). Este reactivo suministrado por Merck, cumple la función de agente acoplante, siendo el encargado de la unión entre el almidón termoplástico (TPS) con el ácido poliláctico (PLA) y la policaprolactona (PCL).

Peróxido de benzoilo. Se empleó en su grado reactivo (con 25% de agua) para síntesis, su densidad es de 0,53 g/mL a 25°C, fue suministrado por Merck.

Métodos

Elaboración de películas. Se elaboraron películas a base de almidón hidroxipropilado, el proceso se divide en cuatro etapas: hidroxipropilación del almidón, preparación del TPS, preparación de la mezcla binaria (PLA/PCL) y producción de la película compuesta por la mezcla ternaria (TPS + PCL + PLA). Se realizó un diseño experimental factorial 2³ los factores fueron: el perfil de temperatura de la extrusión final, el porcentaje de capsaicina y el porcentaje de mezcla binaria, y como variable de respuesta la elongación en el punto de rotura.

Modificación del almidón. La modificación de almidón se realizó en la variedad CM-7138-7 con una relación agua/almidón 1:1, 20% de sulfato de sodio (Na₂SO₄), hidróxido de sodio (NaOH) como agente alcalino al 0,5N, 16% p/p de óxido de propileno durante un tiempo de reacción de 1 hora en un biorreactor

a temperatura de 57°C, agitación constante y HCl al 0,1N como agente neutralizante de la reacción.

Determinación del grado de sustitución molar. La cuantificación del grado de sustitución molar se realizó mediante el principio empleado por Jones y Riddick (1954), el cual fue adaptado para la determinación del grupo hidroxipropil en almidón eterificado. Se pesó de 0,05 g a 0,1 g de muestra en un matraz aforado de 100 mL con desprendimiento lateral y se añadió aproximadamente 25 mL de solución 2M H₂SO₄. La concentración de propilenglicol en el almidón se calcula de la curva estándar y se convierte a grupos hidroxipropilo equivalente usando la ecuación (1):

$$\text{Grupos hidroxipropil} = \frac{C * 0,7763 * 10 * f}{w} \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde C es la cantidad de propilenglicol en la solución de muestra (μg/mL), f es el factor de dilución (si es necesaria una dilución adicional) y w es el peso de la muestra. La sustitución molar se calcula mediante la ecuación 2:

$$MS = \frac{162W}{100 - (M - 1)W} \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde MS es la sustitución molar, W es la cantidad de grupos hidroxipropilo equivalentes en 100 g de almidón y M es el peso molecular del C₃H₆O en gramos.

Preparación de TPS. El almidón hidroxipropilado de yuca presentó una humedad inicial de 10 a 13%. Antes de iniciar la extrusión, se adicionó agua hasta alcanzar una humedad del 16% para evitar que la mezcla se seque e impida su flujo en el barril del extrusor. Posteriormente se adiciono glicerol y capsaicina. Una vez mezclado, se realizó la termoplastificación mediante el empleo de un extrusor de tornillo sencillo marca Thermo Scientific, modelo Haake PolyLab OS, provisto con un barril de un diámetro de 19 mm, un tornillo con una relación de compresión 4:1 y relación L/D de 25. Se empleó una boquilla con 1 mm de diámetro en su abertura. La velocidad del tornillo se mantuvo a 40 rpm y el perfil de temperatura fue de 120-125-125-100°C (para las tres zonas del barril y el dado respectivamente).

Al extruir la mezcla anteriormente mencionada, se obtuvo un cordón de TPS, que posteriormente se pelletizó y se secó a 45°C durante 2 horas. La

humedad final del cordón obtenido se mantuvo por debajo del 2%, para realizar la posterior extrusión con la mezcla binaria.

Preparación de la mezcla binaria. Teniendo en cuenta el procedimiento realizado por Liao y Wu, 2009, se efectuó una segunda extrusión para obtener la mezcla binaria. Luego se secó el cordón de la mezcla binaria (PLA y PCL) a una temperatura de 80°C durante 2 horas.

Las condiciones de procesamiento consistieron en mezclar dichas fibras en una relación 70/30 (PLA/PCL), adición de anhídrido maléico y peróxido de benzoilo (2 y 0,25% con respecto al peso de la mezcla PLA/PCL), con un perfil de temperaturas de 125, 145, 150 y 140°C, una velocidad de tornillo de 40 rpm.

Una vez obtenido el cordón, se peletizó, se empacó al vacío y se almacenó a una temperatura de 23°C, procurando que la tercera extrusión (TPS + PLA + PCL) para la obtención de la película se realice en el menor tiempo posible, dado que el anhídrido maléico se volatiliza por encima de 20°C, reduciéndose su reactividad.

Elaboración de la película a partir de la mezcla ternaria (TPS + PLA + PCL). En la tercera extrusión se realizó una mezcla entre el TPS y la mezcla binaria para obtener la película. El proceso de extrusión se realizó en un extrusor compacto, el cual se utilizó en todo el experimento. La extrusión se llevó a cabo en el laboratorio Reología y Empaques de la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad del Cauca. En la extrusión de los pellets de TPS y mezcla binaria se realizó con un perfil de temperatura fijo para todos los tratamientos, previamente establecido en ensayos preliminares a partir de los resultados obtenidos en el trabajo realizado por Enriquez (2012), como se detalla a continuación en el cuadro 1 las condiciones previamente fijadas.

Cuadro 1. Condiciones de proceso en obtención de pellets.

Tratamiento	Formulación constante	Perfil de temperatura (°C)	Velocidad de tornillo
TPS	24,5% de Glicerol y 16% Humedad	120 - 125 -125 -100	40 rpm
Mezcla Binaria (MB)	70% PLA	125 - 145 -150 -140	40 rpm
	30% PCL		
	1,96% AM		
	0,25% PB de MB		

Para el proceso de soplado se mezcló pellets activos, obtenidos de almidón de yuca hidroxipropilado más capsaicina y mezcla binaria.

Diseño experimental. Para la extrusión soplado se empleó un diseño experimental factorial 2³, con 3 réplicas. Los resultados obtenidos se sometieron a la metodología de superficie de respuesta donde las variables de entrada fueron perfil de temperatura de la extrusión soplado, porcentaje de capsaicina y porcentaje de mezcla binaria, las cuales tuvieron dos niveles y la variable de respuesta fue la elongación en % los gráficos de superficie fueron obtenidos mediante el uso del programa MATLAB®, versión 7.6.0.3.324 de MathWorks, Inc. En el cuadro 2 se detallan los factores y niveles de tipo composicional y de proceso.

Pruebas mecánicas. Las pruebas se realizaron para los diferentes tratamientos del diseño experimental en la máquina universal de ensayos Shimadzu EZ-L. El protocolo seguido fue acorde con la norma ASTM D882. Se midió el porcentaje de elongación al momento de la ruptura.

RESULTADOS

Determinación del grado de sustitución molar

Según los resultados que se muestran en el cuadro 3 se puede observar que el grado promedio de sustitución molar (SM) obtenido en la modificación del almidón de yuca fue de 0,1132, lo cual significa que hay un grupo funcional sustituyente (hidroxipropilo) en la estructura del almidón por cada 10 unidades de anhidroglucosa.

Factores tanto intrínsecos (estructura granular) como extrínsecos (reactivo y condiciones de reacción) influyen en la distribución de los grupos hidroxipropilo a lo largo de la cadena de almidón [18, 19]

Cuadro 2. Diseño experimental

	Factores	Niveles	
Composición	% Capsaicina	0,4	0,6
	% Mezcla binaria	20	30
Proceso	Temperatura de salida (°C)	140-145-150-145	140-145-160-155

La base de cálculo para el porcentaje de capsaicina es el peso del almidón.

La base de cálculo para el porcentaje de mezcla binaria es el peso del TPS.

Cuadro 3. Grado de sustitución molar en almidón modificado.

Muestra	Absorbancia Promedio (590 nm)	Concentración hidroxipropilo (%)	Sustitución molar
Nativo	0,0372	-----	-----
Réplica 1	0,2511	3,9838	0,1158
Réplica 2	0,2353	3,7458	0,1086
Réplica 3	0,2498	3,9644	0,1152
PROMEDIO			0,1132

El valor de SM alcanzado en este trabajo concuerda con los estudios de Kavitha y BeMiller (1998); Vorweg *et al.*, (2004); Jones y Riddick, (1954); Pal *et al.*, (2000) los cuales encontraron valores similares en la hidroxipropilación de almidón de maíz y papa, concluyendo que el almidón nativo es eterificado a un

bajo grado de sustitución con grupos hidroxipropilo (-OCH₂CH₂CH₃), con sustitución de algunos grupos hidroxilo, donde generalmente los almidones hidroxipropilados no tienen más de 0,1 grupos hidroxipropilo por unidad de glucosa [20].

Esta situación se da gracias al medio donde se lleva a cabo la reacción como lo exponen Pal *et al.*, (2000), quienes afirman que valores menores de SM (menor o igual a 0,1) tiene lugar en fase acuosa y a medida que se desee incrementar los valores de SM mayor de 0,1, más sal (Na₂SO₄) será requerida, haciendo más difícil la purificación del almidón modificado. A diferencia de la reacción de modificación en medios no acuosos o en condiciones secas permite altos niveles de sustitución en el almidón [20].

Propiedades mecánicas

Los resultados arrojados por el software TRAPEZIUM2 versión 2.33 de SHIMADZU para el esfuerzo y la elongación de las películas hidroxipropiladas se reportan en el cuadro 4, valores que fueron usados para realizar el análisis de varianza (ANOVA) en el software SPSS Statistics versión 17.0.

Elongación. El análisis de varianza ANOVA mostró que los factores que presentan efecto significativo ($p < 0,05$) sobre la elongación son el porcentaje de capsaicina y el porcentaje de mezcla binaria como variables independientes y las interacciones de capsaicina con la temperatura y el porcentaje de mezcla binaria, siendo el porcentaje de capsaicina el factor más influyente en la elongación de la película. En el

Cuadro 4. Prueba de esfuerzo y elongación.

Tratamiento	Factores			Elongación (%)	
	Perfil Temperatura	% Capsaicina	% Mezcla binaria	Promedio	Coefficiente de variación
-1	140-145-150-145	0,4	20	48,38	0,01
A	140-145-160-155	0,4	20	49,97	0,03
B	140-145-150-145	0,6	20	65,47	0,02
AB 140-145-160-155 0,6			20	64,03	0,01
C	140-145-150-145	0,4	30	45,10	0,02
AC	140-145-160-155	0,4	30	46,02	0,02
BC	140-145-150-145	0,6	30	58,12	0,01
ABC	140-145-160-155	0,6	30	55,20	0,02
0	140-145-155-150	0,5	25	67,01	0,03

análisis de varianzas entre tratamientos, obteniendo una significancia de $p < 0,05$. Por lo anterior se concluye que los valores máximos de elongación dependen del porcentaje de capsaicina, pero también depende de la interacción de ésta con el perfil de temperatura y el porcentaje de mezcla binaria. Lo expuesto anteriormente se explica porque la oleorresina en la cual se encuentra la capsaicina actúa como un plastificante permitiendo mayor movilidad de las moléculas. Así mismo, los tratamientos y las interacciones con valores altos de mezcla binaria presentan mayor elongación, debido a la presencia de PCL, ya que este polímero tiene un valor de elongación mayor a 550 % [21].

La ecuación 3 presentó el modelo que de acuerdo al estudio de superficie de respuesta presentó mejor correlación.

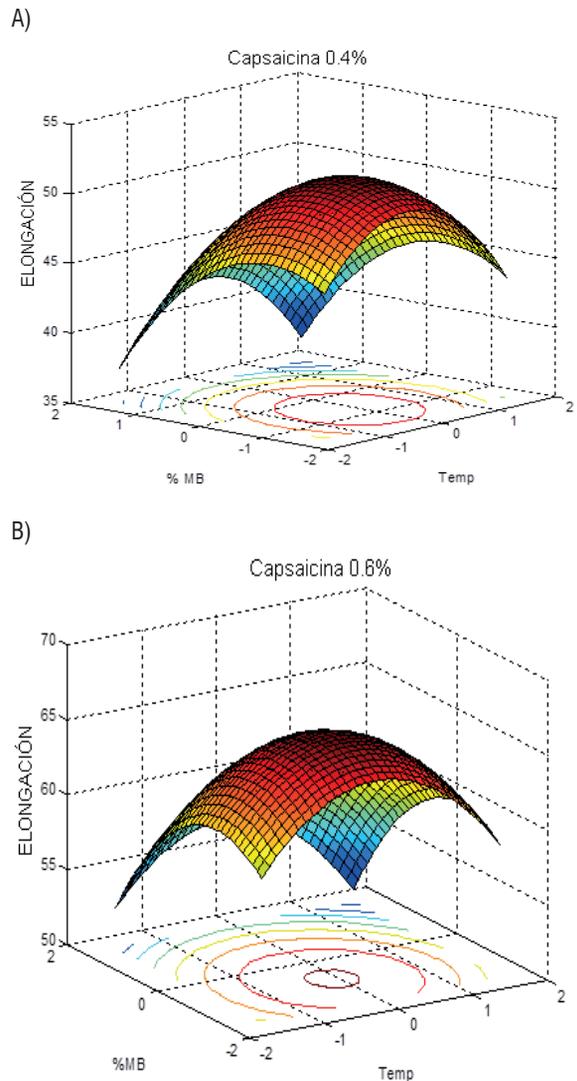
$$Y = 53,5069 - 0,4007 X_1 + 7,3457 X_2 - 2,3409 X_3 - 2,1172 X_1^2 + 4,5541 X_2^2 - 1,7589 X_3^2 - 0,0997 X_1 X_2 X_3 \quad \text{Ec. (3)}$$

donde X_1 , X_2 y X_3 son factores cuantitativos que corresponden a las variables Temperatura, Porcentaje de Capsaicina y Porcentaje de Mezcla Binaria respectivamente. La correlación (R^2) del modelo de segundo orden presentó un valor de 0,97. La figura 1 muestra las gráficas de superficies de respuesta a contenidos de 0,4% y 0,6%, correspondientes a los niveles bajo y alto de capsaicina. Al comparar las gráficas (figura 1A y la figura 1B) se puede observar notoria diferencia en la tendencia de los gráficos entre un nivel y otro, sobre el máximo de la variable de respuesta, ya que a 0,4% se puede observar que los valores de elongación son menores; mientras a 0,6% los valores de elongación aumentan.

Una vez analizados los factores que más influyen en las pruebas mecánicas de la película, se concluye que el tratamiento más adecuado para la obtención del tubular es el tratamiento de los puntos centrales, ya que este presentó un valor promedio para esfuerzo de 4,83 MPa sin disminuir el valor promedio para elongación el cual es de 67,01%.

Las películas a partir de almidón modificado presentan valores mayores en esfuerzo y elongación en comparación con las películas a partir de almidón nativo (cuadro 5), lo cual se puede atribuir a que la hidroxipropilación ocurre principalmente en

Figura 1. Superficie de respuesta: elongación vs capsaicina. A) Comportamiento de la elongación en la interacción del porcentaje de mezcla binaria y la temperatura al 0,4% (-1) de capsaicina. B) Comportamiento de la elongación en la interacción del porcentaje de mezcla binaria donde -1 corresponde a 20%, 1 a 30% y la temperatura al 0,6% (1) de capsaicina.



las regiones amorfas compuestas especialmente de amilosa. Por lo tanto, las regiones ramificadas de la amilopectina estarían presentes en mayor cantidad, otorgando mayor rigidez a la película, ya que los TPS con bajo contenido de amilosa tienden a ser más fuertes que los de amilosa alta. Al haber más estructuras ramificadas de la amilopectina, hay mayor grado de entrecruzamiento gracias a su estructura desordenada [21].

Cuadro 5. Pruebas mecánicas comparativas

Películas	Esfuerzo (MPa)	Elongación (%)
A base de Almidón nativo	2,68	13,35
PEBD	8,28	83,21
A base de Almidón modificado	4,83	67,01

En cuanto a la elongación las películas a partir de almidón hidroxipropilado mostraron mayor valor comparado con las otras películas. Esto gracias a que el grupo hidroxipropilo proporciona a la molécula de almidón mayor flexibilidad gracias al impedimento estérico previniendo la estrecha asociación de la cadena y restringiendo los enlaces de hidrógeno entre cadena, permitiendo que las cadenas de almidón se deslicen con mayor facilidad [3]. Al comparar las propiedades mecánicas de la película a partir de almidón de yuca modificado con las propiedades mecánicas de las películas elaboradas a partir de polietileno de baja densidad (PEBD ó LDPE por sus siglas en inglés *Low Density Polyethylene*), realizadas en el mismo extrusor en que se elaboraron las películas de almidón de yuca. Según los resultados anteriores de las películas de PEBD que se exponen en el cuadro 5, se logró apreciar que estas presentan una elongación en el punto de rotura de 83,21% con una resistencia a la tracción entre 8,28 MPa. Se observó en los ensayos, que hay un aumento notorio en las propiedades mecánicas de las películas a base de almidón modificado respecto a las películas a base de almidón nativo, por otra parte aunque las propiedades de las películas a base de almidón modificado son inferiores a las del PEBD, se aproximan de manera significativa de tal modo que se viabiliza la utilización del almidón modificado como materia prima, para la producción de películas al menos para algunas aplicaciones en alimentos.

CONCLUSIONES

Es factible la utilización de almidón modificado como materia prima para la producción de películas.

El almidón de la variedad CM 7138 hidroxipropilado incluido en mezclas con PCL y PLA presenta mejores propiedades mecánicas frente al almidón nativo.

Las condiciones más apropiadas para la producción de películas fueron proporción de la mezcla 75/25 de

TPS/biopolímeros (PLA-PCL) fue la más adecuada para la obtención de la película bajo las condiciones de temperatura, porcentaje de capsaicina y porcentaje de mezcla binaria de este estudio perfil de T°: 140/145/155/150; 0,5% de capsaicina, 25% de MB respectivamente, ya que las películas obtenidas de los tratamientos que hacen parte de dicha proporción presentaron mayor grado de gelatinización, mejorando la procesabilidad en el extrusor de modo que se acoplan mejor los componentes de la mezcla y en consecuencia mejores propiedades mecánicas.

AGRADECIMIENTOS

Al Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural por el financiamiento de esta investigación, a la Universidad del Cauca por el apoyo en el desarrollo de la investigación.

REFERENCIAS

- [1] KAZEMI, N.S. Use of recycled plastics in wood plastic composites. *Waste Management*, 33, 2013, p. 1898-1905.
- [2] GAO, H., HU, S., SU, F., ZHANG, J. and TANG, G. Mechanical, thermal, and biodegradability properties of PLA/modified starch blends. *Polymer composites*, 32, 2011, p. 2093-2100.
- [3] MOAD, G. Chemical modification of starch by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*, 36, 2011, p. 218-237.
- [4] SOUZA, A.C., BENZE, R., FERRÃO, E.S., DITCHFIELD, C., COELHO, A.C.V. and TADINI, C.C. 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, 2012, p. 110-117.
- [5] LI, H. and HUNEAULT, M.A. Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 2011, p. 2439- 2448.
- [6] SHIN, B.Y., JANG, S.H. and KIM, B.S. Thermal, morphological, and mechanical properties of biobased and biodegradable blends of poly (lactic acid) and chemically modified thermoplastic starch. *Polymer Engineering and Science*, 51, 2011, p. 826-834.
- [7] MINA-HERNANDEZ, J.H. Estudio de la retrogradación en mezclas de almidón termoplástico

- de yuca (TPS) y policaprolac-tona (PCL) [Tesis M.Sc. Ciencias en Materiales Poliméricos]. Mérida (México): Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), 2011, 85 p.
- [8] HERRERA-BRANDELERO, R.P., YAMASHITA, F. and EIRAS-GROSS-MANN, M.V. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. *Carbohydrate Polymers*, 82, 2010, p. 1102-1109.
- [9] CHAROENKUL, N., UTTA-PAP, D., PATHIPANAWAT, W. and TAKEDA, Y. Physicochemical characteristics of starches and flours from cassava varieties having different cooked root textures. *LWT, Food Science and Technology*, 44, 2011, p. 1774-1781.
- [10] KOVÁCS, J.G. and TÁBI, T. Examination of starch preprocess drying and water absorption of injection-molded starch-filled poly (lactic acid) products. *Polymer engineering and science*, 51, 2011, p. 843-850.
- [11] CAI, J., LIU, M., WANG, L., LI, S. and XIONG, H. Isothermal crystallization kinetics of thermoplastic starch/poly (lactic acid) composites. *Carbohydrate Polymers*, 86, 2011, p. 941-947.
- [12] YOONG-LEE, S., CHEN, H. and HANNA, M.A. Preparation and characterization of tapioca starch poly (lactic acid) nanocomposites foams by melt intercalation base on clay type. *Industrial crops and products*, 28, 2008, p. 95-106.
- [13] YOKESAHACHART, C. and YOKSAN, R. Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermo-plastic starch and its blends with poly (lactic acid). *Carbohydrate Polymers*, 83, 2011, p. 22-31.
- [14] MOŃCICKI, L., MITRUS, M., WÓJTOWICZ, A., ONISZCZUK T., REJAK A., JANSSEN L. Application of extrusion-cooking for processing of thermoplastic starch (TPS). *Food Research International*, 47, 2012, p. 291-299.
- [15] TANASE, C.E. and SPIRIDON, L. PLA/chitosan/keratin composites for biomedical applications. *Materials Science and Engineering*, 40, 2014, p. 242-247.
- [16] SOROUDI A. and JAKUBOWICZ I. Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites. *European Polymer Journal*, 49, 2013, p. 2839-2858.
- [17] SGANZERLA, M., COUTINHO, J., TAVARES-DE MELO, A.M. and TEIXEIRA, H. Fast method for capsaicinoids analysis from *Capsicum chinense* fruits. *Food Research International*, 64, 2014, p. 718-725
- [18] SOUZA, A.C., DITCHFIELD, C. and TADINI, C.C. Cited por Souza et al., 2012. Biodegradable films based on biopolymers for food industries. In M. L. Passos y C. P. Ribeiro (Eds.). *Innovation in food engineering: New techniques and products*, 2010, p. 511-537.
- [19] BERTOLINI, A.C. *Starches: Characterization, Properties and Applications*. United States of America, 2010, p. 1-2.
- [20] RATNAYAKE, W.S. y JACKSON, D.S. Phase transition of cross-linked and hydroxypropylated corn (*Zea mays* L.) starches. *LWT-Food Science and Technology*, 41, 2008, p. 346-358.
- [21] ENRÍQUEZ, M.G. *Obtención y Caracterización de películas activas obtenidas por extrusión de almidón modificado de yuca [Tesis M.Sc. Ingeniería de Alimentos]*. Cali (Colombia): Universidad del Valle, Facultad de Ingenierías, 2012, 153 p.