

“Madre de Dios Capital de la Biodiversidad del Perú”
UNIVERSIDAD NACIONAL AMAZÓNICA DE MADRE DE DIOS



FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA ACADEMICA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL

TITULO DE LA TESIS:
**“OBTENCIÓN DE PELÍCULAS BIODEGRADABLES A PARTIR
DE ALMIDÓN DE YUCA (*Manihot esculenta Crantz*)
DOBLEMENTE MODIFICADO PARA USO EN EMPAQUE DE
ALIMENTOS”**

TESISTA:
BACH. CINTHYA TATIANA TRUJILLO RIVERA

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE :
INGENENIERO AGROINDUSTRIAL

PUERTO MALDONADO – PERÚ

-2014-

**“Madre de Dios Capital de la Biodiversidad del Perú”
UNIVERSIDAD NACIONAL AMAZONICA DE MADRE DE DIOS**

**FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA ACADEMICA PROFESIONAL DE INGENIERIA AGROINDUSTRIAL**

**TITULO DE LA TESIS:
“OBTENCIÓN DE PELÍCULAS BIODEGRADABLES A
PARTIR DE ALMIDÓN DE YUCA (*Manihot esculenta
Crantz*) DOBLEMENTE MODIFICADO PARA USO EN
EMPAQUE DE ALIMENTOS”**

**PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:
INGENENIERO AGROINDUSTRIAL**

**TESISTA:
BACH. CINTHYA TATIANA TRUJILLO RIVERA**

PUERTO MALDONADO – PERÚ

-2014-

Esta tesis ha sido sustentada y aceptada en la forma presente por el Jurado Calificador de grado, nominado por la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Amazónica de Madre de Dios, como requisito para optar el título de Ingeniero Agroindustrial.



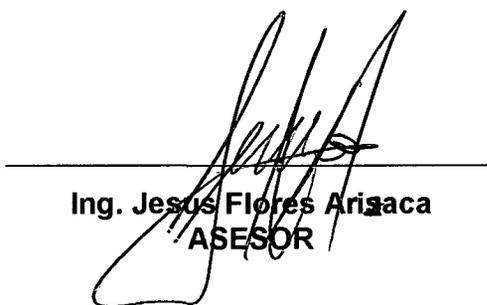
Ing. Javier E. Díaz Viteri
PRESIDENTE



Ing. Saúl Mentalván Apolaya
SECRETARIO



Quim. Roxana Madueño Portilla
VOCAL



Ing. Jesús Flores Arisaca
ASESOR

PUERTO MALDONADO - PERÚ
- 2014 -

DEDICATORIA

Lo dedico sobre todo a Dios, por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, fortalecer mi corazón e iluminar mi mente, por haber puesto en mi camino aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

A mis padres Roberto Trujillo Cárdenas y Soya Rivera León por ser el pilar fundamental en mi desarrollo personal y en toda mi educación, por todo su apoyo incondicional, ayudándome a lograr mis metas.

A mi hermano Roberto Carlos, por su apoyo, cooperación y comprensión en todo momento de esta experiencia tan bonita.

A mis tíos José Luna y Mirian Rivera, por confiar y creer en mí, gracias por estar siempre dispuestos a brindarme el apoyo constante como una familia.

Muchas gracias.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi Sentimiento de Gratitud:

A la **Universidad Nacional Amazónica de Madre de Dios**, Facultad de Ingeniería, por la formación académica profesional durante los años de estudio en dicha institución.

Al **Ing. Jesús Manuel Flores Arizaca**, por su amistad y asesoramiento permanente, consejos y apoyo brindado para la elaboración del presente trabajo de investigación.

Al **Ing. Vime Mego Mego**, por su amistad, asesoramiento en la interpretación de la metodología de investigación.

Al **Ing. Palmer Vicente Pulla Huilca**, por su asesoramiento y por la información bibliográfica proporcionada.

Al **Ing. Javier E. Díaz Viteri**, por su apoyo brindado en la utilización del ambiente del uso del laboratorio de Procesos, para la elaboración de la presente investigación.

Al **Ing. Leif Armando, Portal Cahuana**, por su apoyo en el asesoramiento de los análisis de Microscopía con cámara incorporada.

A la **Ing. Jakelin Choquegonza Sonco**, por su comprensión y colaboración para la prestación de los materiales de laboratorio que se necesitaba para los respectivos análisis de la investigación.

A la **Quim. Liseth Rodríguez Achata**, por el asesoramiento en el manejo de algunos equipos del laboratorio.

Al **Ing. Omar Troncoso**, por su asesoramiento en la metodología de los ensayo de tracción en el laboratorio de Biopolímeros y Nanomateriales de la Pontificia Universidad La Católica del Perú.

A todas las demás personas que de alguna forma contribuyeron a la ejecución del siguiente trabajo de investigación.

Cinthya Tatiana Trujillo Rivera

INDICE GENERAL

	Pag.
RESUMEN	xv
ABTRACT	xvi
INTRODUCCIÓN	1
II. MARCO TEORICO	4
2.1. La Yuca (<i>Manihot esculenta</i> Crantz)	4
2.1.1. Clasificación Taxonómica de la Yuca	5
2.2. El Almidón: Definición y Estructura	6
2.2.1. Almidón de yuca	8
2.2.2. Propiedades del Almidón	9
2.2.2.1. Gelatinización y retrogradación del almidón	9
2.2.2.2. Temperatura de transición vítrea	9
2.2.2.3. Funcionalidad del almidón	10
2.2.2.4. Almidón Modificado	10
2.2.2.4.1. Almidón Oxidado	11
2.2.2.4.2. Almidón acetilado	12
2.2.2.5. Proteína: Definición y Estructura	14
2.3. Polímeros Biodegradables	15
2.4. Película De Almidón	16
2.4.1. Elaboración de películas biodegradables a partir de la base proteica	18
2.4.2. Elaboración de películas biodegradables a partir de la base amilacea	20
2.4.3. Uso de plastificantes en la Elaboración de películas biodegradables	22
2.5. Determinación de Propiedades de La Película Biodegradable	
Doblemente Modificada	23
2.5.1. Espesor de las películas	23
2.5.2. Propiedad de barrera	25
2.5.2.1. Permeabilidad de Vapor de Agua (PVA)	25
2.5.3. Propiedad óptica	27
2.5.3.1. Opacidad	27
2.5.4. Propiedad mecánica	28

2.5.4.1. Tracción	29
2.5.5. Propiedad de Microestructura	31
2.6. Antecedentes de Investigaciones Afines	32
III. MATERIALES Y METODOS	36
3.1. Materiales	36
3.1.1. Materia prima	36
3.1.2. Materiales	36
3.1.3. Reactivos	37
3.1.4. Equipos y Maquinas	37
3.2. Metodología	38
3.2.1. Obtención del Almidón nativo (AN)	38
3.2.2. Caracterización química de la yuca y almidones	39
3.2.3. Modificación del Almidón por Oxidación con hipoclorito de sodio	40
3.2.3.1. Determinación de grupos carbonilo	41
3.2.3.2. Determinación de grupo carboxilo	41
3.2.4. Modificación del Almidón por Acetilación	42
3.2.4.1. Determinación del grado de sustitución	42
3.2.4.2. Determinación del porcentaje del grupo acetilo	43
3.2.5. Diseño experimental	44
3.2.6. Obtención de la películas biodegradables	47
3.2.6.1. Determinación de la humedad en las películas	49
3.2.6.2. Determinación de porcentaje de solubilidad de las películas	49
3.2.6.3. Determinación del Espesor	50
3.2.6.4. Determinación de Permeabilidad de vapor de agua (PVA)	50
3.2.6.5. Determinación de Opacidad	52
3.2.6.6. Determinación de Tracción	53
3.2.6.7. Determinación de la microestructura de las películas	55
IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES	56
4.1. Obtención del Almidón nativo (AN)	56
4.2. Modificación del almidón por oxidación con hipoclorito de sodio y Acetilación	57
4.3. Caracterización química de la yuca (YC), almidón nativo (AN),	

almidón oxidado (AO) y almidón oxidado y acetilizado (AOA)	59
4.4. Obtención de la películas biodegradables, determinación de las propiedades de barrera, ópticas, mecánicas y estructurales con el efecto de doble modificación y Optimización de las variables	61
4.4.1. Películas biodegradables doblemente modificadas	61
4.4.2. Humedad en las películas	65
4.4.3. Solubilidad	71
4.4.4. Espesor	77
4.4.5. Permeabilidad de vapor de agua (PVA)	82
4.4.6. Opacidad	88
4.4.7. Tracción	93
4.4.8. Microestructura de las películas	108
IV. CONCLUSIONES	109
V. RECOMENDACIONES	111
VI. BIBLIOGRAFIA	112
VII. ANEXOS	121

INDICE DE TABLAS

	Pag
Tabla 1. Composición Química de la raíz de la yuca (<i>Manihot esculenta</i> Cranz)	4
Tabla 2. Composición Química del almidón de yuca Nativo	8
Tabla 3. Intervalos y unidades de las variables independientes	44
Tabla 4. Unidades de las variables dependientes	45
Tabla 5. Diseño Experimental para la Elaboración de películas con Almidón de yuca doblemente modificado	46
Tabla 6. Entradas y salidas de la obtención de almidón nativo (AN)	56
Tabla 7. Simbología utilizada para la representación de la yuca, muestras de almidones	57
Tabla 8. Contenido de grupos carbonilos, carboxilos, acetilos y Grado de sustitución en los almidones modificados	57
Tabla 9. Resultados del análisis químico proximal de la yuca y almidones modificados	59
Tabla 10. ANOVA de Superficie de Respuesta Modelo Cúbico reducido de Humedad en las películas	66
Tabla 11. Valores óptimos de la Humedad de la película biodegradable	70
Tabla 12. ANOVA de Superficie de Respuesta Modelo Cúbico reducido de Solubilidad en las películas	72
Tabla 13. Valores óptimos de la Solubilidad de la película biodegradable	76
Tabla 14. ANOVA de Superficie de Respuesta Modelo Cúbico reducido del Espesor en las películas	77
Tabla 15. Valores óptimos de la Espesor de la película biodegradable	81
Tabla 16. ANOVA de Superficie de Respuesta Modelo Cúbico reducido de la PVA en las películas	83
Tabla 17. Valores óptimos del PVA de la película biodegradable	87
Tabla 18. ANOVA de Superficie de Respuesta Modelo Cúbico reducido de la Opacidad en las películas	89
Tabla 19. Valores óptimos del Opacidad de la película biodegradable	92
Tabla 20. ANOVA de Superficie de Respuesta Modelo Cúbico reducido de la Tensión en la tracción de las películas	93

Tabla 21. Valores óptimos de la Tensión en la tracción de la película biodegradable	97
Tabla 22. ANOVA de Superficie de Respuesta Modelo Cúbico reducido de la Deformación en la tracción de las películas	99
Tabla 23. Valores óptimos de la Deformación en la tracción de la película biodegradable	102
Tabla 24. ANOVA de Superficie de Respuesta Modelo Cúbico reducido del Módulo de elasticidad de las películas	104
Tabla 25. Valores óptimos del Módulo de elasticidad de la película biodegradable	107

INDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Planta de Yuca	5
Figura 2. Raíz de la Yuca	5
Figura 3. (a) Estructura química de la amilosa y (b) amilopectina	7
Figura 4. Mecanismo de reacción por oxidación del almidón con hipoclorito de sodio	11
Figura 5. Mecanismo de reacción por acetilación del almidón con anhídrido acético	13
Figura 6. Curva características de la relación de resistencia a la tracción con respecto a la deformación	30
Figura 7. Flujograma para la obtención de Almidón de yuca Nativa (AN)	39
Figura 8. Flujograma de Obtención de películas biodegradables de almidón de yuca (<i>Manihot esculenta Cranz</i>) doblemente modificada.	48
Figura 9. Gráfica normal de los Residuales de la Humedad	67
Figura 10. Variación de la humedad de la película como funciones de a) Almidón–Agua, b) Almidón–Glicerol y c) Glicerol–Proteína.	68
Figura 11. Conveniencia y valores óptimos en la película biodegradable de la variable Humedad ($D = 0.915$)	71
Figura 12. Gráfica normal de los Residuales de la Solubilidad	73
Figura 13. Variación de la solubilidad de la película como funciones de a) Almidón–Agua, b) Almidón–Glicerol, c) Agua-Glicerol y d) Agua-Proteína.	74
Figura 14. Conveniencia y valores óptimos en la película biodegradable de la variable Solubilidad ($D = 0.965$)	76
Figura 15. Gráfica normal de los Residuales del Espesor	79
Figura 16. Variación del espesor de la película como funciones de a) Almidón–Agua, b) Almidón–Glicerol, c) Almidón–Proteína, d) Agua-Glicerol y e) Glicerol-Proteína.	80
Figura 17. Conveniencia y valores óptimos en la película biodegradable de la variable Espesor ($D = 0.94$)	82
Figura 18. Gráfica normal de los Residuales de PVA	84
Figura 19. Variación de PVA de la película como funciones de a) Almidón–Agua, b) Almidón–Glicerol, c) Almidón–Proteína, d) Agua-Glicerol, e) Agua-Proteína y f) Glicerol-Proteína.	85

Figura 20. Conveniencia y valores óptimos en la película biodegradable de la variable Permeabilidad al vapor de agua ($D = 0.981$)	88
Figura 21. Gráfica normal de los Residuales de Opacidad	90
Figura 22. Variación de Opacidad de la película como funciones de a) Almidón–Agua y b) Almidón–Glicerol	91
Figura 23. Conveniencia y valores óptimos en la película biodegradable de la variable Opacidad ($D = 0.832$)	92
Figura 24. Gráfica normal de los Residuales de la Tensión en la Tracción	95
Figura 25. Variación de la Tensión en la tracción en la película como funciones de a) Almidón–Agua, b) Almidón–Glicerol, c) Almidón–Proteína y d) Agua–Proteína	96
Figura 26. Conveniencia y valores óptimos en la película biodegradable de la variable Tensión en la tracción ($D = 0.964$)	98
Figura 27. Gráfica normal de los Residuales de la Deformación en la tracción	100
Figura 28. Variación la Deformación en la tracción de la película como funciones de a) Almidón–Glicerol, b) Agua–Proteína y c) Agua–Proteína	101
Figura 29. Conveniencia y valores óptimos en la película biodegradable de la variable Deformación en la tracción ($D = 0.928$)	103
Figura 30. Gráfica normal de los Residuales del Módulo de elasticidad	105
Figura 31. Variación del Módulo de elasticidad de la película como funciones a) Almidón–Glicerol, b) Agua–Proteína	106
Figura 32. Conveniencia y valores óptimos en la película biodegradable de la variable Módulo de elasticidad ($D = 0.838$)	107

INDICE DE FOTOGRAFÍAS

	Pag.
Fotografía 1. Valoración con HCl 0.2N	43
Fotografía 2. Muestras en la estufa a 40°C	47
Fotografía 3. Muestras después del secado con estufa a 110°C	49
Fotografía 4. Células de permeación de plástico	50
Fotografía 5. Desecadores con las células de permeación de plástico	51
Fotografía 06. (a) Colocación de la muestra en la pared interior de la cubeta (b) Medición de la absorción en el Espectrofotómetro DR 500	52
Fotografía 7. (a) Equipo de tracción de materiales MARK-1D y (b) Software Measure Lite	54
Fotografía 8. (a) Muestra colocada en las mordazas y (b) Muestra fracturada sometida a la tracción	54
Fotografía 9: Películas biodegradables en las placas petri después del secado en estufa	61
Fotografía 10. Desprendimiento de la película biodegradable.	61
Fotografía 11. Imagen ilustrativa de las 20 películas elaborados en el siguiente trabajo	63
Fotografía 12: Muestras que no fueron consideradas en la siguiente investigación	65
Fotografía 13: Películas biodegradables con alta humedad y proliferación de hongos color amarillento suave	69

INDICE DE ANEXOS

	Pag
Anexo 01. Pelado de la yuca blanca	122
Anexo 02. Cáscaras de yuca blanca	122
Anexo 03. Rallado de la yuca blanca	122
Anexo 04. Afrecho y almidón	122
Anexo 05. Separación del almidón	122
Anexo 06. Secado del Almidón humedo y el afrecho	122
Anexo 07. Modificación por Oxidación	123
Anexo 08. Centrifugado del Almidón	123
Anexo 09. Almidón de yuca doblemente	123
Anexo 10. Molido del Almidón modificado seco.	123
Anexo 11. Almacenamiento.	123
Anexo 12. Elaboración de las películas	123
Anexo 13. Secado de la películas	124
Anexo 14. Desprendimiento de la placas biodegradables	124
Anexo 15. Desprendimiento de la película biodegradable de un envase circular d=23 cm mas grande	124
Anexo 16. Imagen ilustrativa de las películas observados desde el Microscópio óptico Leica DM-500 con resolución 20x	126
Anexo 17. Resultados de Análisis químico de los almidones de yuca. Prueba 1	127
Anexo 18. Resultados de Análisis químico de los almidones de yuca. Prueba 2	128
Anexo 19. Resultados de Análisis químico de los almidones de yuca. Prueba 3	129
Anexo 20. Resultados experimentales de los análisis de humedad, solubilidad, espesor, PVA y opacidad las películas biodegradables de Almidón de yuca doblemente modificado.	130
Anexo 21. Resultados experimentales de los análisis de tensión en la tracción, Deformación en la tracción y Módulo de Elasticidad en las películas biodegradables de Almidón de yuca doblemente modificado.	131

RESÚMEN

El estudio evaluó las condiciones más adecuadas del proceso para la obtención de películas biodegradables a partir de almidón de Yuca (*Manihot esculenta Crantz*) doblemente modificado para uso en empaque de alimentos.

En la presente investigación se aisló el almidón nativo de yuca (*Manihot esculenta Crantz*) y se realizó la doble modificación por oxidación con 1.5% de cloro activo y acetilación con 1.13% de grupo de acetilo, con la finalidad de modificar las propiedades del almidón nativo, se determinó la composición química de la yuca y almidones, luego se adicionó en diferentes concentraciones plastificante glicerol y proteína de soya en la obtención de películas por la técnica casting para la obtención de películas biodegradables, se realizó 27 mezclas de las variables almidón modificado, glicerol, proteína y agua, estas fueron aplicados en la metodología de superficies de respuesta para modelos matemáticos predictivos, se analizó que la muestra 19 es la más adecuada para las variables de respuesta con valores óptimos como: humedad de 14.84%, solubilidad de 20.54%, espesor de 0.11mm, permeabilidad de vapor de agua (PVA) de 0.03g.mm/h.m².KPa, opacidad de 3.24%, tensión en la ruptura de 5.22MPa, deformación en la ruptura de 28.31% y módulo de elasticidad de 19.10 MPa.

Según el análisis de la varianza ($p < 0,05$) se observó que el almidón modificado tiene efecto significativo en la microestructura del almidón y por tal motivo, cambia las propiedades contribuyendo a la reducción de la humedad, permeabilidad del vapor de agua, deformación en la ruptura y aumenta el módulo de elasticidad. El contenido de glicerol fue el más significativo, seguido de la proteína y el agua. Las películas producidas a partir de soluciones más concentradas de glicerol llevaron a aumento de espesor, tensión y deformación en la ruptura, y a la reducción de la opacidad y módulo de elasticidad. Además altas concentraciones de proteína de soya reducen la permeabilidad al vapor de agua y el módulo de elasticidad así como una mayor solubilidad en agua.

ABSTRACT

The study evaluated the most suitable process for preparing biodegradable films from starch Cassava (*Manihot esculenta Crantz*) doubly modified for use in food packaging conditions.

In the present investigation the native cassava starch (*Manihot esculenta Crantz*) was isolated and double oxidative modification was performed with 1.5% active chlorine and acetylation with 1.13% of acetyl group, in order to modify the properties of native starch, the chemical composition of cassava and starch was determined, was then added at different concentrations glycerol plasticiser and soy protein in the preparation of films by the casting technique for the production of biodegradable films, 27 mixtures variables modified starch, glycerol, protein and water was performed, these were applied in response surface methodology for predictive mathematical models, the sample was analyzed 19 is the most appropriate response for the variables with values as optimal humidity of 14.84%, solubility 20.54%, thickness 0.11mm, permeability steam (PVA) 0.03g.mm/h.m².KPa, opacity 3.24%, stress at break 5.22MPa, strain at break of 28.31% and elasticity modulus of 19.10 MPa.

According to the analysis of variance ($p < 0.05$) was observed that the modified starch has significant effect on the microstructure of the starch and for that reason, changes properties contributing to the reduction of moisture, water vapor permeability, deformation at break and elastic modulus increases. Glycerol content was the most significant, followed by the protein and water. Films produced from more concentrated solutions of glycerol led to increased thickness, stress and strain at break, and the reduction of opacity and tensile modulus. Furthermore high concentrations of soy protein reduces water vapor permeability and the modulus of elasticity and a higher solubility in water.

I. INTRODUCCIÓN

Los materiales plásticos convencionales garantizan una protección adecuada para diversos tipos de aplicaciones y satisfacen las necesidades de costo, practicidad, protección física, química y óptica, por ello llevan en medida más de un siglo para degradarse en el ambiente.

Los plásticos son responsables de gran parte de residuos que se acumulan en la naturaleza e influyen directamente a la polución ambiental. Así, varios países en el mundo ya reconocen la necesidad de reducir una enorme cantidad de materiales de difícil degradación, principalmente los plásticos sintéticos, incentivando y apoyando investigaciones, en el sentido de encontrar alternativas ecológicamente viables.

Los biopolímeros poseen propiedades semejantes a los plásticos de origen petroquímicos, como una ventaja de ser degradados por microorganismos presentes en el medio ambiente, en un corto tiempo. Por ello los plásticos biodegradables todavía tienen una participación mínima en el mercado internacional. A pesar de las ventajas de su aplicación cuanto a preservación del medio ambiente, los plásticos biológicos son más caros, menos flexibles y tienen aplicaciones más limitadas que los sintéticos.

La demanda de películas biodegradables para empaque y embalaje viene aumentando también en función del aumento del costo de la resina del petróleo.

El uso de Almidón de yuca (*Manihot esculenta Crantz*), ha generado gran interés en la búsqueda de darle buen aprovechamiento con valor agregado. La soya es considerada una fuente proteica vegetal disponible en abundancia y económicamente competitiva.

Debido a la problemática que gira a la disposición final de los materiales de plásticos que no son degradables en el medio ambiente, y a la utilización de recursos renovables que sean económicos, seguros y sobre todo que posean el atributo de ser biodegradable, se planteó utilizar el almidón de yuca y se realizó una doble modificación por oxidación y luego acetilación adquiriendo las características de un plástico biodegradable y de esta manera se realizó la determinación de sus propiedades de barrera, óptica, estructural y mecánica.

La importancia de este trabajo consiste en difundir conocimientos de utilización de esta materia prima que está disponible en nuestro medio y ayudaría a la descontaminación del medio ambiente y a la fabricación del nuevo plástico del futuro.

Bajo la hipótesis de las condiciones más adecuadas del proceso para obtención de películas biodegradables que posean propiedades de barrera, estructurales, ópticas y mecánicas aceptables para uso en empaque de alimentos a partir de almidón de Yuca (*Manihot esculenta Crantz*) doblemente modificado será estableciendo el rango de valores óptimos del almidón/proteína/plastificante/agua.

Se estudió el efecto de las concentraciones del almidón de yuca doblemente modificado, proteína, glicerol y agua, en la humedad de la película, solubilidad de la película en agua, espesor de la película, permeabilidad de la película al vapor de Agua (PVA), opacidad de la película, y propiedades mecánicas de la película como tensión a la tracción, deformación en la tracción y el módulo de elasticidad. Para lo cual se planteó como objetivo general determinar las condiciones más adecuadas del proceso de obtención de películas biodegradables que posean propiedades de barrera (humedad, solubilidad y PVA), ópticas (opacidad), mecánicas (tensión a la tracción, deformación y módulo de elasticidad) y estructurales (micro-estructura física) aceptables en la industria de empaque para alimentos a partir de almidón de yuca (*Manihot esculenta Crantz*) doblemente modificado.

Para lograr este objetivo se ha planteados los siguientes objetivos específicos:

- Aislar el almidón nativo de la raíz de la yuca (*Manihot esculenta Crantz*).
- Realizar la doble modificación del almidón de yuca nativa mediante oxidación y acetilación.
- Determinar la composición química de la yuca y los almidones.

- Obtener las películas biodegradables doblemente modificadas y determinar las propiedades de barrera, ópticas, mecánicas y estructurales analizando su efecto de la doble modificación.
- Establecer valores óptimos de las variables, como: almidón, agua, glicerol y proteína de soya en la elaboración de películas biodegradables doblemente modificado.

II. MARCO TEORICO

2.1. La Yuca (*Manihot esculenta* Crantz)

La yuca, pertenece a la familia *Euphorbiaceae*. Esta familia está constituida por unas 7200 especies que se caracterizan por el desarrollo de vasos laticíferos compuestos por células secretoras o galactocitos que producen una secreción lechosa. Su centro de origen genético se encuentra en la Cuenca Amazónica. Se han descrito alrededor de 98 especies del genero *Manihot* de las cuales solo la yuca tiene relevancia económica y es cultivada. Su reproducción alogama y su constitución genética altamente heterocigótica constituyen la principal razón para propagarla por estacas y no por semilla sexual (Ceballos y De la Cruz, 2002).

La yuca recibe diferentes nombres comunes: “yuca” en el norte de América del Sur, América Central y las Antillas, “mandioca” en Argentina, Brasil y Paraguay, “cassava” en países anglo parlantes, “guacamote” en México.

El uso de esta planta se caracteriza por el consumo de su raíz, en la que se acumulan gran cantidad de componentes, entre ellos el almidón, que es la forma natural como la planta almacena energía por asimilación del carbono atmosférico mediante la clorofila presente en las hojas. La cáscara es dura y leñosa e incomedible. La pulpa es firme e incluso dura antes de la cocción, surcada por fibras longitudinales rígidas; muy rica en hidratos de carbono y azúcares, se oxida rápidamente una vez desprovista de la corteza (Ceballos y De la Cruz, 2002).

En la Tabla 01, se observa la composición química de la raíz de la yuca:

Tabla 1. Composición Química de la raíz de la yuca (*Manihot esculenta* Crantz.)

Componentes (%)	Grasa	Proteína	Ceniza	Humedad	Fibra	CT	AT
Raíz de Yuca	0.20	1.20	1.90	66.00	3.10	35.00	85.0

Fuente: Ospina y Ceballos, (2002).

2.1.1. Clasificación Taxonomica de la Yuca

Según *Aristizabal y Sanchez (2007)*, señala la clasificación taxonómica de la yuca blanca es la siguiente:

Reino: Plantae

División: Magnoliophyta

Clase: Magnoliopsida

Orden: Euphorbiales

Familia: Euphorbiaceae

Subfamilia: Crotonoideae

Tribu: Manihoteae

Genero: *Manihot*

Especie: *M. esculenta*



Figura 1. Planta de Yuca

Fuente: Aristizabal y Sanchez (2007).

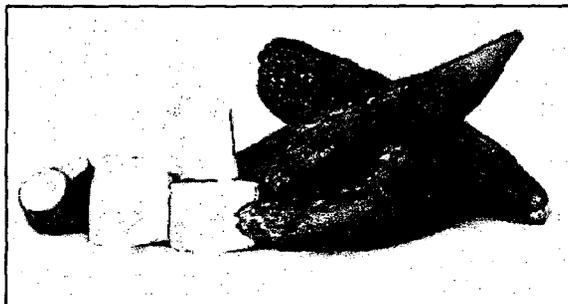


Figura 2. Raíz de la Yuca

Fuente: Aristizabal y Sanchez (2007).

2.2. El Almidón: Definición y Estructura

El almidón es el principal carbohidrato de almacenamiento energético de las plantas superiores y químicamente está constituido por unidades de glucosa. Está organizado en partículas discretas conocidas genéricamente con el nombre de gránulos. El tamaño y la morfología de los gránulos de almidón varían dependiendo de la fuente vegetal. Se pueden extraer a partir de varias fuentes comerciales, tales como cereales (maíz, trigo, arroz, avena, sorgo), tubérculos (patata), raíces (yuca, ñame) y las legumbres (garbanzos, soja, lentejas, frijoles) (*Peroni, 2003; Huang, 2006*).

Las formas que adoptan estos gránulos son redondos, elípticos, ovoides, lenticulares, poliédricos o poligonales e incluso de forma irregular (*Jane et al., 1994; Lineback, 1984*).

El almidón en su estado nativo está parcialmente compuesto de gránulos cristalinos insolubles en agua. Estos polímeros tienen la forma lineal (amilosa) y ramificada (amilopectina) (Figura 3), α -D-glucosa (*Rouilly; Rigal, 2002*) con diferentes estructuras y funciones. La amilosa es un polímero lineal de D-glucosa unidas por conexiones α -1,4, con un grado de polimerización de 200-3000, dependiendo de la fuente del almidón. La amilopectina es un polímero muy ramificado, con unidades de D-glucosa unidas por conexiones α -1,4 y conexiones en el α .1, 6 (*Ellis et al., 1998*).

La amilosa y amilopectina están unidos entre sí por enlaces de hidrógeno, formando las zonas cristalinas orientadas radialmente. Los enlaces de hidrógeno en almidón están formados por grupos OH en unidades de glucosa. En estos grupos (-OH), el oxígeno tiende a atraer el par de electrones que comparte con el hidrógeno. En consecuencia, el átomo de hidrógeno adquiere el carácter de protón y tienden a compartir los electrones libres de los átomos de oxígeno de vecinos, formando los llamados enlaces de hidrógeno (*Ciaco; Cruz, 1982*).

El almidón, cuando está presente en solución acuosa y este se calienta, los enlaces de hidrógeno se rompen y el grano absorbe agua y se hinchan, se producen simultáneamente por la liberación de amilasa por medio de la

ruptura que contribuye a la mayor viscosidad. Es importante observar que para cada tipo de almidón hay un tipo de gelatinización (Ciacco; Cruz, 1982).

Las variaciones en las relaciones entre estos componentes, estructuras y propiedades, puede dar lugar a gránulos de almidón con propiedades físico-químicas y funcionales muy diferentes, que pueden afectar a sus aplicaciones industriales. El uso de almidón en la producción de biopelículas se basa en las características químicas, físicas y funcionales de amilosa para formar geles y su capacidad para formar películas (Young, 1984).

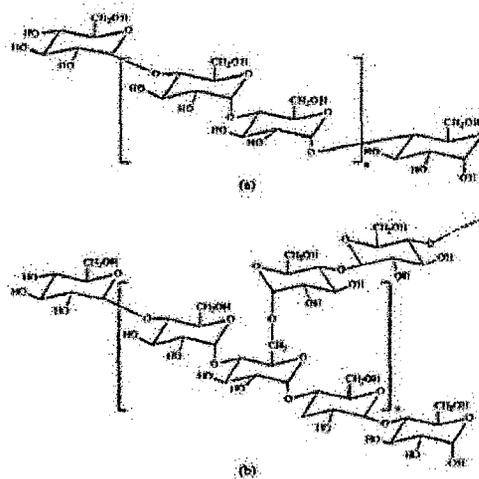


Figura 3: (a) Estructura química de la amilosa y (b) amilopectina

Fuente: Cruz, (1982)

Las moléculas de amilosa en solución, debido a su linealidad, tienden a ser orientadas en paralelo se aproxima lo suficiente para que puedan formar enlaces de hidrógeno entre los polímeros adyacentes hidroxilo. Como resultado, la afinidad de polímero para el agua se reduce, lo que favorece la formación de pastas opacas y películas resistentes (Würzburg, 1986).

La amilosa, debido a la linealidad de sus moléculas, es el componente principal responsable de la capacidad formadora de película de almidón, sin embargo, como la película que consta esencialmente de almidón son muy frágiles, se convierte en inevitable la adición de compuestos plastificantes compatibles que mejoran esta flexibilidad de las películas (Malí, 2004).

En general, un almidón considerado como normal presenta un contenido de alrededor de 25 % de amilosa y de 75 % de amilopectina.

Diversos investigadores (*Myllarinen et al, 2002; Romero-Bastida et al., 2005; Stading et al., 2001*), han reportado que la amilosa es responsable de otorgar la capacidad de formación de película al almidón.

2.2.1. Almidón de Yuca

Es un polisacárido natural, obtenido de la raíz de la yuca, extremadamente versátil y alcanza una eficiencia incomparable en todas sus aplicaciones entre ellas las películas biodegradables. El almidón de yuca puede clasificarse como agrio y nativo (dulce). El almidón agrio sufre un proceso de fermentación que le otorga propiedades deseables para los alimentos; el almidón nativo o dulce no es sometido a un proceso de fermentación, y es el que se usa generalmente en la industria (*Gontard, 1993*).

En el granulo del almidón de yuca, su tamaño puede variar de 5 μm a 35 μm , su forma es entre redonda y achatada y su contenido de amilosa es alrededor del 17% (*Fritz et al., 1994*).

Una de las principales propiedades del almidón nativo es su semicristalinidad, donde la amilopectina es el componente dominante de la cristalización en la mayoría de los almidones. La porción cristalina está compuesta por estructuras de doble hélice formadas por puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo en las cadenas lineales de la molécula de amilopectina y por cadenas externas de amilopectina unidas con porciones de amilosa.

Tabla 2. Composición Química del almidón de yuca Nativo

Componentes (%)	Grasa	Proteína	Ceniza	Humeda	Fibra	CT	AT
Almidón Nativo	0.20	0.06	0.29	9.48	1.01	98.44	94.64

Fuente: Betancur, (2001).

2.2.2. Propiedades del Almidón

2.2.2.1. Gelatinización y Retrogradación del Almidón

La gelatinización del almidón es un fenómeno fisicoquímico, que ocurre cuando el almidón se calienta en un exceso de agua, ocurriendo primeramente un hinchamiento de las partes amorfas del gránulo; si se continúa este calentamiento, la amilosa se difunde hacia el medio acuoso y

posteriormente comienza a disolverse. Finalmente, los gránulos pierden su estructura cristalina, hasta que se destruyen irreversiblemente en intervalos de temperatura de 100-150 °C (*Myllarinen et al., 2002*).

Posteriormente, si el almidón gelatinizado se somete a un almacenamiento prolongado, se da origen a otro fenómeno fisicoquímico conocido como retrogradación, el cual se define como la formación de estructuras cristalinas, debido a que las cadenas lineales de amilosa se orientan de forma paralela, estableciéndose puentes de hidrógeno a través de sus grupos hidroxilos adyacentes (*Hoseney, 1980*).

2.2.2.2. Temperatura de transición vítrea

La transición vítrea es una transición de fase que ocurre en los materiales amorfos al ser sometidos a una determinada temperatura, denominada temperatura de transición vítrea (T_g). A temperaturas por arriba de la T_g , los materiales se encuentran en un estado gomoso, por debajo de la T_g , estos se encuentran en un estado vítreo. Con el aumento de la temperatura, al llegar a la T_g , las cadenas de macromoléculas tienden a aumentar su movilidad, y en este punto, las propiedades físicas y mecánicas sufren un cambio en su comportamiento (*Pérez, 1994*).

La transición vítrea es la transición más importante que se observa en los polímeros amorfos y semicristalinos, ya que esta tiene un efecto pronunciado sobre sus propiedades mecánicas. Las películas a base de biopolímeros tienen una flexibilidad limitada cuando se comparan con los plásticos sintéticos, por lo que se hace necesario el empleo de plastificantes para aumentar la flexibilidad.

Los plastificantes se definen como sustancias de bajo peso molecular, poco volátiles, que se emplean para aumentar la flexibilidad. Esto se debe a que interfieren en la asociación de las cadenas de los biopolímeros, facilitando su deslizamiento, lo cual repercute en el aumento de la flexibilidad, lo que también puede llevar a una disminución de la resistencia mecánica y a una eventual disminución en la T_g (*García et al., 2000b*).

2.2.2.3. Funcionalidad del Almidón

De manera general, los almidones nativos poseen propiedades limitadas debido a que estos son susceptibles a altas temperaturas, a pHs ácidos o extremos, presentan bajas resistencias a altos esfuerzos cortantes. Por todo lo anterior, es necesario recurrir a ciertas modificaciones físicas y/o químicas, para superar estos inconvenientes. En este sentido, se encuentran una amplia gama de aplicaciones industriales para los almidones modificados. Estas aplicaciones van desde utilización de almidones modificados para la industria de alimentos, como para aplicaciones no alimentarias como son la industria textil, del papel, farmacéutica, y sobre todo para la industria de plásticos degradables, en donde los almidones modificados químicamente, tienen un papel importante como una alternativa para el mantenimiento del equilibrio ecológico (*Tharanathan, 2005*).

2.2.2.4. Almidón modificado

Desde hace mucho tiempo el almidón nativo (aquel que se encuentra en su forma natural o que no ha sufrido ningún tipo de modificación), se ha utilizado como materia prima para preparar diferentes productos alimenticios. Sin embargo, este almidón tiene una baja resistencia al esfuerzo cortante, es altamente susceptible al fenómeno fisicoquímico de la retrogradación y sinéresis. Estos inconvenientes pueden ser superados por medio de una modificación. La estructura del almidón puede modificarse mediante métodos físicos, químicos y/o enzimáticos (*Sánchez-Rivera et al., 2005*).

Estas modificaciones proporcionan almidones con propiedades necesarias para usos específicos. Las modificaciones a los almidones nativos se realizan para alterar algunas de las siguientes propiedades: temperatura de empastado o de formación de pastas, relación de sólidos/viscosidad, resistencia de los almidones a la disminución de la viscosidad por la adición de ácidos, calor y acción mecánica (esfuerzo cortante), tendencia a la retrogradación, y para aumentar o disminuir el carácter iónico hidrofílico o hidrofóbico (*Rutenberg y Solarek, 1984*).

La modificación de los almidones nativos es un factor importante para proporcionar propiedades de adhesión y de formación de películas.

2.2.2.4.1. Almidón oxidado

La oxidación del almidón produce una pasta clara, fluida y adhesiva, que no forma un gel rígido, y aunque se enfríe mantiene aún su naturaleza adhesiva y su fluidez (*Rutenberg y Solarek, 1984*).

Uno de los reactivos comúnmente utilizados, para llevar a cabo la oxidación del almidón, es el hipoclorito de sodio. Cuando se realiza la oxidación con hipoclorito de sodio en medio alcalino, se introducen preferencialmente grupos carboxilos y una pequeña cantidad de radicales carbonilo (Figura 4).

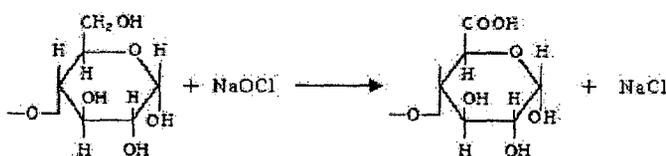


Figura 4. Mecanismo de reacción por oxidación del almidón con hipoclorito de sodio

Fuente: Rutenberg y Solarek, (1984).

La oxidación ocurre aleatoriamente en los radicales de los extremos reductores (C-1) y no reductores (C-4), y en los radicales hidroxilos de los carbonos C-2, C-3 y C-6. El ataque se realiza en los hidroxilos de los carbonos C-2 y C-3, rompiendo el enlace carbono-carbono, con la formación de radicales aldehídos intermedios en ambos carbonos, los cuales inmediatamente son oxidados a radicales carboxilo, resultando en un almidón con 2,3 dicarboxilo (*Rutenberg y Solarek, 1984*).

En el proceso, ocurre una despolimerización por la oxidación del enlace glicosídico o por la degradación alcalina de los radicales carbonilo intermedios (*Torneport, 1990*). De acuerdo con *Rutenberg y Solarek (1984)*, la oxidación y la despolimerización dependen de la intensidad del tratamiento. En general, cuando aumenta la concentración de hipoclorito, se observa una disminución del grado de polimerización promedio (*Forsell, 1995*), del peso molecular promedio (*Autio, 1992; Parovuori, 1995*), de la viscosidad intrínseca (*Wang y Wang, 2003*), de la temperatura de

gelatinización (Sánchez-Rivera, 2005; Wang y Wang, 2003), de la concentración de amilosa, determinada a través del complejo con yodo (Boruch, 1985) y un aumento de grupos carboxilo y carbonilo (Boruch, 1985; Forsell, 1995; Kuakpetoon y Wang, 2001; Sánchez-Rivera, 2005; Zamudio-Flores, 2006).

Rutenberg y Solarek (1984) afirmaron que las características más perceptibles del almidón oxidado con hipoclorito son la blancura, dentro de ciertos límites y una decoloración que es directamente proporcional al grado de oxidación. En general, los almidones oxidados son mucho más sensibles al calor, debido a que son secados a bajas temperaturas para evitar el obscurecimiento por caramelización. La oxidación con hipoclorito de sodio no causa cambios en la birrefringencia, ni en el difractograma de rayos X, sugiriendo que la oxidación ocurre principalmente en la región amorfa del gránulo de almidón (Rutenberg y Solarek, 1984).

La característica más importante de este tipo de modificación química, es que las películas formadas a partir de almidón oxidado son fuertes, rígidas y resistentes, en comparación con las películas débiles y poco resistentes de los almidones modificados en medio ácido o dextrinas (Rutenberg y Solarek, 1984).

2.2.2.4.2. Almidón acetilado

De acuerdo con Graaf et al. (1998), la acetilación del almidón es una modificación química conocida desde hace más de un siglo. Durante la modificación del almidón, parte de los grupos hidroxilo de los monómeros de glucosa, son convertidos en grupos O⁻ (etanoatos), es decir, la acetilación del almidón es la esterificación de los grupos hidroxilos de la unidad anhidroglucosa de la molécula almidón (Tomka, 2000).

Los almidones acetilados con un alto grado de sustitución (GS), de 2 a 3, fueron objeto de investigaciones de 1950 a 1980, por su solubilidad en acetona y cloroformo, y su termoplasticidad. Debido a que no podían competir con los derivados de celulosa en costos y elasticidad, no se desarrollaron comercialmente (Graaf et al., 1998).

Los almidones con bajo grado de acetilación, con GS de 0.01 a 0.2, mantuvieron un interés comercial, toda vez que se usaron en la formación de películas y en conferir adhesividad, estabilidad y textura a ciertos alimentos (Graaf *et al.*, 1998). Debido a las fáciles reacciones del oxi-cloruro de fósforo con los gránulos de almidón, en suspensiones acuosas descubiertas en 1940, algunos investigadores comenzaron a experimentar con otros reactivos acuosos como el anhídrido acético en la obtención de los almidones modificados.

Los almidones acetilados son los ésteres de almidón más importantes producidos industrialmente (Thomas y Atwell, 1999).

Rutenberg y Solarek (1984) afirmaron que en 1945, Caldwell describió la preparación de los acetatos de almidón, por la reacción de este en suspensión acuosa con anhídrido acético, en condiciones alcalinas. El éxito de la modificación dependió del mantenimiento de las condiciones, que favorecieron la acetilación sobre la hidrólisis producida por el anhídrido acético.

De acuerdo con Rutenberg y Solarek (1984), la reacción es realizada a pH controlado, de 7.5 a 9.0 y a temperatura ambiente, con una lenta adición de anhídrido acético. La eficiencia de la reacción puede ser cercana al 75 % (Figura 5).

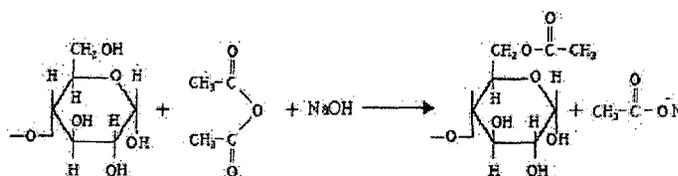


Figura 5. Mecanismo de reacción por acetilación del almidón con anhídrido acético

Fuente: Rutenberg, (1984)

Los productos se recuperaron por la neutralización a pH 5 con ácidos diluidos; posteriormente, se filtraron, lavaron con agua y se secaron. Es posible obtener almidones acetilados conteniendo más del 5% de grupos aceto, con un GS cercano a 0.2. Arriba de este nivel, los gránulos de almidón comienzan a hincharse y se dificulta la filtración. La mayoría de los almidones acetilados

comerciales poseen tradicionalmente un $GS < 0.3$, y presentan propiedades de formación de películas (*Rutenberg y Solarek, 1984*).

2.2.2.5. Proteína: Definición y Estructura

Las proteínas son moléculas complejas compuestas por carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y, a veces también por otros elementos tales como azufre, hierro, cobre, fósforo y zinc. Se forman esencialmente a partir de 20 aminoácidos primarios unidos por enlaces peptídicos (*Ordóñez et al., 2005*). Esto da lugar a muchas conexiones posibles y estructuras, y propiedades complejas y variadas. El uso para la fabricación de materiales son los que se encuentran en mayores cantidades en el campo natural explorado: proteínas de reserva de proteínas de cereales (soya, girasol, etc), subproducto de cereales (gluten, zeína, etc), o una estructura de tejido animal (colágeno, queratina, etc) (*Rouilly; Rigal, 2002*).

Las proteínas pueden ser definidos como los polímeros naturales capaces de formar estructuras tridimensionales amorfas estabilizadas principalmente por interacciones no covalentes (*Swain, 2004*).

De acuerdo con *Damodaran (1996a)* cadenas de polipéptidos se unen por un gran número de interacciones diferentes: las interacciones de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas, interacciones hidrofóbicas y disulfuro covalente. Están así dispuesta de acuerdo con una cadena de aminoácidos en estables estructuras complejas que se clasifican de acuerdo con una escala de tamaño creciente, secundaria, terciaria y cuaternaria. Bajo el efecto de la temperatura, presión, o un agente químico, estas organizaciones pueden ser parcialmente destruidos o cambiados. Pero incluso con almidón en descomposición provoca un fluido de fase amorfa, la desnaturalización de las proteínas libera el núcleo de la estructura puede ser más hidrófoba que la superficie, dependiendo de su estabilidad en el medio ambiente.

De acuerdo con *Swain (2004)* hasta hace poco, el uso y aplicación de las proteínas eran sólo en ciencias de la alimentación. El desarrollo de los estudios de uso no alimentario de materias primas agrícolas, y más concretamente sobre las proteínas esenciales, el uso de conceptos y herramientas se ha convertido en clásico en el campo de la ciencia de los polímeros y la

tecnología, que considera la relación entre la estructura y la función macromolecular.

2.3. Polímeros Biodegradables

Los materiales poliméricos se componen de macromoléculas. Estas macromoléculas son cadenas compuestas por la repetición de una unidad básica, llamada *mero*. De ahí el nombre: poli (muchos) y *mero*. Los meros están dispuestas una tras otra, analógicamente de cadena, es decir, una macromolécula que asume forma muy similar a la de un cable (*Michaeli, 1995*).

Como es requerido por la norma ASTM D 883, polímeros biodegradables son polímeros degradables en el cual la degradación resulta principalmente de la acción de los microorganismos que ocurren naturalmente (*Filho et al., 2001*).

Los polímeros biodegradables sufren más fácilmente la acción de microorganismos, para contener sus funciones corporales en cadenas alifáticas: carbonilos, hidroxilos, ésteres, hidroxiacidos, más susceptibles a la acción enzimática, sin embargo, es importante recordar que esta acción depende de factores tales como tipo de los microorganismos, las condiciones del medio y las propiedades del polímero (*Franchetti, Marconato, 2006*).

Cuando están completamente degradadas por microorganismos son considerados biodegradables (*Krochta; Mulder-Johnston, 1997*).

Gennadlos, y Weller (1990) afirmó que existe una clara distinción entre películas y recubrimientos, y estos dos términos son a menudo intercambiables. Sin embargo, la cobertura son formadas y aplicadas directamente sobre la superficie del producto, mientras que las películas se forman por separado como láminas delgadas y luego se aplica a los productos.

La biodegradación es el proceso de descomposición del polímero o cualquier material por la acción de microorganismos tales como bacterias, hongos o algas, que en ambientes aeróbicos degradan el polímero al dióxido de carbono y agua, y que, en ambientes anaeróbicos, producen dióxido de carbono y metano, y otros productos naturales producidas por microorganismos (*Huang, Shetty, Wang, 1990; Silva, 2000*).

2.4. Película de Almidón

El almidón presenta la propiedad de formación de película, debido a la presencia de amilosa. Se usa generalmente como materia prima en la producción de películas, debido al incremento en los precios y la disminución en la disponibilidad de las resinas a base de petróleo, que se utilizan para fabricar los plásticos convencionales (*Chandra y Rustgi, 1998; Otey et al., 1977*).

Las películas que se elaboran únicamente de almidón con agua, presentan un comportamiento rígido pero quebradizo, es decir, tienen un alto esfuerzo de tensión a la fractura y un bajo valor de deformación; por esta razón, se recurre a la adición de los plastificantes, como son los polioles (glicerol, sorbitol, polietilenglicol) urea y sacarosa, ya que esto permite una mayor flexibilidad y suavidad a la película, lo que es necesario para impartirle características de manejabilidad. Los plastificantes deben de ser compatibles con el polímero formador de película. Estos reducen las fuerzas intermoleculares e incrementan la movilidad de las cadenas poliméricas (*Mali et al, 2002*).

De manera general existen dos tipos de procesamiento para la elaboración de películas: las que se elaboran a nivel industrial, empleando un extrusor y las que se utilizan a nivel de investigación académica utilizando la técnica conocida como "casting" o vaciado en placa, es la técnica que se utiliza para formar películas a partir de una solución que contenga el polímero formador. Para esto, es necesario un calentamiento con exceso de agua, posteriormente se vierte la solución en soportes o placas, y finalmente esta solución se seca a determinadas condiciones de temperatura y humedad relativa, para finalmente desprender las películas del soporte, esta técnica también es conocida como gelatinización térmica.

De acuerdo con *Protzman et al. (1967)*, citado por *Liu (2005)*, para la preparación de películas de almidón mediante la técnica de casting, es necesario primeramente disponer de una solución con la concentración adecuada de almidón, ya que si la concentración es baja (<3 %), la solución difícilmente gelifica, lo cual ocasiona problemas en la formación de películas continuas con suficiente espesor. Cuando la concentración es alta (>30 %), la solución es muy viscosa y por lo tanto es difícil de vaciar y obtener uniformidad en el espesor final de la película.

En lo que respecta a la utilización del almidón nativo (almidón que no ha sido sometido a ningún tipo de modificación), en la elaboración de películas degradables, se han publicado diversos trabajos. En estos estudios, se ha evaluado el efecto que tienen los plastificantes sobre las propiedades mecánicas de las películas, como reportaron *Laohakunjit y Noomhorm (2004)*, quienes evaluaron el efecto de plastificantes como el glicerol, sorbitol y el polietilenglicol sobre las propiedades mecánicas y de barrera de películas de almidón de arroz.

Las películas plastificadas con sorbitol y glicerol, presentaron una apariencia homogénea, clara, suave y menor cantidad de partículas insolubles, en comparación con las películas sin plastificante. Mientras que las películas plastificadas con polietilenglicol, no presentaron características adecuadas (no se pudieron evaluar sus propiedades mecánicas).

Con respecto al uso de almidones de fuentes no convencionales, para la producción de películas plastificadas, podemos mencionar los trabajos reportados por *Romero-Bastida et al., (2005)* y *Zamudio-Flores et al., (2006)*.

En lo que respecta a modificaciones químicas realizadas al almidón para la elaboración de películas, se encontró el trabajo reportado por *Kim et al. (2003)*, en donde realizaron películas plásticas a partir de almidón hidroxipropilado y almidón nativo de maíz, usando glicerol como plastificante y fibras de pulpa de una conífera como material reforzante, para mejorar las propiedades mecánicas y superar el problema hidrofílico. A estas películas les realizaron un análisis estructural por infrarrojo con transformada de fourier y difracción de rayos X, midieron su comportamiento térmico y su capacidad de hidratación.

Como conclusiones obtuvieron, que las películas de almidón nativo e hidroxipropilado mostraron diferentes patrones de difracción de rayos X y la cristalinidad de las películas incrementó con el contenido de la pulpa, pero disminuyó con el contenido de glicerol y el grado de sustitución por hidroxipropilación. La capacidad de hidratación de las películas en función de la humedad relativa, disminuyó con el contenido de pulpa y el grado de sustitución por hidroxipropilación, pero incrementó con el contenido de glicerol.

Los termogramas mostraron, que la temperatura de transición vítrea de las películas disminuyó y los picos endotérmicos en la temperatura de fusión se

ampliaron, debido al efecto plastificante y la disminución de la cristalinidad, lo cual se debió a la adición de glicerol y la hidroxipropilación.

Larotonda et al. (2004), realizó una modificación por acetilación a un almidón de "cassava" (yuca o camote) y lo utilizaron para la elaboración de películas preparadas por el método de "casting" (vertido en placa) y secadas a temperatura ambiente; éstas películas presentaron un aspecto transparente pero frágil, y las aplicaron para impregnar papel con lo cual mejoraron sus propiedades mecánicas.

Dentro de los trabajos realizados utilizando modificaciones físicas, podemos citar a *Zhai et al. (2003)*, el cual consistió en una modificación por radiación de hojas plásticas a base de almidón, las cuales se obtuvieron por medio de un proceso de moldeo por compresión, de una mezcla en estado de gel, irradiadas con un rayo electrónico a temperatura ambiente. Después de esta radiación, se mejoró la ductibilidad y el esfuerzo de tensión de estas hojas, debido a las reacciones químicas, lo cual se demostró por la determinación de la fracción del gel y los perfiles de calorimetría diferencial de barrido.

2.4.1. Elaboración de películas biodegradables a partir de la base proteica

Según *Mauri, Añón, (2006)* la formación de películas de proteína de soya se ha logrado entre pH 1-3 y 6-12. Esta no se produce cerca del punto isoeléctrico de la proteína (pH 4,5) y a este pH, la proteína de soya aislada se coagula en vez de dispersar.

Según *Krochta (1997)*, dos grupos de eventos ocurren durante la formación de la película. En primer lugar, durante la fase de calentamiento, la estructura de la proteína se rompe, algunos puentes disulfuro se rompen, y el sulfuro y grupos hidrófobos están expuestos. Sin embargo, durante la fase de secado, se producen nuevas interacciones hidrofóbicas y se forman puentes disulfuro y el hidrógeno.

Las características estructurales y composición química del biopolímero utilizada en el desarrollo de biopelículas son muy importantes. En este sentido, las proteínas son más interesantes que el polisacárido (homopolímeros), por tener su estructura hasta 20 diferentes monómeros (aminoácidos) con alto potencial de interacciones moleculares (*Gontard, Guilbert, 1996*). Según *Cuq et al.,*

(1996b), las propiedades funcionales (fuerza, deformación, barrera a los gases, etc) de la biopelícula dependerá principalmente del tipo de enlaces intermoleculares.

La proteína debe ser en forma abierta o extendida para permitir interacciones moleculares necesarias para la formación de la película. El alcance de esta interacción depende de la estructura de la proteína (grado de extensión de la cadena) y la secuencia de restos de aminoácidos de la proteína hidrófobo e hidrófilo. El aumento de la interacción molecular de las proteínas de la cadena resulta una película fuerte, pero menos flexible y permeable (Krochta, 1997).

Las proteínas son las más estudiadas de origen vegetal, posiblemente debido a la alta producción y bajo costo en los países desarrollados. Por otra parte, las proteínas de origen animal se producen a un costo bajo en relación con el primer mundo (Monterrey-Quintero, Sobral, 2000). Las proteínas de soja utilizan reservas de corpúsculos citoplasmáticos constituidos esencialmente por dos fracciones de globulina, 7S (P-conglycinine) y el original 11S (glycinine) (Kunte et al., 1997).

Las proteínas de soja fueron los primeros biopolímeros que han sido utilizados en la agricultura para la producción de materiales moldeados, pero tuvo que ser interrumpida debido a los costos de extracción y la aparición de plástico sintético (Brother, GH, McKinney, 1939 Rouilly; Rigal, 2002).

La proteína de soja se ha utilizado para la preparación de películas (Kunte et al., 1997). Su baja permeabilidad al oxígeno hace que sea adecuado para su uso en los envases, pero su uso está limitado por su baja resistencia al agua (Rouilly; Rigal, 2002).

Sobral et al. (2004) estudiaron las propiedades físicas de las películas que consisten en proteínas miofibrilares y musculares, debido a la concentración de proteína y el plastificante en la solución de la película. Las películas producidas a partir de soluciones con una concentración mayor de proteínas es más colorido, más resistente a la perforación y resistencia a la tracción, más capacidad de deformación bajo tensión, y visiblemente más opaca, aunque en este último caso, no tiene efecto significativo. Las propiedades viscoelásticas y la

deformación punción no fueron afectadas por la concentración de proteínas. Todas las propiedades fueron afectadas por el plastificante.

2.4.2. Elaboración de películas biodegradables a partir de la base amilácea

Cereda et al. (1992) informaron que el almidón gelificado tiene la propiedad de formar geles, que cuando se seca, dan lugar a láminas rígidas y transparentes. La película obtenida de almidón basado en el principio de almidón gelificante (alta temperatura, con el exceso de agua) con la retrogradación posterior.

En la retrogradación, los enlaces de hidrógeno se establecen y se dispersa el material de vuelta a organizarse en la macromolécula, dando lugar a una película protectora alrededor de la fruta. El almidón gelificado cuando se seca, debido a sus propiedades físico-químicas, se pueden formar películas similares a la celulosa en la resistencia y la transparencia, representan una alternativa potencial como una película que se utiliza en la conservación de frutas y verduras. No es tóxico, puede ser ingerido junto con las frutas y verduras y se elimina fácilmente cuando sea necesario.

El proceso para la obtención de películas a partir de almidón se hace en la dispersión, la gelatinización y solubilización en un disolvente formando una película. Las películas se forman después de la solución se aplica sobre un soporte y se seca para evaporar el disolvente. Después de la temperatura de gelatinización de los gránulos con el exceso de agua, amilosa y amilopectina están dispersos en solución acuosa y durante el secado, se reorganiza para formar una matriz continua que da lugar a películas (*Malí, 2004*).

Los primeros estudios sobre el uso de envases biodegradables de almidón para alimentos se basa en la sustitución de una parte de la matriz de almidón-sintético (por debajo de 10%), sin embargo, las principales dificultades encontradas se atribuyeron a la incompatibilidad química de almidón con polímeros sintéticos (*Griffin, 1977 citado en Malí, et al., 2004*).

Las biopelículas con almidón como biopolímero para su formación, están comenzando a ser estudiado con mayor intensidad, y el almidón de yuca seleccionado como materia prima más adecuada (*Cereda et al., 1992*).

Como las películas realizadas exclusivamente por almidón son inflexibles y quebradizos y tienen baja dificultad de adaptación a los procesos

convencionales para la producción de envases, lo que requiere la introducción de aditivos a las matrices poliméricas. La rigidez puede ser resuelto mediante la adición de plastificantes que mejoran las propiedades mecánicas de las películas (*Gontard, Guilbert, Cuq, 1993*).

Actualmente, muchos estudios tratando con la adición de plastificantes en materiales basados en almidón puro para superar la debilidad causada por las altas fuerzas intermoleculares (*García et al, 2000; Souza, Andrade, 2000*).

Henry, Cereda, Sarmiento (2008), verifican las características físicas de películas biodegradables elaborado con almidón de yuca por el proceso de casting. Los almidones modificados utilizados fueron: almidón reticulado, almidón de carboximetilo (CMA) de baja viscosidad y una alta viscosidad y esterificado. Las películas producidas fueron comparadas con una película de PVC con un espesor de 0,0208 a 0,0217 mm. Se demostró que, con la excepción de almidón reticulado, todos los almidones mostraron cierta solubilidad en frío, lo que facilita la preparación de soluciones de formación de película, sin embargo, todos los almidones mostró una marcada reducción en la tendencia a la retrogradación característica generalmente asociada con formación de película. Los espesores de las películas de almidón oscilaron desde 0,0551 hasta 0,1279 mm, cuyo espesor mínimo de las películas fueron almidón reticulado. Las películas se muestran a ser transparente, homogénea y manejable. No afectan el espesor de la permeabilidad al vapor de agua, y las películas con 5% de material seco, independientemente del almidón modificado son más permeables que el PVC.

Olivato, Malí, Grossmann (2006) evaluó el efecto del almidón de embalajes biodegradables en el almacenamiento (30 días y 4°C) de queso fundido obtenido de fuentes comerciales, y comparar su rendimiento con embalajes convencionales. Los resultados mostraron que el envasado convencional fue más eficaz en mantener el peso y la actividad del agua de las muestras del almidón envasado. En cuanto a la cantidad de microbios, las muestras no embaladas presento contaminación. El uso de embalajes de almidón de ñame puede ser una alternativa a este tipo de producto, sin embargo, es necesario que más estudios se realizaron con el fin de mejorar su técnica, principalmente mediante el estudio de la combinación de materiales de almidón que son una

barrera más eficaz para intercambio de vapor de agua, evitando así la pérdida de masa del producto.

Sin embargo, el mayor desafío para el uso industrial de películas biodegradables hechas de polisacáridos es reemplazar el envasado convencional acorde con la calidad de los productos de misma eficiencia, y garantizar su vida útil. Entre los principales inconvenientes de películas biodegradables en comparación con los envases convencionales son sus características mecánicas, son generalmente más bajas (*Krochta; Mulder-Johnston, 1997*).

2.4.3. Uso de plastificantes en la elaboración de películas biodegradables

Según *Banker et al. (1996)*, citado *Park, Chinnan, 1995*), un plastificante es una sustancia no volátil con un alto punto de ebullición y cuando se añade otro material altera sus propiedades físicas y / o mecánicas. (*McHugh; Krochta, 1994*) indican que los polioles tales como sorbitol, glicerol polietileno, son plastificantes eficaces debido a su capacidad para reducir los enlaces de hidrógeno internos al mismo tiempo aumentar los espacios intermoleculares. Evitan que la película tenga grietas durante la manipulación y el almacenamiento (*Gontard, Guilbert, Cuq, 1993*) y afectan a la permeabilidad a los gases, vapor de agua y solutos (*Banker, 1966* citado *Park; Chinnan, 1995*).

Los plastificantes son sustancias incorporadas durante el procesamiento de plásticos para aumentar su flexibilidad y alargamiento. Estos reducen la viscosidad en estado fundido, disminuir la temperatura de transición vítrea y el módulo de elasticidad. Los plastificantes son generalmente líquidos, inodoro, incoloro y de volatilidad baja. Ellos pueden ser clasificados en monomérica, aquellos con un peso molecular de hasta 500g/mol y poliéricos con mayor peso molecular, tales como poliésteres, ésteres complejos y aceites epoxidados. Las características esenciales de un buen plástico es baja volatilidad y la migración poco o nada a la superficie, alta resistencia a la extracción por agua, aceites y solventes, la compatibilidad con el polímero, baja toxicidad y la resistencia térmica (*Nunes, Rodolfo Jr, 2006*).

El plastificante deben ser compatibles con el biopolímero y el más estudiado en combinación con películas de almidón son los polioles tales como glicerol y sorbitol, materiales que interactúan con las cadenas de almidón, aumentando la

movilidad molecular y por lo tanto, la flexibilidad de sus películas. Otro propósito es aumentar la hidrofiliidad y permeabilidad al vapor de agua de la película laminada, ya que la mayoría de los plastificantes usados en la película de almidón tiene un carácter hidrófilo (*Mali et al., 2004*).

Según *Cuq; Gontard, Guilbert, (1998)*, la adición de plastificante a biopolímeros modifica la organización tridimensional de la red de polímero, reduciendo las fuerzas intermoleculares de atracción, aumentando así el volumen libre del sistema y dejando menos densa la matriz de las películas, con esto ocurre un aumento de la flexibilidad y extensibilidad. Sin embargo, su aumento puede resultar una reducción en las propiedades mecánicas de tracción de las películas y en algunos casos también en la reducción de la permeabilidad al vapor de agua (*Coupland et al., 2000*).

El agua también es considerado como un plastificante en películas hidrófilas, resultando productos con un alto brillo (*Kuutti et al., 1998, Coupland et al., 2000*).

Shimazu, Malí, Grossmann (2007) produjeron películas por dispersión usando almidón de yuca y diferentes concentraciones de glicerol o sorbitol y se encontró que el glicerol y el sorbitol mostraron efecto antiplastificante cuando se utilizan a bajas concentraciones (<15 g/100 g de almidón) y bajo valores de actividad de agua (<0,58). El efecto antiplastificante puede ser demostrado por una disminución de la hidrofilia y la flexibilidad de las películas en estas condiciones. A concentraciones más altas de plastificante y mayor actividad de agua, los plastificantes empleados ejercen el efecto esperado de plastificación. Comparando glicerol y sorbitol, puede observarse que el plastificante glicerol ejerce mayor eficacia, haciendo la película más hidrofílico (al aumentar su capacidad de interacción con agua) y más flexible.

2.5. Determinación de propiedades de la película biodegradable doblemente modificada

2.5.1 Espesor de las películas

El grosor, que se define como la distancia perpendicular entre dos superficies principales del material, es un parámetro importante para las películas de plástico. Conociendo el espesor es posible obtener información sobre la resistencia mecánica y propiedades de vapor de agua del material.

Pudiendo garantizar la homogeneidad de una película (*Oliveira et al., 1996*). Es un parámetro que influye en las propiedades de las películas (*Cuq et al., 1996*), por lo tanto el control de la uniformidad de espesor de película es importante para estos materiales a la repetibilidad de las mediciones de las propiedades y la validez de la comparación entre las propiedades de películas. Las variaciones en el espesor de un material puede afectar sus propiedades mecánicas y de barrera, comprometer el rendimiento del embalaje (*Sarantopoulos, 2002*).

Según *Cuq et al. (1996)* la variación del espesor (inicial) de la solución de la película no es la posible participación de los arreglos moleculares durante el proceso de secado. Y *Crank, (1975) citado Henry, Cereda, Sarmiento, 2008* señaló que el espesor de la película no debe influir en la permeabilidad al vapor de agua.

Para el análisis de espesor, se recomienda que las medidas se realicen sin irregularidades, por lo menos 6 mm del borde. Especialmente en el caso de biopelículas tienden a intercambiar humedad con el medio ambiente, las muestras primero debe ser colocado en un ambiente con humedad y temperatura controladas. La medición de las superficies debe limpiarse con aceite anticorrosivo, tal como éter de petróleo y antes del análisis, el micrómetro siempre debe ser cero. El espesor se expresa más en mm (*Sarantopoulos, 2002*).

Sobral (2000), estudio la influencia del espesor de las biopelículas a base de proteínas miofibrilares (carne de res y la tilapia del Nilo) en sus propiedades funcionales. Las biopelículas se prepararon a partir de una solución película con 1 g de solución proteínas/100g, 45g de glicerina/100g proteína y el pH 2,7. Y encontró que la fuerza de perforación, la permeabilidad al vapor de agua, la diferencia en el color y la opacidad de ambos aumentó linealmente con el espesor de la película de los cuerpos de la pieza de ensayo. La deformación en la perforación fue poco dependiente del espesor y mostro una gran variación en ambas películas.

2.5.2 Propiedad de barrera

2.5.2.1. Permeabilidad de Vapor de Agua (PVA)

Otra propiedad de barrera importante en las películas plastificadas es la permeabilidad al vapor de agua (PVA). Su importancia radica en que las películas crean una barrera al paso de moléculas de vapor de agua, lo cual ayuda a reducir considerablemente la pérdida de peso en frutos y vegetales (*El Gaouth et al., 1991; Mehyar y Han, 2004*).

Para la determinación de la propiedad de PVA, es importante establecer las condiciones de humedad relativa y de temperatura que se emplean para dicha determinación, ya que estos materiales son de naturaleza hidrofílica, y por consiguiente cuando se aumenta la actividad de agua, se produce un hinchamiento de la matriz polimérica, lo cual lleva a un incremento en la difusión de las moléculas de agua, y como consecuencia una disminución en esta propiedad de barrera.

Las películas de almidón presentan buenas propiedades de permeabilidad a los gases (CO_2 y O_2); sin embargo, la propiedad de permeabilidad al vapor de agua es alta, esto se debe al carácter hidrofílico que tienen estas películas, para lo cual se recurre a estrategias tecnológicas, como son las modificaciones químicas, que disminuyen el carácter hidrofílico, aumentando su hidrofobicidad; esto se logra, modificando los grupos funcionales de la unidad de anhidroglucosa de la molécula de almidón, que se encuentran en las posiciones de los carbonos 2, 3 y 6, los cuales son susceptibles de sufrir modificaciones.

Otra de las estrategias consiste en utilizar un agente lipídico, el cual, por su estructura molecular, actúa favorablemente en la disminución del carácter hidrofílico final de la película. De acuerdo con *Baldwin (1991)*, a este tipo de películas se les clasifica con el nombre de películas compuestas, ya que presentan materiales de diversa naturaleza.

Mali et al. (2002), estudiaron la permeabilidad al vapor de agua en diferentes concentraciones de almidón con glicerol, almacenándolos durante 90 días, encontrando que las películas con plastificante (glicerol), presentaron una mayor permeabilidad al agua que las películas sin

plastificante, y que el tiempo de almacenamiento no presentó un papel importante en los valores de permeabilidad.

También reportaron que a un incrementando la concentración del glicerol, no mejoraba el sistema como barrera al vapor de agua, por el contrario, la permeabilidad aumentaba conforme se aumentaba la concentración de glicerol.

Ellos explican, que estos resultados podrían estar relacionados con la estructura modificada en la red de almidón por el plastificante y el carácter hidrofílico del glicerol, el cual favorece la absorción de moléculas de agua.

En el estudio realizado por *García et al. (2000a)*, en donde se adicionó un lípido para mejorar las propiedades de barrera en películas comestibles y coberturas de almidón, reportaron que con la concentración de 2 g L^{-1} de lípido en la mezcla, obtenían los valores más bajos de permeabilidad al vapor de agua, y que a concentraciones más altas de lípidos incrementaba la permeabilidad.

En las mezclas que realizaron, encontraron que las que tenían sorbitol como plastificante presentaron los valores más bajos en PVA que las que contenían glicerol, y que las coberturas sin plastificantes presentaron valores significativamente altos en la permeabilidad debido a las fisuras y poros observados en las películas y coberturas. En las formulaciones que contenían sorbitol y lípido, ellos encontraron que fueron las más efectivas en la protección como barrera al vapor de agua.

Wilhelm et al. (2003), elaboraron películas de almidón reforzadas con un mineral de calcio (Ca^{+2}) y plastificante (glicerol), donde reportaron que la absorción de agua en la película era muy alta. Este comportamiento lo atribuyeron, a que las moléculas de agua pueden difundirse fácilmente por puentes de hidrógeno, con los grupos OH^- de las unidades glucosídicos. En la mezcla mineral de calcio/almidón encontraron cambios muy importantes en la absorción de agua comparándola con la del almidón puro, ya que las películas realizadas a base de almidón tardaron 24 h en hidratarse, mientras que para la mezcla mineral de calcio/almidón fueron 36 h.

2.5.3 Propiedad óptica

Entre las propiedades ópticas de las biopelículas para el uso en los envases, se destaca el color y la transparencia (opacidad). El color puede ser considerado un parámetro importante en la caracterización de las biopelículas, ya que está relacionado con la materia prima utilizada para fabricar los productos (*Vicentini, 2003*).

Para una buena presentación visual del producto, es deseable que los envases de plástico tengan alto brillo y gran transparencia. Por otro lado, a menudo para proteger contra la incidencia de la luz que se necesita (transparencia bajo o cero), como en el envasado de productos susceptibles a reacciones de degradación catalizada por la luz (*Oliveira et al., 1996*).

Un objeto se dice transparente cuando la luz incidente a través del mismo con la reflexión o absorción mínima. Desde el contrario, es decir, un objeto opaco absorbe y / o refleja cualquier luz que incide sobre ella, sin que exista una transmisión de la luz (*Ferreira, 1981*).

2.5.3.1. Opacidad

Opacidad es la característica de importancia primordial, si la película se utiliza como revestimientos para alimentos o como un embalaje de alimentos (*Gontard et al., 1992*).

Según *Oliveira (2007)*, para la preparación de las biopelículas que están destinados a ser utilizados como embalaje, una mayor transparencia es deseable para mantener las características originales del producto, como el color, por ejemplo. En otras aplicaciones, tales como la bolsa de leche, un aumento de la opacidad es favorable para asegurar la conservación del producto. Las películas deben tener opacidad y coloración atractiva, y no debe cambiar de color con el tiempo de almacenamiento, para no perjudicar la aceptación del producto envasado.

La transparencia o la opacidad del polímero es un resultado de la estructura química similar a la masa molecular de material (*Davaco, 2006*). El grado de transparencia de la película en función de la estructura del

polímero utilizado (si es más amorfa, es más transparente y si es más cristalino es más opaco) y de su espesor (*Crippa, 2006*).

Sobral et al. (2004), estudiaron las propiedades físicas de las películas que consisten en proteínas miofibrilares y musculares sarcoplásmico de tilapia del Nilo, debido a la concentración de proteína y el plastificante en la solución de la película. Tanto la diferencia de color, la opacidad de la película disminuye al aumentar la concentración de glicerol, probablemente debido al efecto de dilución causado por el glicerol (*Paschoalick et al., 2003*), que es un producto incoloro y transparente.

2.5.4 Propiedades Mecánicas

Una propiedad deseada de un material para embalaje de alimentos depende de la aplicación. Generalmente, un embalaje de alimentos puede ser un material deformable para proporcionar integridad estructural o mejorar la estructura del alimento, o una película deformable para otras aplicaciones (*Gontard et al., 1992*).

Películas y revestimientos utilizados como envases de alimentos deben ser resistentes a la abrasión al modo que puedan reforzar la estructura del alimento y para facilitar su manipulación, y también debe ser flexible para que puedan adaptarse a posibles deformaciones sin romperse (*Vicentini, 2003*). Según *Ward, Hadley (1998)*, el conocimiento de las propiedades mecánicas de materiales poliméricos es de fundamental importancia ya que estos dependen de muchas aplicaciones industriales. Las propiedades mecánicas son las que determinan la respuesta de estos materiales a influencias externas mecánicas. Están asociados con la capacidad de desarrollar deformaciones reversibles e irreversibles y exhiben resistencia a la rotura o fractura. Aún de acuerdo con los autores, las propiedades mecánicas son el resultado de la composición de la estructura de la matriz y los niveles moleculares.

Las propiedades mecánicas de las películas depende de las interacciones entre los componentes, es decir, la formación de enlaces moleculares fuertes o muchos entre las cadenas (*Callegarin, 1997*).

Las características mecánicas deben ser suficientes para mantener la integridad a través de las prácticas de producción y manipulación, ya que cualquier daño a la película, como perforación y rasgos, que destruye las propiedades de barrera y de protección. Los datos de medición de las propiedades mecánicas de las películas es esencial para el dimensionamiento y diseño de los procesos de envasado y con el fin de conseguir las características deseables de la aplicación específica (*Mauer; Smith; Labuza, 2000*).

Para las películas, el factor más importante es proporcionar una alta resistencia a la tracción, mientras que el valor del alargamiento depende de la aplicación de la película. Es esencial que la película mantenga su integridad y propiedades de barrera bajo la tensión aplicada normal durante su transporte y manipulación. Una película con propiedades de barrera puede ser ineficiente en su caso las propiedades mecánicas no permiten mantener la integridad de la película durante la manipulación, embalaje y transporte. Las biopelículas deben ser resistentes a la rotura ya la abrasión, por lo que los alimentos no pierden su protección por la manipulación o el almacenamiento (*Davaco, 2006*).

Según *Baker (2003)*, una propiedad importante de las películas poliméricas es su respuesta a la aplicación de una fuerza, indicado por dos tipos principales de conducta: elástica y plástica. Los materiales elásticos volverán a su forma original puesto que la fuerza se retira. Plásticos no recuperan su forma. En los plásticos, el flujo es similar a un líquido altamente viscoso. Las películas de polímero más sintéticos muestran una combinación de comportamiento elástico y plástico, con un comportamiento plástico cuando el límite elástico, se excede.

2.5.4.1. Tracción

La prueba más utilizada para medirla resistencia mecánica es el ensayo de tracción, que se puede derivar de tres propiedades: resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y módulo de elasticidad (*Vicentini, 2003*).

Las propiedades de tracción del material expresan la resistencia al estiramiento e incluso la rotura, bajo tensión, módulo de elasticidad se

considera una indicación de la rigidez de la película. Cuanto mayor sea el módulo más rígido será el material (Oliveira et al., 1996). Las propiedades de tracción expresado en resistencia del material a la deformación por alargamiento cuando se somete a tracción. En la Fig. 06 se observando la curva característica de tensión de tracción en comparación con la deformación de películas flexibles, inicialmente el material ofrece una mayor resistencia a la aplicación de la tracción, lo que conduce a su alargamiento. En algún punto, el aumento de la resistencia es menor para el mismo aumento de la deformación hasta el límite de elasticidad, de la que es posible estirarla película sin que este responda a un aumento de deformación hasta un punto de flujo. Además de estiramiento, el material resiste hasta que ocurra su rotura (Sarantopoulos, 2002).

Los diferentes materiales presentan diferentes patrones de tracción. Por ejemplo, una película de polisacárido tiene alta resistencia a la tracción y poco alargamiento, mientras que las películas de proteínas exhiben resistencia a la tracción moderada y alta elongación. Estas diferencias pueden ser debido a la estructura molecular diferente. La estructura de la cadena de polímero polisacárido es lineal, mientras que las proteínas tienen una estructura compleja debido a las interacciones dentro y entre grupos de radicales moleculares (Chen, 1995).

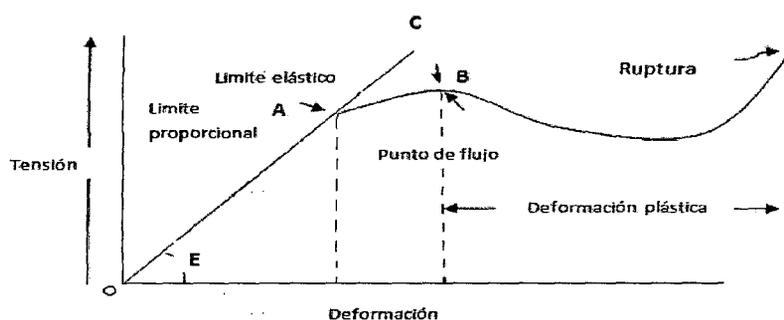


Figura 6. Curva características de la relación de resistencia a la tracción con respecto a la deformación

Fuente: Fuente Miltz, (1992)

La resistencia a la tracción (tensión a la tracción), como su nombre indica, es la máxima resistencia ofrecida por el material bajo tensión. Resistencia a la

tracción es la relación entre la fuerza medida por la inicial área de sección transversal de la muestra. Es comúnmente expresado en MPa, N/m² o kgf/cm².

El factor de ruptura, es la relación entre la fuerza máxima de tracción por unidad de anchura inicial de la muestra. Es un parámetro alternativo para la caracterización a la resistencia a la tracción de las películas cuya sección transversal no es homogénea, como en las películas con gran desviación de espesor. También se expresa en MPa, N/m² o kgf/cm² (*Sarantopoulos, 2002*).

El porcentaje de alargamiento (deformación en la tracción) es la relación entre el alargamiento de la muestra de ensayo y su longitud inicial y se puede determinar por el estado de ruptura (*Sarantopoulos, 2002*).

El módulo de elasticidad es la relación entre la tensión y la deformación dentro del límite elástico, en el que la deformación es completamente reversible y proporcional a la tensión (*Mano, Mendes, 1999*).

Arvanitoyannis et al. (1996), estudiaron las propiedades físicas de las películas comestibles mezclando el caseinato de sodio con diferentes fuentes de almidón (maíz y trigo) plastificadas con agua, glicerol o azúcares. Los resultados mostraron que un incremento en el contenido de agua/glicerol causó una considerable disminución en el módulo elástico y la tensión máxima de las películas.

2.5.5 Propiedad de Microestructura

Una de las formas de relacionar el desempeño de las propiedades de barrera (como son la permeabilidad al vapor de agua) con las propiedades mecánicas, consiste en observar la microestructura que presentan ciertos tipos de películas ya que la forma y disposición espacial que adoptan las cadenas poliméricas repercute directamente en las propiedades mencionadas.

La microscopía óptica nos permite visualizar los gránulos de almidón tienen diferentes tamaños y formas dependiendo de la fuente biológica de donde provengan. La forma puede ser circular, elíptica, ovalada, lenticular o poligonal (*Jane et al., 1994*). La forma y el tamaño de los diferentes gránulos del almidón pueden afectar el comportamiento físico-químico, reológico, textural y morfológico de nuevos productos. Este es un interrogante se ha

presentado en varias investigaciones (*Lindeboom et al., 2004*). Los gránulos de almidón pueden sufrir una depolimerización interna entre la amilosa y la amilopectina al aplicar suficiente calor. Un proceso que depolimeriza el almidón en condiciones de altas temperaturas, presiones y velocidad del tornillo es la extrusión (*Wiedman y Strobel, 1991*).

2.6. Antecedentes de Investigaciones Afines

Olivera (2009), Estudiaron la obtención de filmes biodegradables a partir de la mezcla del almidón de yuca y extracto proteico de soja, determinaron el efecto combinado del almidón y la proteína en la formación de los films en condiciones variables de plastificantes y pH. Los filmes fueron producidos según la técnica de dispersión, a partir de soluciones filmogénica (SF) A 2.5% (p/p) de sólidos totales de almidón de yuca, extracto de proteína de soja (13,18, 20, 30, 40 y 46, 82 %), glicerol (13,18, 20, 30, 40 y 46,82%), y el pH variable de (1,9, 4, 7, 10 y 12,0). La solución filogénica (SF) se secó a 30°C durante 24 h, y las películas resultantes fueron almacenadas en la humedad relativa controlada a 52,9% durante seis días para la caracterización. Los análisis se realizaron en espesor de la película, solubilidad en agua, permeabilidad al vapor de agua (PVA), propiedades ópticas, y las propiedades mecánicas.

Los autores concluyeron en que las películas producidas a partir de soluciones más concentradas de glicerol han llevado aun aumento del grosor, la tensión de fractura en la perforación y prueba de tracción, y reducción de la turbidez y módulo de elasticidad. Además altas concentraciones de extracto de soja promueve la reducción de la permeabilidad al vapor de agua y el módulo de elasticidad, así como el aumento de la solubilidad en agua, en cuanto a la elevación del pH de la solución filmogénica aumenta la fuerza en la prueba de perforación y de la deformación el ensayo de tracción.

Entre las variables independientes, el glicerol ejerció un efecto mayor sobre las propiedades físicas de las películas de almidón de yuca y del extracto de soja.

Ruano (2009). Estudio la Caracterización Físico - Química de los filmes biodegradables de fariña de yuca y proteína de soya por extrusión, en este trabajo se utilizó harina de yuca mezclada con diferentes proporciones de

proteína de soja y glicerol para producir películas biodegradables por extrusión termoplástica. Las variables analizadas fueron: porcentaje de proteína de soja, contenido de humedad y el porcentaje de glicerol en una metodología de diseño estadístico aplicado a la superficie de respuesta para obtener modelos matemáticos predictivos. Las variables de respuesta fueron la permeabilidad al vapor de agua (PVA), la presión de salida del extrusor (MPa) Caudal (kg/h), espesor de la película (mm), la fuerza en la perforación (N), deformación en la perforación (%), módulo de elasticidad, tensión de tracción (N), la deformación en la tracción (%), ISA (%), IAA (g de gel/g), de color (L, a, b) la viscosidad máxima a frío (Cp). Las materias primas se caracterizan por su composición química.

Según los experimentos realizados y los resultados mostrados, se concluyó que existe la posibilidad para la producción de películas biodegradables, utilizando harina de yuca, proteína de soja y glicerol a través del proceso de extrusión.

Desde el punto de vista funcional se puede atribuir a la utilización de harina de yuca integral en la preparación de las películas se recomienda debido a su alta producción en el país de Brasil y características tecnológicas que se presentan en la caracterización desarrollado en este trabajo, tales como el contenido de hidratos de carbono y menor porcentaje de otros componentes tales como proteína, grasa y fibra en comparación con la harina de soja o de otro tipo.

Sin embargo, la adición de harina de proteína de soja aislada y glicerol en las películas era esencial para obtener la calidad tecnológica durante los ensayos mecánicos, la mejora de resistencia a la perforación y la tensión, así como una mejor permeabilidad al vapor de agua (PVA), aumentando sus características en todas las pruebas evaluadas. Por lo tanto el uso de harina de yuca es totalmente factible para producir películas con adición de proteína de soja y glicerol.

Zamudio (2008). Estudio la caracterización estructural de películas elaboradas de almidón de plátano y con quitosano, se aisló almidón de plátano nativo macho se modificó por medio de oxidación con NaOCl a 0.5, 1.0 y 1.5 % v/v y posteriormente se acetiló utilizando anhídrido acético. Los

almidones se caracterizaron química, física y térmicamente mediante la cuantificación de grupos carbonilos, carboxilos, acetilos, análisis químico proximal, la determinación de color y evaluación de los parámetros térmicos. Se realizó un análisis de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier el cual detectó la presencia de grupos funcionales carbonilos, carboxilos y acetilos, corroborando la efectividad de los tratamientos químicos.

Los autores concluyen en que se obtuvieron películas con un mayor factor de luminosidad cuando el nivel de oxidación aumenta sin que la modificación por acetilación y la adición de quitosano modificaran esta característica física.

El nivel de oxidación aumenta el esfuerzo de tensión a la fractura de las películas, no se observó ningún efecto en esta propiedad cuando se realizó la modificación dual (oxidación-acetilación), pero se observó un aumento significativo con la incorporación de quitosano en las películas doblemente modificadas.

La doble modificación no afectó la propiedad del porcentaje de elongación en las películas, y esta propiedad aumentó cuando se agregó quitosano en las películas.

Cuando aumentó el tiempo de almacenamiento en las películas, el porcentaje de elongación disminuyó, mientras que la tensión a la fractura y el módulo de elasticidad aumentaron.

La propiedad de permeabilidad al vapor de agua disminuyó significativamente cuando se realizó la modificación por acetilación y la adición de quitosano.

Mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido, se observó una sola transición de fase (fusión) en las películas doblemente modificadas y adicionadas con quitosano.

Y finalmente se observaron interacciones entre los grupos amino del quitosano y los grupos hidroxilos libres de las moléculas de almidón utilizando la técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.

Soárez (2002). Estudio el Desarrollo de biopelículas de almidón de yuca, en dos alternativas, la modificación de almidón mediante acetilación y la obtención de películas de almidón por el proceso de gelatinización con la adición de plastificantes. En la reacción de acetilación, el almidón reacciona en medio ácido con ácido acético y anhídrido acético en exceso, transformándose en un éster al acetato de almidón. Las películas se obtuvieron mediante la solubilización de acetato de almidón con acetona, cloroformo y THF, seguido por el método de dispersión o casting en placas de vidrio y evaporando el disolvente. Las películas resultantes eran transparentes, pero frágil, lo que indica la necesidad de aditivos plastificantes. También fueron realizados pruebas de impregnación de acetato de Almidón en papel, en el que se observó un aumento de la resistencia a la tracción en muestras impregnadas. Las películas se obtuvieron por gelatinización de la mezcla de almidón-agua-plastificante en una placa de teflón, se calienta gradualmente hasta una temperatura de 80°C.

Los autores concluyeron que a través de los experimentos, se observó que el acetato de almidón es fácil de obtener y no requiere muchos recursos para sintetizan. Las películas obtenidas por la técnica de dispersión ("casting") eran transparentes y muy frágiles.

Se observó la influencia de la temperatura de reacción en el grado de sustitución del acetato de almidón en los experimentos llevados a cabo donde se encontró que hay un mayor grado de sustitución con el aumento de la temperatura. A partir de estos resultados se concluyó que la temperatura de síntesis del acetato de almidón debe estar en el rango de 60-90 ° C con el fin de obtener un producto con buenas propiedades de resistencia a la humedad y la degradabilidad. En este intervalo de temperaturas el grado de sustitución obtenido se encuentra en el rango de 1,22 a 1,56.

La impregnación de papel mostró una alternativa interesante para el uso de acetato de almidón. En ensayos de tracción realizados, hubo un aumento del 50% en las propiedades de tracción de las muestras impregnadas con acetato de almidón.

III. MATERIALES Y METODOS

3.1. MATERIALES

3.1.1. Materia prima

Se emplearon yuca blanca (*Manihot esculenta Crantz*), en estado fisiológico maduro con aspecto de color marrón (cascara) y blanca (pulpa), las cuales se adquirieron en la localidad La Pastora, provincia de Tambopata y es comercializado en la Feria de Productores de la ciudad de Puerto Maldonado.

Se utilizó proteína de soya, con un grado de pureza de 80%.

3.1.2. Materiales

- 02 Papeles Whatman # 4
- 01 Tamiz de 0.15mm
- 04 Fiolas de 200ml
- 06 Vasos precipitados de pírex 500 ml. y 2L.
- 02 Baguetas
- 01 Termómetro (0 – 100°C)
- 80 Placas Petri descartables (marca: AGB-Argentina 90x15 mm)
- 30 Placas Petri de vidrio (marca: Pírex 60x15mm)
- 01 Mortero (marca: Haldenwanger, modelo: 5C-6c –Alemania)
- 01 Tijera
- 01 Rallador
- 01 Tabla de picar
- 01 Cuchillo
- 04 Baldes de depósito 20L.
- 07 Tubos de centrifuga de 50 ml
- 02 Matraz Erlenmeyer de 250ml
- 23 Envases de plástico con tapa hueca d=1.1cm
- 01 Cinta de embalaje
- 20 Portaobjetos
- 20 Cubreobjetos
- 04 Campana de Desección

3.1.3. Reactivos

- 500 ml Glicerol
- 50 ml HCl 2M
- 10 ml regulador de Acetato de Sodio 0.4 M
- 20 µL suspensión de amiloglucosidasa
- 50 ml NaOH 3%, 0.45N, 0.5N, 1N y 2N.
- 400 ml Hipoclorito de Sodio al 1.5 p/v
- 10 ml H₂SO₄ 1N
- 100 ml HCl 0.1N, 0.5 N, 0.2N
- 50 ml Hidroxilamina
- 50 ml Anhídrido Acético 0.1M
- 5 ml fenolftaleína
- 1 kg. Silica gel
- 1 Kg. Nitrato de Magnesio
- 4 L. Agua Destilada
- 300ml Solución saturada de NaBr al 57%

3.1.4. Equipos y Maquinas

- 01 pHmetro (marca: Gehaka, modelo: PG 2000- Brasil).
- 01 Incubadora (marca: Memmert, modelo: INB500-Brasil, T° 5-70°C precisión ± 0.5 °C).
- 02 Agitadores magnético (marca: Cimarec, modelo: S131125-Brasil, Rango de agitación: 50 a 1200 rpm).
- 01 Centrifuga (marca: JP-Selecta, modelo: Cemcom II-Perú).
- 01 Molino mecánico manual (marca: Corona, modelo: UJ-3329- Peru).
- 02 Planchas de calentamiento (marca: Thermo Fisher Scientific - USA, T°=30-550°C).
- 01 Balanza semianalítica (marca: Mettler Toledo, modelo: MT-SICS – Peru precisión ±0.001).
- 01 Microscópio con cámara incorporada (marca: Motic, modelo: DMWB1-223ASC-Japón).

- 01 Microscópio óptico con cámara incorporada (marca: Leica modelo: DM-500-Suiza).
- 01 Micrómetro digital (marca: Beta, modelo: 1658DG/25-Peru, precisión ± 0.001).
- 01 Estufa (marca: Thomos, modelo: ODHG-905A-Brasil, T°:0-200°C.precisión $\pm 1^\circ\text{C}$).
- 01 Espectrofotómetro (marca: HACH, modelo: DR5000-03-USA).
- 01 Equipo de tracción de materiales (marca: Mark-1D-Peru).

3.2. METODOLOGIA

3.2.1. Obtencion del Almidón Nativo (AN)

El almidón de Yuca Nativa (AN) se realizó siguiendo el procedimiento de *Montoya (2007)*, que consiste en lo siguiente: acondicionamiento (pesado, pelado y lavado) de la yuca para luego rallarla de manera que se liberó el almidón; en un recipiente con agua, se lavó la ralladura de yuca que forma una lechada de almidón en el agua, se dejó reposando 5 horas, luego se separó en un colador (filtrado) las fibras y proteínas que las raíces contienen. La lechada de almidón pasó a otro recipiente con malla para retener impurezas y el almidón en el agua se separó por sedimentación, en los cuales los gránulos de diversos tamaños sedimentaron en el fondo. En este proceso se generan subproductos como el afrecho y el almidón. Seguidamente el almidón se sometió a un secado en la estufa a 45°C por 24 horas, se procedió a moler quedando un fino polvillo que luego se envasó (Almidón Nativo de Yuca).

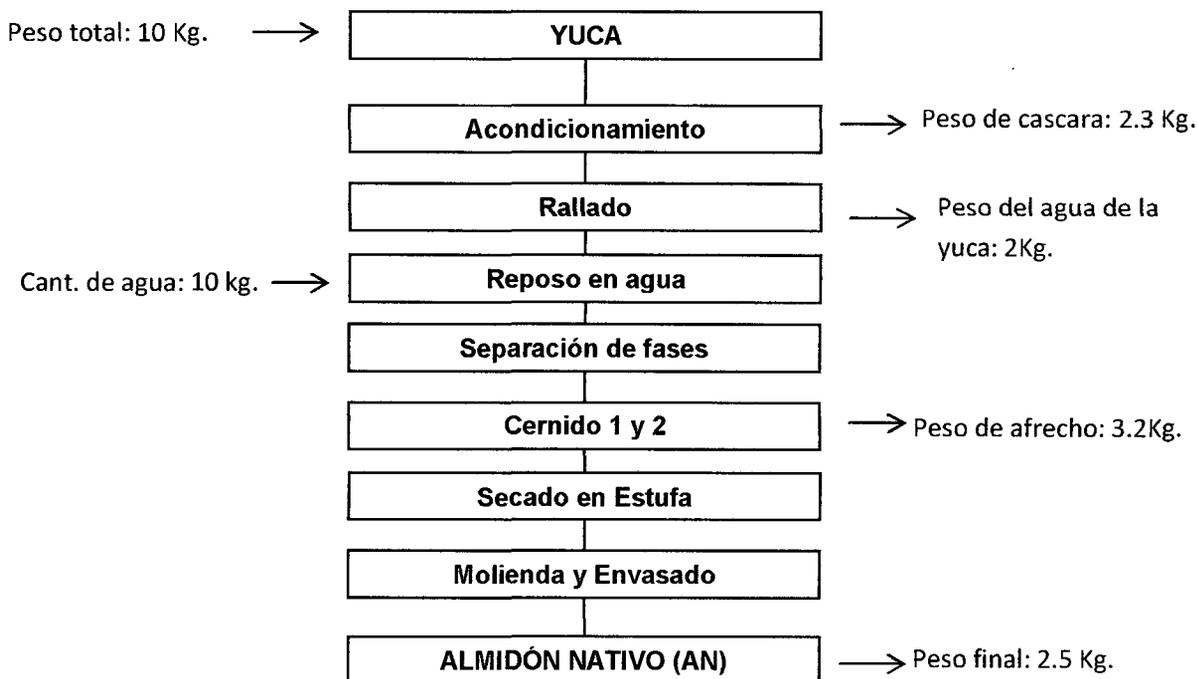


Figura 7. Flujograma para la obtención de Almidón Nativo (AN)

Fuente: Elaboración propia, (2013).

3.2.2. Caracterización química de la yuca y almidones

La caracterización química consistió principalmente en la determinación del contenido de humedad, cenizas, lípidos, y proteínas contenidas en la yuca, almidón nativo de yuca y los almidones modificados. Esto se realizó empleando la norma propuesta por la AOAC y la NTP. Se realizaron 3 repeticiones

- **Humedad.** Por la norma NTP 206.011
- **Cenizas.** Por la norma AOAC 935.39B.
- **Lípidos.** Por la norma NTP 206.017.
- **Proteínas.** Por la norma AOAC 935.39C.
- **Fibra:** Por la norma FAO 14/7.
- **Determinación del contenido de Almidón Total (AT):**

A la yuca fresca, almidón nativo y a los almidones modificados se les determinó el contenido de almidón total (AT) por la técnica presentada por *Goñiet al., (1997)*. La cual consistió en lo siguiente: se pesaron 50 mg de muestra (en base seca) en tubos de centrifuga de 50 mL de

capacidad. Se añadieron 3 ml de agua destilada y 3 ml de KOH 4 M, se mezclaron y se agitaron vigorosamente a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se adicionaron aproximadamente 5.5 ml de HCl 2 M y 3 ml de regulador de acetato sódico 0.4 M, se ajustaron a pH 4.75. Se añadieron 60 μ L de suspensión de amiloglucosidasa. Se mezclaron e incubaron a 60 °C durante 45 min en un baño de agua con agitación constante. Se centrifugaron a 3000 x g por 15 min y se recolectó el sobrenadante en un matraz aforado de 50 ml. Al precipitado se le adicionó 10 ml de agua destilada con el propósito de lavarlo, se centrifugó nuevamente a 3000 g por 15 min, se recolectó el sobrenadante y se aforó. Se tomaron 50 μ L del aforado para determinar la cantidad de glucosa liberada por digestión enzimática, mediante el método de glucosa oxidasa/peroxidasa. Se leyeron las absorbancias a 510 nm en un espectrofotómetro DR – 5000. Los resultados se obtuvieron en mg de glucosa por mL. Para determinar el porcentaje de almidón total (AT) se aplicó la siguiente fórmula:

$$\%AT = \frac{(\mu\text{L de glucosa} \times 50 \times 100 \times 0.9)}{100\text{mg de muestra}} \quad (1)$$

El análisis se realizó por triplicado.

3.2.3. Modificación del Almidón por Oxidación con hipoclorito de sodio

El almidón nativo de yuca se sometió a un proceso de oxidación con hipoclorito de sodio (NaOCl) a concentración de cloro activo a 1.5 % p/v utilizando el procedimiento reportado por *Wang y Wang (2003)*.

Se pesó 200 g de almidón (en base seca) en un vaso de 2L, y se agregó 371g de agua destilada para tener un peso final de 571 g. Esta dispersión se mantuvo a una temperatura de 35 °C y se ajustó a un pH de 9.5 con NaOH 2N. Se adicionó lentamente 100 ml de hipoclorito de sodio a una concentración de cloro activo de 1.5% p/v en 30 min, en los cuales se mantuvo el pH a 9.5 con H₂SO₄ 1 N. Después de la adición del hipoclorito de sodio se sostuvo el pH a 9.5 con la adición de NaOH 1 N durante los siguientes 50 min. La mezcla se ajustó a un pH 7 con H₂SO₄ 1 N, se filtró por succión con un filtro Buchner (con un papel Whatman # 4), se lavó con agua

destilada y después se secó en una estufa a 40 °C por 48 h. Cuando se seca el almidón, este se molió en un molino mecánico y se tamizó en malla No. 100 (0.15 mm) para homogenizar el tamaño de partícula y se almacenó para su posterior análisis.

3.2.3.1. Determinación de grupos carbonilo

Los grupos carbonilo (C=O) se determinaron por el método de titulación de *Smith (1967)*. Se pesaron 4 g del almidón nativo y de los oxidados por separado, se suspendieron en 100 ml de agua destilada en un vaso de precipitado de 500 ml. La suspensión se gelatinizó en un baño de agua hirviendo por 20 minutos y después se enfrió a 40 °C. El pH se ajustó a 3.2 con HCl 0.1 N y se adicionaron 15 ml de clorhidrato de hidroxilamina (NH₂OH), para posteriormente dejarlos en un baño de agua a 40 °C con agitación lenta durante 4 horas. El exceso de hidroxilamina se tituló a pH 3.2 con HCl 0.1 N. Los ensayos se realizaron por triplicado.

La hidroxilamina, se preparó disolviendo 25 g del reactivo en 100 ml de NaOH 0.5 N y aforaron a 500 ml con agua destilada. El contenido de grupos carbonilo se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{ Carbonilos} = \frac{[(\text{Blanco} - \text{Muestra}) \text{ mL} \times N \text{ del ácido} \times 0.028 \times 100]}{\text{Peso de la muestra (base seca)} \text{ g.}} \quad (2)$$

3.2.3.2. Determinación de grupo carboxilo

El contenido de grupos carboxilo (COOH) de los almidones oxidados de yuca se determinó con base al procedimiento modificado por *Chattopadhyay et al. (1997)*. Se pesaron 2 g de muestra de almidón oxidado (1.5 % de cloro activo) y se mezclaron con 25 ml de HCl 0.1 N con agitación magnética ocasional durante 30 min. La dispersión de almidón se filtró al vacío y se lavó con 400 ml de agua destilada, utilizando un embudo Büchner y filtros Watman del No. 4. La pasta de almidón se transfirió cuidadosamente a un matraz Erlenmeyer de 500 ml conteniendo 300 ml de agua destilada; posteriormente, se gelatinizó en agua hirviendo durante 15 min con agitación constante. En seguida, se adicionaron 150 ml de agua destilada a temperatura ambiente y se dejó estabilizar a una temperatura

de 34 a 39 °C para finalmente realizar una titulación a pH 8.3 con NaOH 0.01 N. El mismo procedimiento se aplicó al almidón nativo utilizado como blanco.

Para cuantificar el porcentaje de grupos carboxilo, primeramente se determinaron los miliequivalentes de acidez con la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{Miliequivalente de acidez}}{100 \text{ g de almidon}} = \frac{[(\text{Muestra} - \text{Blanco})\text{mL} \times N \text{ NaOH} \times 100]}{\text{Peso} - \text{muestra (base seca)}\text{g.}} \quad (3)$$

$$\% \text{ Carboxilos} = \frac{[\text{Miliequivalentes de acidez}]}{100 \text{ g de almidon}} \times 0.045 \quad (4)$$

3.2.4. Modificación del Almidón por Acetilación

Se utiliza la técnica propuesta por *Wurzburg (1986)*, para la cual se pesó 162g de almidón y se adiciona 220 ml de agua destilada a temperatura ambiente, se mezcló uniformemente mediante agitación magnética constante durante toda la modificación. Se ajustó el pH a 8 con solución de NaOH al 3% y se adiciono 0.1 moles de anhídrido acético gota a gota y simultáneamente se añadió NaOH al 3 % para mantener el pH entre 8.0 y 8.4.

Al finalizar la adición del anhídrido acético, el pH se ajustó a 4.5 con HCl 0.5N. La solución se centrifuga durante 15 min a 1500 rpm, y se decanta el sobrenadante, se resuspende en agua destilada, se centrifuga y se repite el procedimiento dos veces más. El almidón obtenido se seca en la estufa a 45°C durante 24 h. Se molió y tamizó en malla 100.

3.2.4.1. Determinación del grado de sustitución

Se utilizó la técnica propuesta por *Wurzburg (1986)*. El grado de sustitución (GS) es el número promedio de grupos hidroxilos reemplazados por unidad de glucosa y se calculó como se indica a continuación:

$$\text{Grado de sustitucion (GS)} = \frac{162 \times \% \text{ Acetil}}{4300 - (42 \times \% \text{ Acetil})} \quad (5)$$

Donde:

162 = Peso molecular de la unidad de anhidro glucosa

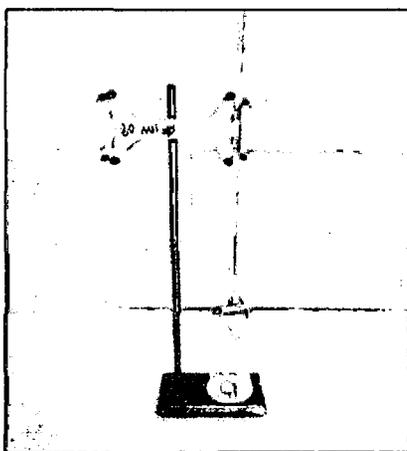
4300 = 100 x peso molecular del grupo acetil

42 = Peso molecular del grupo acetil - 1

3.2.4.2. Determinación del porcentaje del grupo acetilo

Se utilizó la técnica propuesta por *Wurzburg (1986)*. La cual consistió en lo siguiente: se pesaron 5 g de almidón (base seca) y se transfirieron a un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Se adicionaron 50 ml de agua destilada, unas gotas de fenolftaleína y se neutralizó con NaOH 0.1 N hasta que se mantuvo permanente un color ligeramente rosado.

Se adicionaron 25 ml de NaOH 0.45 N y se agitó vigorosamente la suspensión con un agitador magnético durante 30 min. Transcurrido el tiempo, la muestra saponificada se valoró con HCl 0.2 N usando fenolftaleína como indicador. Se valoró al mismo tiempo un blanco usando el almidón nativo.



Fotografía 1. Valoración con HCl 0.2N

Fuente: Elaboración propia, (2013).

El porcentaje de grupos acetilos representa el porcentaje en peso de grupos acetil en el almidón en base seca y se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{ Acetil} = \frac{(\text{mL blanco}) - (\text{mL de muestra}) \times N \text{ del HCl} \times 0.043 \times 100}{\text{Muestra (base seca)} \text{g.}} \quad (6)$$

Donde:

0.043 = miliequivalente del grupo acetil

3.2.5. Diseño Experimental

Se utilizó el programa Desing Expert 8.0.7.1 Trial para el diseño experimental de la investigación:

- **Diseño de clases:** Superficie de Respuesta
- **Nombre del diseño:** Diseño compuesto central: 2⁴
- **Diseño típico:** Ortogonal

Base de Diseño

- **Número de factores experimentales:** 4
- **Número de bloques:** 1
- **Número de respuestas:** 8
- **Número de pistas:** 27, incluyendo 3 puntos centrales por bloque
- **Aleatorio:** Sí.

Tabla 3. Intervalos y unidades de las variables independientes

Factor	Min	Max	Unidades	Continuo
Almidón	1.18	5.82	g/100 g	Si
Agua	88.36	97.64	g/100 g	Si
Glicerol	0.67	2.53	g/100 g	Si
Proteína	0.09	0.71	g/100 g	Si

Fuente: Elaboración propia, (2013).

Tabla 4. Unidades de las variables dependientes

Respuestas	Unidades
Humedad	%
Solubilidad	%
Espesor	mm
PVA	$\text{g.mm/ h.m}^{-2}.\text{kPa}$
Opacidad	%
Tensión	MPa
Modulo de elasticidad	MPa
Deformación	%

Fuente: Elaboración propia, (2013).

Tabla 5: Diseño Experimental para la elaboración de películas con Almidón de Yuca doblemente modificado

Nro. muestra	Niveles Codificados de las variables				Niveles Reales de las variables			
	Almidón	Agua	Glicerol	Proteína	Almidón (g)	Agua (g)	Glicerol (g)	Proteína (g)
1	1	1	-1	1	5	96	1	0.6
2	0	0	0	0	3.5	93	1.6	0.4
3	-1	-1	1	-1	2	90	2.2	0.2
4	1	1	1	-1	5	96	2.2	0.2
5	1	1	1	1	5	96	2.2	0.6
6	0	1.5467	0	0	3.5	97.6401	1.6	0.4
7	-1	1	1	-1	2	96	2.2	0.2
8	-1	1	-1	-1	2	96	1	0.2
9	-1	1	-1	1	2	96	1	0.6
10	1	-1	-1	-1	5	90	1	0.2
11	0	0	-1.5467	0	3.5	93	0.6720	0.4
12	-1	-1	-1	1	2	90	1	0.6
13	1	1	-1	-1	5	96	1	0.2
14	0	0	0	-1.5467	3.5	93	1.6	0.0907
15	-1	-1	1	1	2	90	2.2	0.6
16	-1	1	1	1	2	96	2.2	0.6
17	1	-1	1	-1	5	90	2.2	0.2
18	1.5467	0	0	0	5.8201	93	1.6	0.4
19	-1	-1	-1	-1	2	90	1	0.2
20	0	0	1.5467	0	3.5	93	2.5280	0.4
21	0	0	0	1.5467	3.5	93	1.6	0.7093
22	0	0	0	0	3.5	93	1.6	0.4
23	0	-1.5467	0	0	3.5	88.3599	1.6	0.4
24	0	0	0	0	3.5	93	1.6	0.4
25	1	-1	1	1	5	90	2.2	0.6
26	-1.5467	0	0	0	1.1799	93	1.6	0.4
27	1	-1	-1	1	5	90	1	0.6

* Aleatorizados previamente a la experimentación con el programa Desing Expert 8.0.7.1 Trial

Fuente: *Elaboración propia, (2013).*

3.2.6. Obtención de la películas biodegradables

Las películas se prepararon según la técnica casting, que consiste en la deshidratación de una Solución Filmogénica (SF) aplicada en un soporte (Gontard et al., 1992).

La mezcla de todos los insumos sólidos son adicionados a fase líquida de una sola vez produciéndose la solución filmogénica con muchos grumos debido a la no solubilización adecuada, particularmente por la fracción proteica. Obstandose mejor por la solubilización de la proteína de soya previamente en un volumen de agua, luego se añade el almidón y el plastificante glicerol, se somete a calentamiento a 90°C por 10 min en constante agitación y se coloca en placas petri de polipropileno (d= 35 mm) para el secado en la estufa a 40°C por 24 horas, obteniendo la película biodegradable de almidón de yuca doblemente modificado. Según la técnica de dispersión, Después se coloca en cámaras herméticas con humedad relativa controlada a 53 % con nitrato de magnesio.



Fotografía 2. Muestras en la estufa a 40°C

Fuente: Elaboración propia, (2013).

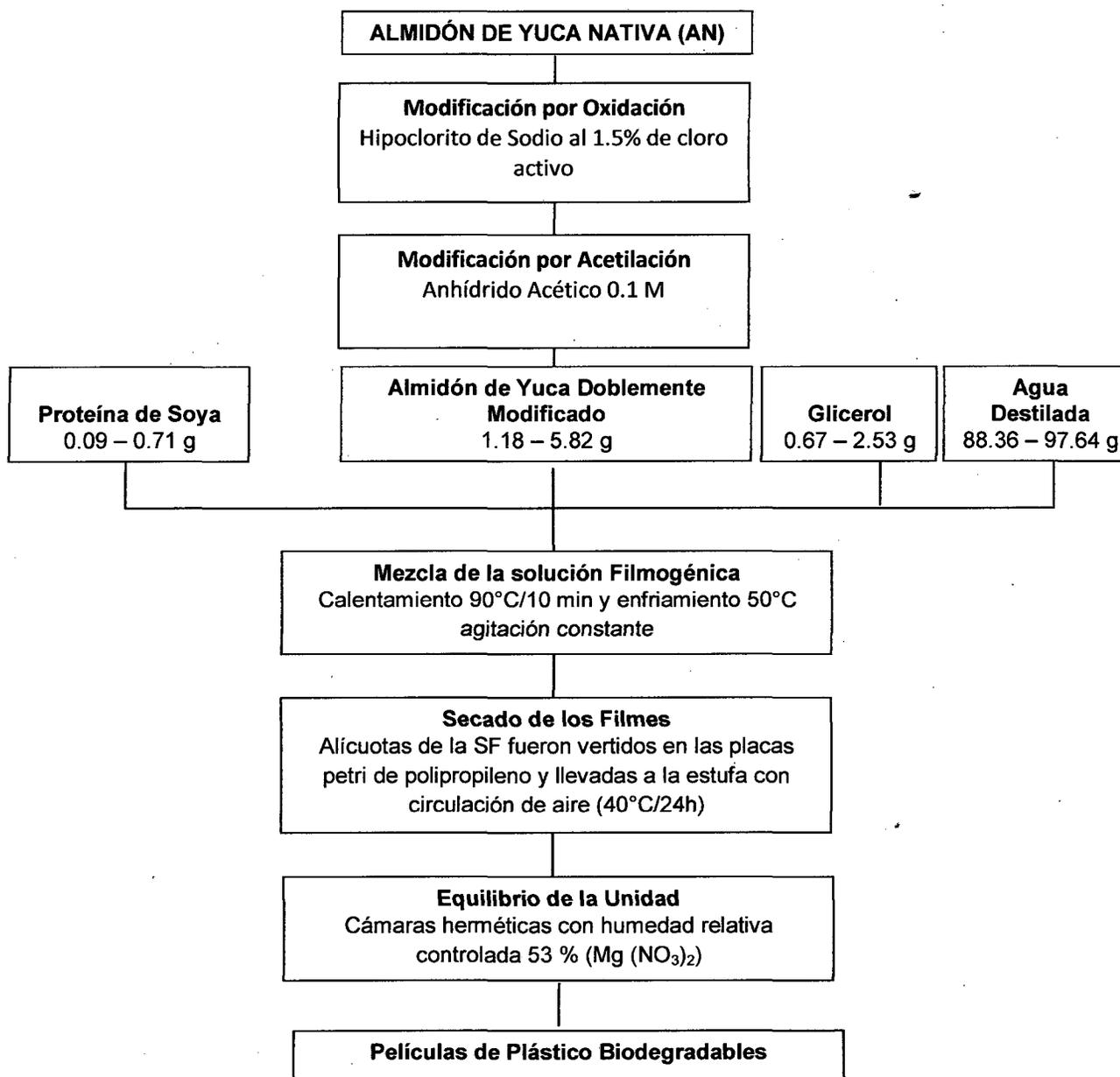


Figura 8. Flujograma de Obtención de películas biodegradables de almidón de yuca (*Manihot esculenta Cranz*) doblemente modificada.

Fuente: Elaboración propia, (2013).

3.2.6.1. Determinación de la humedad en las películas

El contenido de humedad de las películas se determinó midiendo la pérdida en peso de las películas, para esto, se pesaron 0.5 g de las películas las cuales se secaron en una estufa a 110 °C durante 2 h. Las muestras se analizaron por triplicado. El contenido de humedad (%) se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{Peso inicial de la muestra}}{\text{Peso seco de la muestra}} - 1 \times 100 \quad (7)$$



Fotografía 3. Muestras después del secado con estufa a 110°C

Fuente: Elaboración propia, (2013)

3.2.6.2. Determinación de porcentaje de solubilidad de las películas

El porcentaje de solubilidad de las películas se determinó de acuerdo a la metodología propuesta por *García et al., (2004)*, la cual consistió en cortar piezas de cada película con las dimensiones de 2x3 cm y se almacenaron en un desecador a una humedad relativa cercana al 0 % (provista por sílica gel) durante 7 días. Después de este tiempo, las muestras se pesaron y cada una se colocó en un vaso de precipitados de 100 ml y se les agregaron 80 ml de agua destilada. Las muestras se mantuvieron en agitación constante por 1h a temperatura ambiente (25°C). Transcurrido el tiempo de agitación, las piezas de películas se secaron en una estufa a 60°C durante 2h. El porcentaje de materia soluble (% solubilidad) se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{ Solubilidad} = \frac{\text{Peso inicial seco} - \text{Peso final seco}}{\text{Peso inicial seco}} \times 100 \quad (8)$$

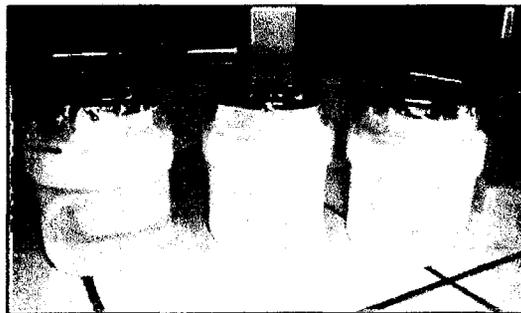
Las muestras se analizaron por triplicado.

3.2.6.3. Determinación del Espesor

El espesor de las películas fue determinado con la ayuda de un micrometro digital readout LCD 1/100e., con sensibilidad ± 0.001 mm, en cinco puntos aleatorios, conforme a la metodología descrita por *Cao; Fu; He (2007)*. La media de tres películas es considerada como respuesta.

3.2.6.4. Determinación de Permeabilidad de vapor de agua (PVA)

La permeabilidad al vapor de agua se determinó gravimétricamente a 25°C, según el método de E96-80, descrito en la norma ASTM (American Society for Testing and Materiales), con modificaciones por parte de *Gontard (1991 citado Vicentini2003)*. Las películas se cortaran en forma circular y se aplicara a la permeación de plástico adaptado células, que contiene agua destilada a una humedad relativa del 100%.



Fotografía 4. Células de permeación de plástico

Fuente: Elaboración propia, (2013)



Fotografía 5. Desecadores con las células de permeación de plástico

Fuente: Elaboración propia, (2013)

Las células se colocaron en desecadores que contienen sílica gel y el conjunto se almacenó a 25°C. El peso de la célula y la película fue monitoreada en intervalos de 24 horas durante 9 días a través de un modelo de balance de semi-analítico TECNALB-TEC-330. El flujo de permeabilidad al vapor de agua (F_{VA}) se calculó:

$$F_{va} = \frac{g}{t.A} \quad (9)$$

Donde:

A= es el área de la permeación

g = es la ganancia de peso total en tiempo total en horas

g/t= se calcula por regresión lineal entre los puntos de ganancia de peso y el tiempo en el estado estacionario.

Posteriormente, la permeabilidad al vapor de agua (PVA) se calculó de la siguiente manera:

$$PVA = \left(\frac{g}{t.A} \right) \cdot \left(\frac{X}{\Delta P} \right) \quad (10)$$

Donde:

X = es el espesor medio de las películas

ΔP = es la diferencia de presión de vapor del medio ambiente que contiene gel de sílice (0kPa, 25°C) y agua pura (3,167 kPa a 25°C).

3.2.6.5. Determinación de Opacidad

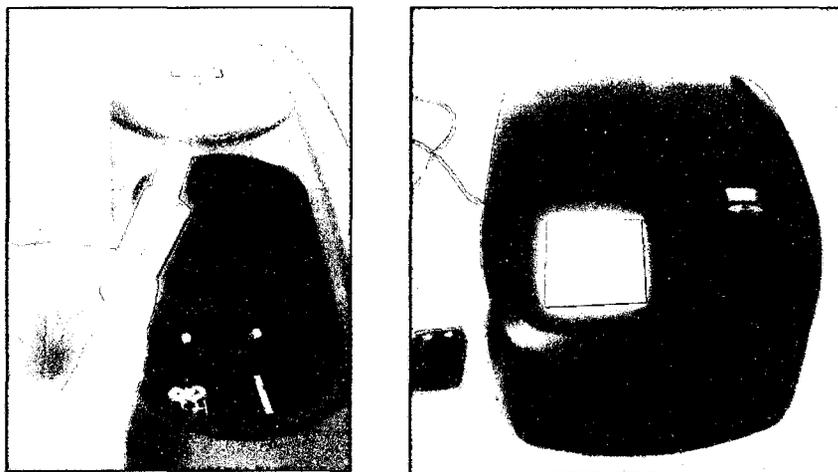
La opacidad aparente se determinó según (Cho y Rhee, 2004; Shiku, Hamaguchi, Benjakul, Vlisessanguan, y Tanaka, 2004). Con la ayuda de un espectrofotómetro modelo DR 5000. Las películas se cortaron en rectángulos y se adhirió a la pared interior de la cubeta del espectrofotómetro, el aire fue utilizado como referencia. Bajo estas condiciones, la banda de barrido de la longitud de onda de la luz visible fue a 500 nm para cada película, y la opacidad de la película se calculó:

$$Opacidad = A_{500} \frac{500}{T} \quad (11)$$

Donde:

A_{500} = Absorbancia a 500 nm

T = espesor de la película (mm)



(a)

(b)

Fotografía 6. (a) Colocación de la muestra en la pared interior de la cubeta (b) Medición de la absorción en el Espectrofotómetro DR 500

Fuente: Elaboración propia, (2013).

Este análisis se realizó por triplicado.

3.2.6.6. Determinación de Tracción

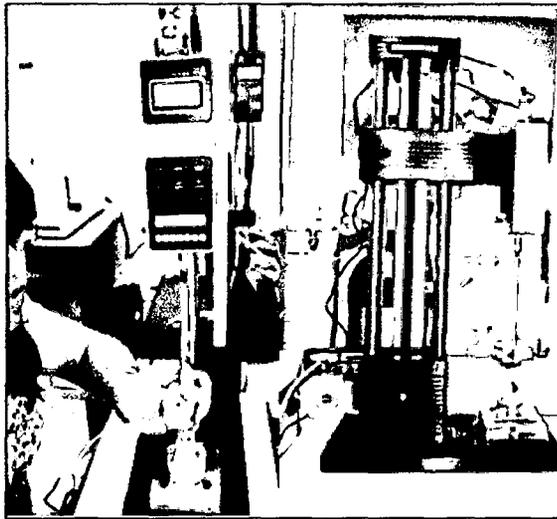
Las pruebas mecánicas consistieron en ensayos de tensión para la determinación de la tensión a la fractura, el porcentaje de la deformación y el módulo de elasticidad.

Para determinar la resistencia de las películas a la tensión, las pruebas mecánicas se realizaron de acuerdo con el estándar ASTM-828-95a en un equipo de tracción de materiales MARK-1D con software Mesur lite.

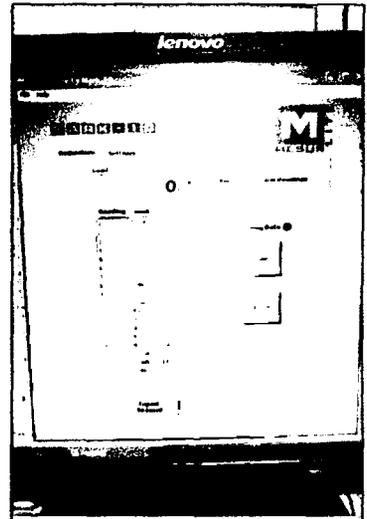
Para la prueba de tensión, las muestras de películas se cortaron en rectángulos con las medidas de 4cm de largo por 0.7cm de ancho. Los rectángulos de películas se mantuvieron por al menos 2 días en desecadores los cuales contuvieron una solución salina saturada de NaBr (57 % HR).

Se determinó el espesor de cada uno de los rectángulos. El promedio de estas determinaciones se utilizó para calcular el área de sección transversal sobre la cual se ejerció la fuerza de tensión.

Se procedió a colocarlas entre las mordazas de sujeción del equipo en un rectángulo representativo de la película. La separación entre las pinzas fue de 3cm. Se colocó 0.5cm del rectángulo de película en cada una de las pinzas de sujeción. Se utilizó una velocidad de deformación de 0.9mm s^{-1} .



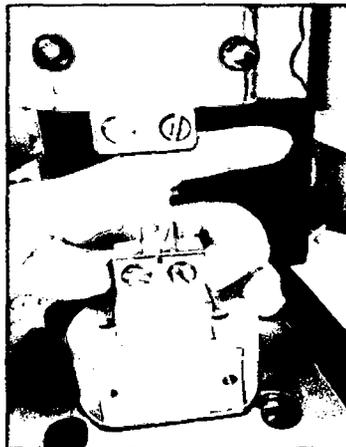
(a)



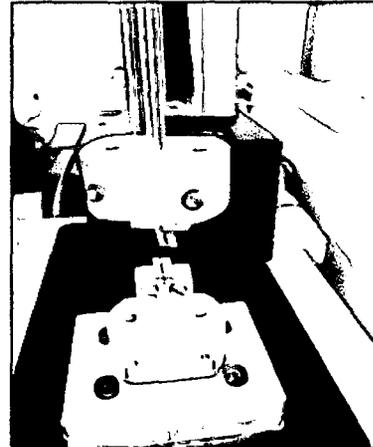
(b)

**Fotografía 7. (a) Equipo de tracción de materiales MARK-1D y
(b) Software Measure Lite**

*Fuente: Elaboración propia en Laboratorio de Biopolímeros y
Nanomateriales PUCP, (2013).*



(a)



(b)

**Fotografía 8. (a) Muestra colocada en las mordazas y (b)
Muestra fracturada sometida a la tracción**

*Fuente: Elaboración propia en Laboratorio de Biopolímeros y
Nanomateriales PUCP, (2013).*

El esfuerzo de tensión se calculó por la división de la fuerza máxima sobre la película durante la fractura entre el área de sección transversal (espesor por el ancho).

El porcentaje de la de elongación a la fractura se calculó por la medición de la extensión máxima de la película entre la separación final e inicial de las pinzas.

Y el módulo de elasticidad se calculó de la pendiente que se formó durante el comportamiento lineal de la curva de esfuerzo-deformación.

3.2.6.7. Determinación de la microestructura de las películas

Las películas biodegradables se observaron en el microscopio óptico con cámara incorporada (Leica DM-500) con lentes objetivos de un aumento máximo de 100X y mínimo de 10X. Se observaron en 20X y 10x para lo cual se preparó las muestras mediante el siguiente procedimiento:

Las películas fueron cortadas de 1cm^2 y teñidas con azul de metileno lo que permitió una mejor visualización, luego se colocó en la muestra unas gotas de aceite de balsa de Canadá para conservarla, se insertó en el portaobjetos, se colocó unas gotas de aceite de inmersión para restringir el movimiento de la muestra, inmediatamente se colocó el cubreobjetos y se dejó secar para observar en el microscopio.

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Obtención del Almidón Nativo (AN)

Se obtuvo 2.5 Kg de almidón color blanco de 10 Kg. de yuca fresca como señala la Tabla 6, el cual presentó un rendimiento de 25% y tiene una relación de 5:1, este mismo fue extraído por métodos tradicionales siendo similar al reportado por *Aristizábal y Sánchez (2007)*, donde el rendimiento del proceso de extracción varía entre 17-25 %, lo que corresponde a una relación de peso de raíces frescas:almidón de 4-6:1, dependiendo de la eficiencia de los equipos utilizados.

Tabla 6. Entradas y salidas de la obtención de almidón nativo (AN)

Entradas Peso (Kg)		Salidas Peso (Kg)				Rend. (%)
Yuca	Agua	Cascara	Agua Total	Afrecho	Almidón	
10	10	2.3	12	3.2	2.5	25

Fuente: Elaboración propia, (2013).

Según *CIAT (1995)*, presentó que el porcentaje de extracción de almidón depende del rallado. Si éste no deshace bien el tejido de la raíz para separar los gránulos de almidón de las fibras, el rendimiento del proceso de extracción es bajo y se pierde mucho almidón en el afrecho desechado. El rallado no puede ser demasiado fino porque los gránulos muy pequeños de almidón sufrirían daño físico y, más tarde, deterioro enzimático. En estas condiciones, la sedimentación sería más lenta (el gránulo fino pierde densidad) y se formaría mayor cantidad de mancha.

En el presente trabajo de investigación se observó que efectivamente en el rallado y afrecho incide sobre el porcentaje de extracción de almidón de la raíz de la yuca.

4.2. Modificación del almidón por oxidación con hipoclorito de sodio y Acetilación

Se observó que en la solución del almidón oxidado, se obtuvo una pasta clara, fluida y adhesiva que no forma un gel rígido y aunque se enfríe mantiene aún su naturaleza, tal como señala *Rutenberg y Solarek (1984)*.

La muestra de almidón oxidado con 1.5% de cloro activo presentó un contenido de grupos carbonilo de 0.029% similar a la investigación de *Zamudio (2008)*, detectaron la presencia de grupos carbonilo en almidones oxidados de plátano macho (*Musa paradisiaca* L.) al 1.5 % cloro activo un contenido de 0.025% de carbonilos.

En la Tabla 7. se aprecia la simbología para los resultados de los análisis siguiente:

Tabla 7. Simbología utilizada para la representación de la yuca, muestras de almidones

Muestra	Grasa
Raiz de Yuca	YC
Almidón Nativo	AN
Almidón oxidado	AO
Almidón oxidado y acetilado	AOA

Fuente: Elaboración propia, (2012).

Tabla 8. Contenido de grupos carbonilos, carboxilos, acetilos y Grado de sustitución en los almidones modificados

Muestra	Carbonilos (%)	Carboxilos (%)	Acetilos (%)	GS (%)
AO	0.0290±0.002	0.0833±0.006	Nd	Nd
AOA	Nd	Nd	1.1333±0.115	0.0432±0.004

Nd= No se detecto

GS= Grado de Sustitución

Fuente: Elaboración propia - Laboratorio de Análisis Químico UNSAAC, (2012).

El contenido de carboxilos en la muestra de Almidón oxidado fue de 0.08% indicando una mayor presencia de grupos funcionales que los reportados por *Zamudio (2008)*, en la cual reporta un valor de 0.046%. El contenido de grupos

carboxilo es comparable a lo reportado por *Sánchez-Rivera et. al, (2005)*, quienes obtuvieron valores de 0.013, 0.040 y 0.050 % para almidón oxidado de plátano macho (*Musa paradisiaca* L.) con 0.5, 1.0 y 1.5 % de cloro activo. Se ha visto que el nivel de oxidación alcanzado depende del tipo de almidón como reportado *Kuakpetoon y Wang, (2001)*.

Según *Wang y Wang (2003)*, en general, cuando la concentración de cloro activo es mayor se incrementa también la presencia de grupos carboxilos, y este incremento fue más pronunciado que el aumento en el contenido de grupos carbonilo esto se debió a que el proceso de oxidación se realizó en un medio alcalino (pH = 9.5) favoreciendo la producción de grupos carboxilo.

Por lo cual se obtuvo las características deseadas en la modificación de las películas formadas a partir de almidón oxidado, tales como: fuertes, rígidas y resistentes, en comparación con las películas débiles y poco resistentes de los almidón es modificados en medio ácido o dextrinas como lo reportó *Rutenberg y Solarek (1984)*.

El contenido de grupos acetilo en la presente investigación fue de 1.13% para la modificación del almidón en la acetilación. En plátano macho (*Musa paradisiaca* L.) reportó *Zamudio (2008)*, un valor de 0.9% de acetilos para almidón acetilado y oxidado. Para solo almidones acetilados estos valores están dentro del porcentaje por *Guerra-Della Valle (2005)*, quien presentó un contenido de grupos acetilo de 1.15%, y por *Bello-Pérez y col. (2000)*, quienes reportaron un contenido de 1.1%, también comparables con los resultados publicados por *Betancur-Ancona et. al, (1997)*.

En los almidones doblemente modificados (oxidados y posteriormente acetilados) se determinó el GS de 0.043%, estos resultados son similares a los reportados por *Bello-Pérez et. al (2002)*, los cuales reportaron un GS de 0.04 para almidón acetilado de plátano macho, y con los resultados obtenidos por *Betancur-Ancona et. al, (1997)*, quienes determinaron un GS de 0.057 a 0.091% para almidones de *Canavalia ensiformis* acetilados con diversos tratamientos donde se varió el pH, el tiempo de reacción y se utilizó anhídrido acético para la reacción de acetilación.

Se puede analizar que los valores obtenidos en la oxidación y acetilación del almidón son similares y algunos con ligera diferencia a los reportados por

diferentes autores, ya que dependerá del tipo de almidón, la concentración de cloro activo para la oxidación y la técnica de acetilación que se utilice.

Según *Graaf et al. (1998)*, los almidones con bajo grado de acetilación, con GS de 0.01 a 0.2, mantuvieron un interés comercial, toda vez que se usaron en la formación de películas y en conferir adhesividad, estabilidad y textura a ciertos alimentos. Por lo que se corroboró en este estudio la formación de películas biodegradables con estas características.

4.3. Composición química de la yuca (YC), almidón nativo (AN), almidón oxidado (AO) y almidón oxidado y acetilizado (AOA)

La raíz de la yuca presentó un contenido de humedad de 61.06% y se encuentra en el intervalo reportado por *Aristizábal y Sánchez (2007)* en la cual reporta que la humedad de la yuca se encuentra entre 55 y 80% respectivamente. De igual forma los contenidos de grasa, proteína, ceniza, humedad, fibra, carbohidratos totales y almidón total son similares a los reportados por *Ospina y Ceballos (2002)*.

Tabla 9. Resultados del análisis químico proximal de la yuca y almidones modificados

Muestra	Grasa	Proteína	Ceniza	Humedad	Fibra	CT	AT
YC	0.38 ±0.04	1.20 ±0.03	1.73 ±0.05	61.06 ±0.20	1.12 ±0.12	35.62	86.01 ±0.97
AN	1.22 ±0.03	1.02 ±0.12	0.16 ±0.01	12.77 ±0.06	0.008 ±0.61	84.82	93.93 ±0.90
AO	0.69 ±0.06	0.74 ±0.02	0.12 ±0.02	16.22±0.33	0.003 ±0.003	82.23	94.64 ±0.58
AOA	1.23 ±0.07	0.86 ±0.05	0.03 ±0.01	12.55 ±0.24	0.004 ±0.001	85.45	92.30 ±0.85

Media aritmética de 3 repeticiones ± desviación estandar, porcentaje en base seca

Medias dentro de cada columna no son significativamente diferentes (p> 0.05)

CT= Carbohidratos Totales

AT= Almidón Total

Fuente: *Elaboración propia - Laboratorio de Análisis Químico UNSAAC, (2012)*.

Se reportó una humedad del almidón nativo de yuca de 12.77% seguidamente luego se incrementó conforme se realizó la oxidación (concentración de cloro activo) utilizado para oxidar el almidón a una humedad de 16.22%, esto se relaciona con el carácter hidrofílico (afinidad al agua) de los almidones como es reportado por *Adebowale et. al, (2002)*. La humedad del almidón oxidado y acetilado es de 12.55% lo cual no tuvo efecto al cambio en el contenido de humedad que se encuentra en el rango estándar. Según *Aristizábal y Sánchez*

(2007), reportaron un contenido de humedad en el almidón de yuca entre 10 y 13%, por encima de este valor favorece a la formación de hongos y levaduras y a la vez la susceptibilidad a generar reacciones de fermentación las cuales aumentan la acidez titulable y disminuyen el pH del almidón.

Como se puede observar en general los porcentajes del contenido de grasa, proteína, ceniza, fibra y carbohidratos totales se redujeron al haberse sometido al proceso de oxidación por lo que influencio la acción del cloro al 1.5%, ya que actuo sobre estos compuestos haciendo que se produzca una degradación de las moléculas de menor peso molecular, las cuales posteriormente se eliminaron por los lavados realizados, como fue reportado por *Adebowale et. al, (2002)* y por *Parovuori et. al, (1995)*.

Los contenidos de la doble modificación de oxidación y acetilación no influyeron en los contenidos de grasa, proteína, humedad, carbohidratos totales y almidón total ya que se observó valores similares al almidón Nativo y estos se encuentran en los valores registrados por *Betancur (2001)*.

El contenido de cenizas en la muestra de almidón nativo fue de 0.16%, y este valor disminuyó a medida que se realizo la oxidación de 0.12%, hasta un valor de 0.03% para el almidón doblemente modificado, lo cual se debió a una degradación de estas moléculas y una posterior lixiviación debido a la alta concentración de cloro activo como reportaron *Adebowale et. al (2002)*.

El contenido de almidón total en el almidón nativo es de 93.93% cuando se realizó la oxidación aumentó a 94.64% por el carácter hidrofílico y en la doble modificación disminuyó a 92.30% siendo no significativo.

Se comprobó con los reportes de diferentes autores en sus investigaciones que cuando se realiza la oxidación del almidón este modifica sus contenidos en el análisis proximal después previo al enjuague según la metodología en la acetilación sus contenidos son similares al estado nativo.

Obtención de la películas biodegradables, determinación de las propiedades de barrera, ópticas, mecánicas y estructurales con el efecto de doble modificación y optimización de las variables

4.4.1. Películas biodegradables doblemente modificadas

Las películas obtenidas poseen aproximadamente un espesor de 0.13 mm y un diámetro de 7cm., similar al reportado por *Oliveira (2009)*, el espesor en las películas elaboradas de almidón de Yuca fueron de 0.116mm en los 20 ensayos de su investigación.

Las combinaciones fueron identificados del 1 al 27, conforme al delineamiento estadístico, siendo las variables independientes: el almidón de yuca (Z_1) la base de la solución del plástico, el agua (Z_2), el glicerol (Z_3) y la proteína (Z_4) en diferentes concentraciones.



Fotografía 9. Películas biodegradables en las placas petri después del secado en estufa

Fuente: Elaboración propia, (2013)



Fotografía 10. Desprendimiento de la película biodegradable

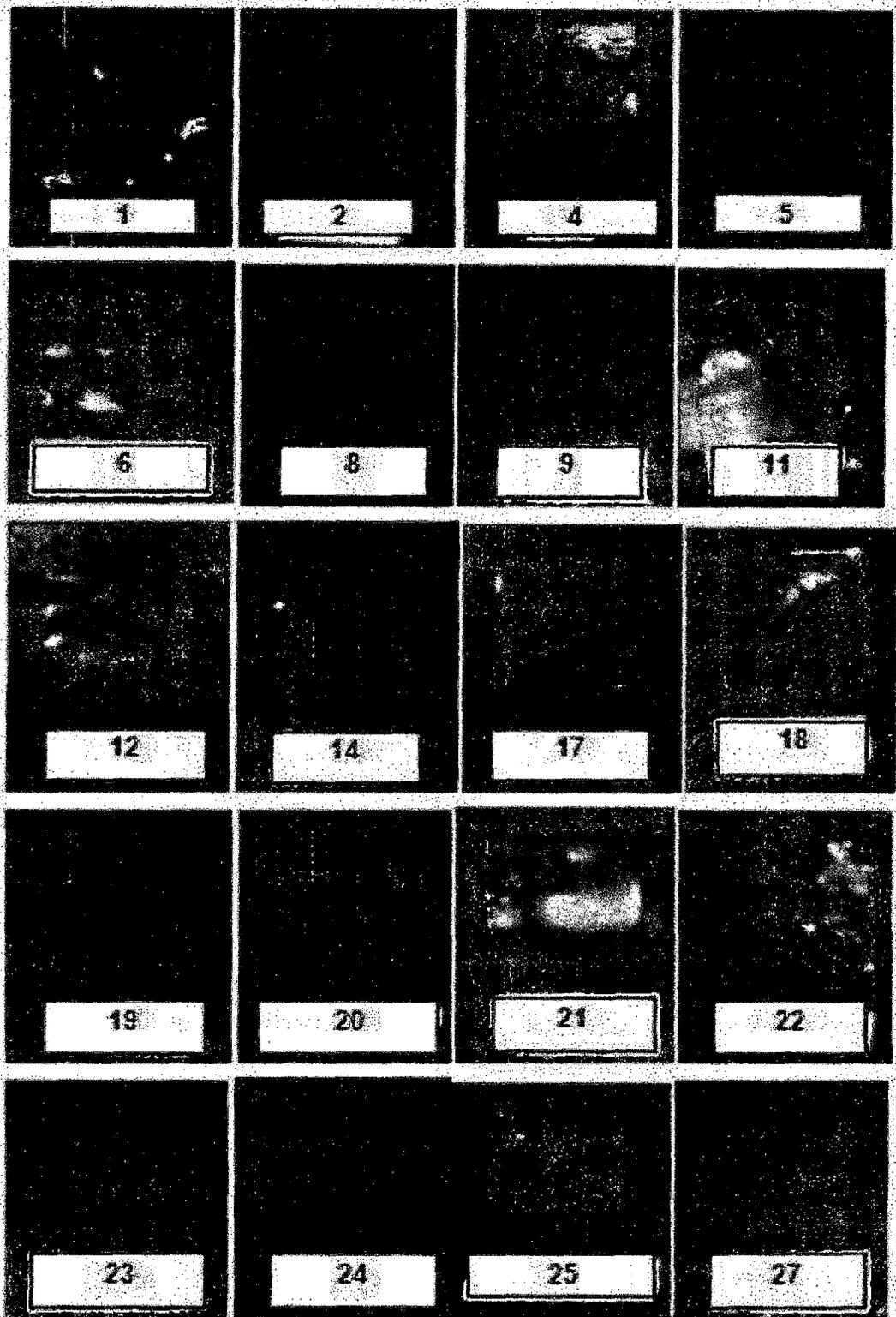
Fuente: Elaboración propia, (2013)

Se observa en la Fotografía 9 y 10 las películas de almidón de yuca doblemente modificado con buena apariencia, color blanco muy suave y transparente característico de la modificación por oxidación, comportamiento flexible, homogeneidad variable y de fácil desprendimiento de la placa petri después del secado. Según *Mali et al. (2002)*, las películas únicamente de almidón nativo con agua, presentan un comportamiento rígido pero quebradizo, es decir, tienen un alto esfuerzo de tensión a la fractura y un bajo valor de deformación; por esta razón, se recurre a la adición de los plastificantes como el glicerol.

La doble modificación proporcionó al almidón mejores propiedades y formación de películas biodegradables; tal como lo describe *Franchetti, Marconato (2006)*, los polímeros biodegradables sufren más fácilmente la acción de microorganismos, para contener sus funciones corporales en cadenas alifáticas: carbonilos, hidroxilos, ésteres, hidroxiácidos, más susceptibles a la acción enzimática, sin embargo, es importante recordar que esta acción depende de factores tales como tipo de los microorganismos, las condiciones del medio y las propiedades del polímero.

En la Fotografía 11, se encuentran 20 cortes representativos de las películas biodegradables de almidón de yuca doblemente modificados de un total de 27 muestras elaborados con almidón de yuca, agua, glicerol y proteína de soya por la técnica casting.

Con relación de la homogeneidad la mayoría de las muestras presentaron opacidad que puede ser un atributo positivo para la protección y conservación del producto ya que existen alimentos sensibles a la incidencia de la luz. Las muestras que fueron dificultosas para su retiro de las placas y las que tuvieron mas transparencia son las muestras 8, 9, 12 y 19 por tener menos contenido de almidón y mayor contenido de glicerol.



Fotografía 11: Imagen ilustrativa de las 20 películas elaborados en el siguiente trabajo.

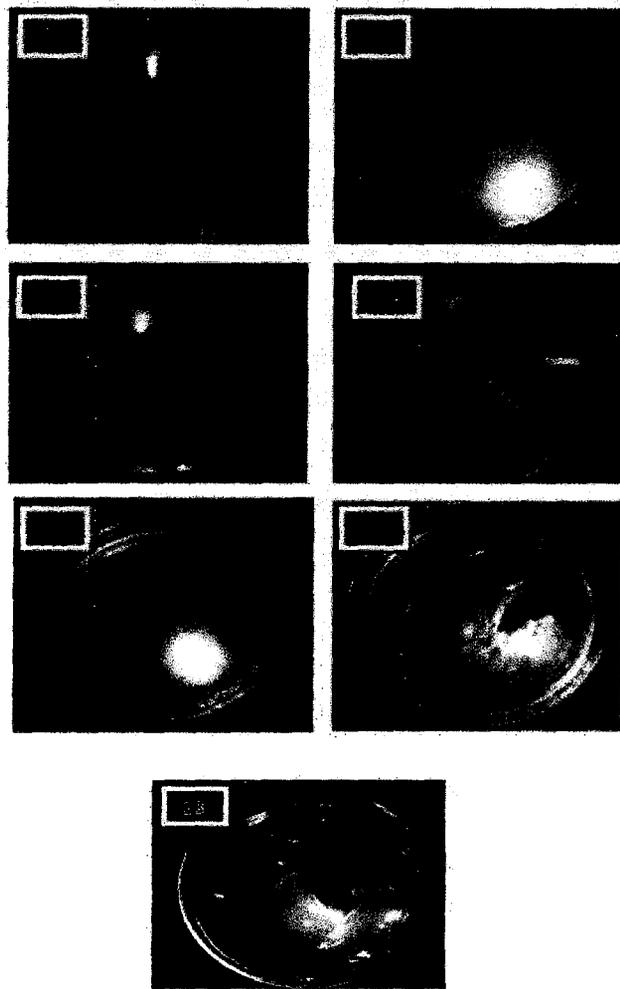
Fuente: Elaboración propia, (2013).

De acuerdo con *Protzman et al. (1967)*, citado por *Liu (2005)*, para la preparación de películas de almidón mediante la técnica de casting, es necesario primeramente disponer de una solución con la concentración adecuada de almidón, si la concentración es baja (<3 %), la solución difícilmente gelifica, lo cual ocasiona problemas en la formación de películas continuas con suficiente espesor. Cuando la concentración es alta (>30 %), la solución es muy viscosa y por lo tanto es difícil de vaciar y obtener uniformidad en el espesor final de la película.

Según *Gontard, Guilbert, Cuq (1993)*, los plastificantes evitan que la película tenga grietas durante la manipulación y el almacenamiento.

Por lo que en la presente investigación se obtuvo películas de 2% a 5% de almidón modificado mediante la técnica de casting, lo que indica la modificación de sus propiedades. Sin embargo las muestras: 3, 7, 15, 16 y 26 las películas no puede desprender de la placa petri debido al contenido de **almidón:glicerol**, donde el contenido de glicerol es igual o mayor que el almidón por el cual algunas películas se observan con una tonalidad transparente - brillante y otros de color amarillento por la presencia de mucha proteína con aspecto cremoso y pegajoso como se nota en la muestra 16 que difícilmente desprendió rompiéndose y volviéndose una masa. De diferente forma las muestras 10 y 13 el contenido de almidón fue mucho mayor al glicerol por lo que las películas tomaron un aspecto rígido, mas opaco y con presencia de burbujas en su estructura y terminó por quebrarse.

En la Fotografía 12, se aprecian 7 muestras (3, 7, 10, 13, 15, 16 y 26) que debido al contenido para su elaboración no se obtuvo una película de plástico.



Fotografía 12: Muestras que no fueron consideradas en la siguiente investigación

Fuente: Elaboración propia, (2013).

4.4.2. Humedad en las películas

Los resultados experimentales de la humedad de las películas de almidón doblemente modificado se encuentran en el Anexo 20.

Tal como se ha descrito en el ítem en la obtención de películas, se llevó a cabo el análisis del efecto de los contenidos de almidón doblemente modificado (z_1), porcentaje de agua (z_2), porcentaje de glicerol (z_3) y porcentaje de proteína de soya (z_4) en la humedad de la película biodegradable obtenida, cuyo modelo planteado fue:

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j z_j + \sum_{j=1}^k \sum_{u=1}^k b_{uj} z_u z_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} z_j^2 \quad (12)$$

Según el análisis de varianza (ANOVA) del modelo como se puede observar en la Tabla 10, a través de la prueba de Test–Fisher, representa significativamente a los datos experimentales para un valor de confiabilidad del 95 % ($\alpha=0.05$) y sólo hay una posibilidad de que un 0.10% de cambio cuando el valor de F sea tan grande que podría ocurrir debido al ruido.

Tabla 10. ANOVA de Superficie de Respuesta Modelo Cúbico reducido de Humedad en las películas

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	G.L	Media de cuadrados	F-valor	Valor-p Prob>F
Modelo	3447.55	15	229.84	45.67	0.0010
A-Almidón	902.80	1	902.80	179.38	0.0002
B-Agua	1.89	1	1.89	0.38	0.5729
C-Glicerol	1486.90	1	1486.90	295.43	< 0.0001
D-Proteína	157.57	1	157.57	31.31	0.0050
AB	12.44	1	12.44	2.47	0.1909
AC	44.47	1	44.47	8.84	0.0410
AD	34.89	1	34.89	6.93	0.0580
BC	6.96	1	6.96	1.38	0.3049
BD	0.45	1	0.45	0.090	0.7790
CD	103.73	1	103.73	20.61	0.0105
A^2	28.10	1	28.10	5.58	0.0774
B^2	6.92	1	6.92	1.38	0.3059
ABC	65.08	1	65.08	12.93	0.0228
ABD	225.04	1	225.04	44.71	0.0026
ACD	55.16	1	55.16	10.96	0.0296
Residual	20.13	4	5.03		
Falta de ajuste	6.62	2	3.31	0.49	0.6709
Error puro	13.51	2	6.75		
Correl. Total	3467.68	19			

Fuente: *Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).*

Los valores de "Prob> F" menos de 0,0500 indican los términos del modelo, son significativas al 5%, y los valores superiores a 0.1000 indican los términos de modelo no son significativos.

Entonces se concluye que con un 95% de certeza existen diferencias altamente significativas entre los efectos principales como son el almidón, glicerol y proteína, del mismo modo, los efectos secundarios que inciden significativamente son las interacciones del almidón y glicerol; glicerol y proteína; almidón, agua y glicerol; almidón, agua y proteína; y almidón, glicerol y proteína al cambiar del nivel inferior 6.01 % al nivel superior 60.54% de humedad en las

películas, rechazándose de esta forma la hipótesis nula bajo el mismo nivel de significación. Así mismo el coeficiente de variabilidad muestra un valor de 7.85%, hecho que nos demuestra que los datos analizados se encuentran dentro de una distribución normal.

El modelo matemático obtenido en términos de los factores actuales o naturales se indica en la Ec. (13).

$$\begin{aligned} \text{Humedad} = & -1187.59 + 521.58 z_1 + 3.09 z_2 + 764.89 z_3 + 2116.78 z_4 - 5.65 z_1 z_2 - 175.52 z_1 z_3 - 569.47 z_1 z_4 \\ & - 7.03 z_2 z_3 - 21.02 z_2 z_4 - 155.60 z_3 z_4 + 1.37 z_1^2 + 0.10 z_2^2 + 1.73 z_1 z_2 z_3 + 5.89 z_1 z_2 z_4 + 23.85 z_1 z_3 z_4 \end{aligned} \quad (13)$$

Por otro lado, el coeficiente de determinación fue de 0.9942 y R_{Adj}^2 de 0.9724, lo que nos indica un buen ajuste del modelo a los datos experimentales. Estas observaciones se corroboran por las gráficas de la variación del porcentaje de humedad.

En la Figura 9, se presenta la variación de la probabilidad normal comparado con la distribución residual, donde la diagonal es la distribución normal (línea recta) y los puntos son los residuales, observándose poca dispersión, lo que indica que los datos experimentales y los estimados por el modelo no se desvían sustancialmente, corroborado por la desviación estándar de 2.24 y una media de 28.56%.

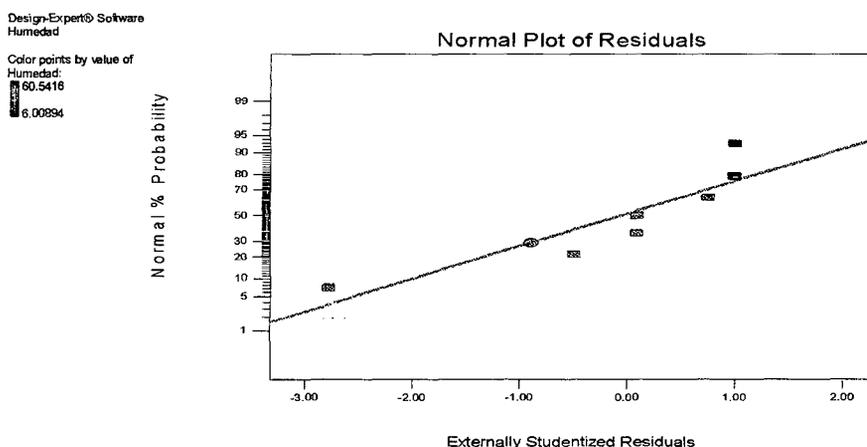


Figura 9. Gráfica normal de los Residuales de la Humedad

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Sobre la base de este modelo, los gráficos de superficie de respuesta se construyeron para la humedad, como se puede observar en la Fig. 10.

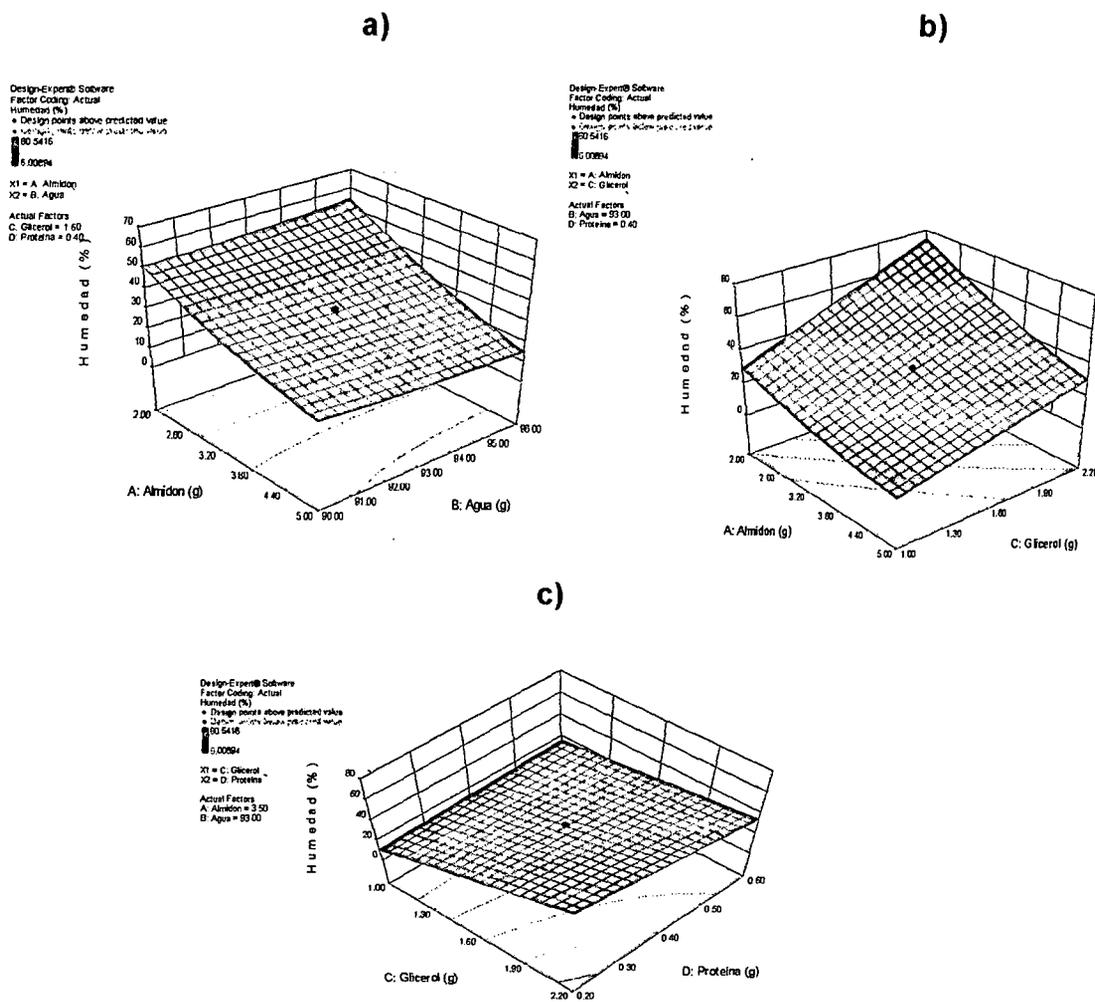
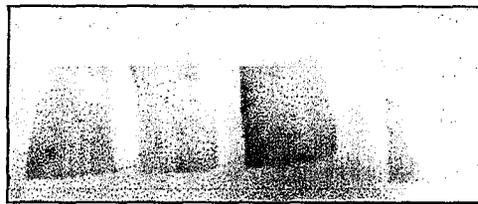


Figura 10. Variación de la humedad de la película como funciones de a) Almidón–Agua, b) Almidón–Glicerol y c) Glicerol–Proteína.

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Se observó que el porcentaje de humedad disminuye cuando el contenido de almidón se incrementa debido al efecto de modificación, como lo reportó *Shogren (1996)*; *Thiebaud et al. (1997)* y *Xu et al. (2005)*, el contenido de humedad en las películas disminuye debido a la acetilación, esto se debió al aumento en el carácter hidrofóbico del almidón, puesto que la acetilación modifica la estructura química de la unidad anhidroglucosa, sustituyendo los grupos hidroxilo (OH-) hidrofílicos por grupos ésteres (RCOO-R') hidrofóbicos.

Slade y Levine (1993), reportan que el contenido de humedad es importante debido al efecto anti-plastificante de los polímeros que influye en las interacciones polímero-polímero y consecuentemente en las propiedades fisicoquímicas y funcionales de las películas durante el procesamiento y almacenamiento. Efectivamente se comprobó que las películas con elevada humedad influye en su estructura volviéndolas frágiles o débiles a la ruptura en la manipulación y en el almacenamiento se proliferó hongos en aproximadamente 90 días, en las muestras 8, 14, 17 y 20 en la cual su humedad oscila de 42.34% a 60.54% ya que a medida que pasa el tiempo la película incrementa su humedad, como se puede observar en la Fotografía 13.



Fotografía 13: Películas biodegradables con alta humedad y proliferación de hongos color amarillento suave

Fuente: Elaboración propia, (2013).

El efecto significativo del factor lineal glicerol cuando se incrementa la humedad se eleva, debido a que tiene características hidrofílicas; de la misma forma la interacción de los contenidos de almidón, agua y glicerol que tiene efecto significativo, cuando aumenta la humedad.

De diferente modo el contenido alto de proteína disminuye la humedad por ser de naturaleza hidrofóbico; como la interacción del almidón, agua y proteína influyen significativamente en el porcentaje de humedad.

Las muestras con menor humedad fueron de 6.01% a 14.84%, se observó que en la interacción del almidón y glicerol; glicerol y proteína; y almidón, glicerol y proteína tienen efecto significativo cuando los valores del glicerol son bajos, contenidos del almidón modificado y proteína son altos. Las humedades obtenidas en esta investigación se encuentran en el rango y otras superan al comparado con el porcentaje de humedad de 13% del valor obtenido por *Flores et al. (2010)* para películas de almidón de yuca plastificadas con glicerol.

Teniendo el modelo matemático que representa adecuadamente a los datos experimentales, es importante establecer los valores óptimos de los factores con el cual se tenga una película cuya humedad sea el mínimo, esto con el fin de tener una película biodegradable que no se deteriore con facilidad en el tiempo a las condiciones ambientales; por tanto, si la Ec. (14) se utiliza como función objetiva al que se minimice, a través de la opción “numerical optimization” del programa *Design Expert*, con un máximo de 200 interacciones, se obtiene los parámetros óptimos presentados en la Tabla 11.

$$f(z) = (z_1, z_2, z_3, z_4) + \varepsilon$$

$$\text{s. t. : } f(z) = \text{Min} \tag{14}$$

$$Z_{\min} < z_1 > Z_{\max}; \quad Z_{\min} < z_2 > Z_{\max}; \quad Z_{\min} < z_3 > Z_{\max} \quad \text{y} \quad Z_{\min} < z_4 > Z_{\max}$$

Tabla 11. Valores óptimos de la Humedad de la película biodegradable

Factor	Óptimo
Humedad (%)	14.84
A-Almidón (g.)	2
B-Agua (g.)	90
C-Glicerol (g.)	1.0
D-Proteína (g.)	0.2
Desirability	0.915

Fuente: *Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).*

La optimización realizada según la función de Conveniencia Multivariable “*Desirability Function*”, según la Ec. (15), cuyo valor depende de cuán cerca están los límites inferior y superior en relación al óptimo real, para el caso de nuestro estudio, se tiene un valor de 0.915, el mismo que es cercano a la unidad, indicativo a las características de humedad en función a los parámetros analizados son deseables como se observa en la Fig. 11.

$$D = (d_1 \times d_2 \times \dots \times d_n)^{1/n} = \left(\prod_{i=1}^n d_i \right)^{1/n} \tag{15}$$

Donde: **di**, rangos de conveniencia de las respuestas
n, número de respuesta en la medida.

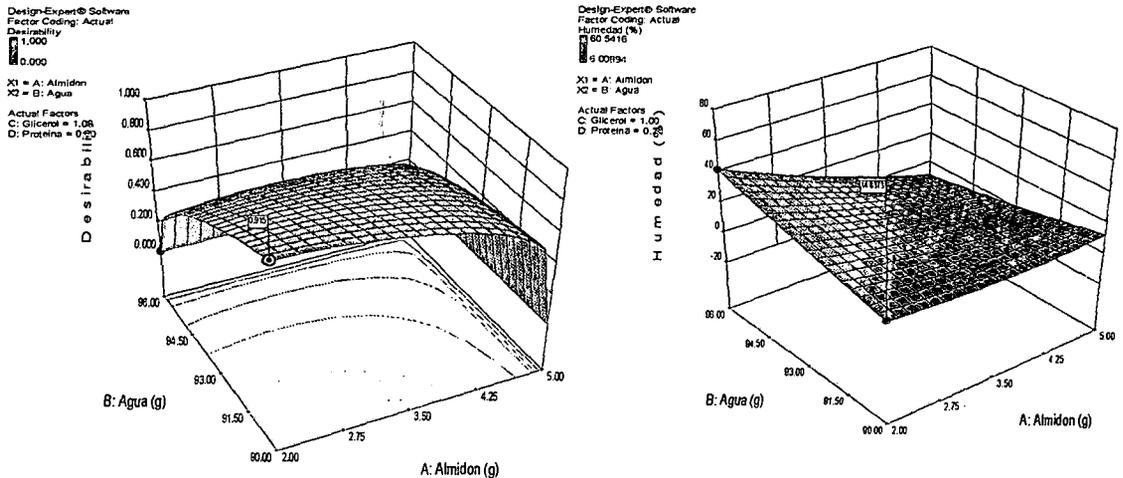


Figura 11. Conveniencia y valores óptimos en la película biodegradable de la variable Humedad (D = 0.915)

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Por consiguiente, el modelo matemático en términos de los factores actuales ó naturales puede usarse para realizar predicciones en función a la variación de la humedad de la película al modificar los valores de los factores analizados.

4.4.3. Solubilidad

Los resultados experimentales de la solubilidad de las películas de almidón doblemente modificado se encuentran en el Anexo 20.

Según el análisis de varianza (ANOVA) del modelo como se puede observar en la Tabla 12, a través de la prueba de Test-Fisher, representa significativamente a los datos experimentales para un valor de confiabilidad del 95 % ($\alpha = 0.05$) y sólo hay una posibilidad de que un 0.10% de cambio cuando el valor de F sea tan grande que podría ocurrir debido al ruido.

Tabla 12. ANOVA de Superficie de Respuesta Modelo Cúbico reducido de Solubilidad en las películas

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	G.L	Media de cuadrados	F-valor	Valor-p Prob>F
Modelo	565.94	13	43.53	17.70	0.0010
A-Almidón	10.96	1	10.96	4.46	0.0793
B-Agua	4.94	1	4.94	2.01	0.2060
C-Glicerol	146.71	1	146.71	59.67	0.0002
D-Proteína	94.31	1	94.31	38.36	0.0008
AB	40.40	1	40.40	16.43	0.0067
AC	55.42	1	55.42	22.54	0.0032
AD	2.59	1	2.59	1.05	0.3440
BC	64.05	1	64.05	26.05	0.0022
BD	40.38	1	40.38	16.42	0.0067
B ²	10.88	1	10.88	4.42	0.0801
D ²	69.35	1	69.35	28.21	0.0018
ABC	27.25	1	27.25	11.08	0.0158
ABD	41.33	1	41.33	16.81	0.0064
Residual	14.75	6	2.46		
Falta de ajuste	14.05	4	3.51	9.99	0.0931
Error puro	0.70	2	0.35		
Correl. Total	580.70	19			

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Los valores de "Prob> F" menos de 0,0500 indican los términos del modelo, son significativas al 5%, y los valores superiores a 0.1000 indican los términos de modelo no son significativos.

Entonces se concluye que con un 95% de certeza existen diferencias altamente significativas entre los efectos principales como son el glicerol y proteína, del mismo modo, los efectos secundarios que inciden significativamente son las interacciones de proteína², almidón y agua; almidón y glicerol; agua y glicerol; agua y proteína; almidón, agua y glicerol; y almidón, agua y proteína al cambiar del nivel inferior 20.43% al nivel superior 45.71% de solubilidad en las películas, rechazándose de esta forma la hipótesis nula bajo el mismo nivel de significación. Así mismo el coeficiente de variabilidad muestra un valor de 4.38%, hecho que nos demuestra que los datos analizados se encuentran dentro de una distribución normal.

El modelo matemático obtenido en términos de los factores actuales o naturales se indica en la Ec. (13).

$$\begin{aligned} \text{Solubilidad} = & -2160.21 + 177.01z_1 + 34.25z_2 + 663.84z_3 + 1136.75z_4 - 1.84z_1z_2 - 107.62z_1z_3 - 236.72z_1z_4 \\ & - 6.92z_2z_3 - 12.58z_2z_4 - 0.12z_2^2 + 66.65z_4^2 + 1.12z_1z_2z_3 + 2.53z_1z_2z_4 \end{aligned} \quad (16)$$

Por otro lado, el coeficiente de determinación fue de 0.9746 y R^2_{Adj} de 0.9195, lo que nos indica un buen ajuste del modelo a los datos experimentales, con un nivel de significancia del 95 %. Estas observaciones se corroboran por las gráficas de la variación de la solubilidad.

En la Figura 12, se presenta la variación de la probabilidad normal comparado con la distribución residual donde la diagonal es la distribución normal y los puntos son los residuales, observándose poca dispersión, lo que indica que los datos experimentales y los estimados por el modelo no se desvían sustancialmente, corroborado por la desviación estándar de 1.57 y una media de 35.78%

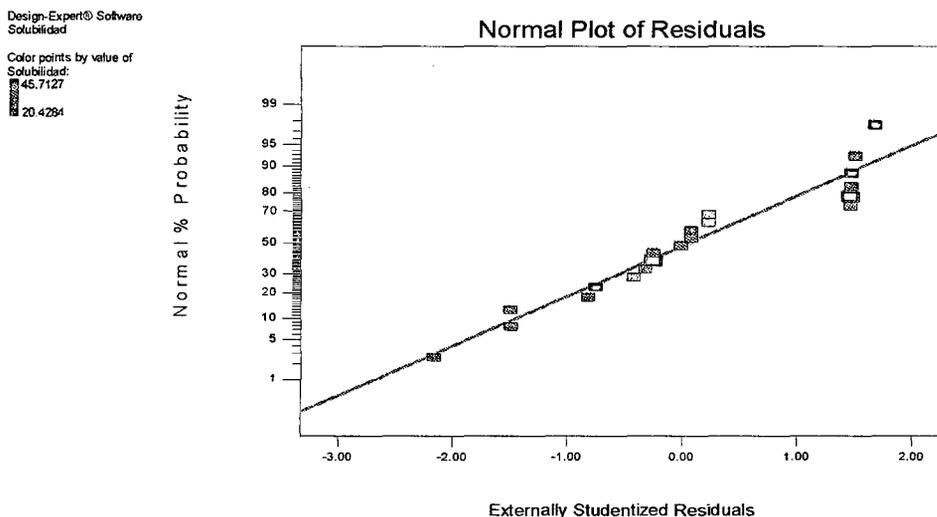


Figura 12. Gráfica normal de los Residuales de la Solubilidad

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Sobre la base de este modelo, los gráficos de superficie de respuesta se construyeron para la solubilidad, como se puede observar en la Fig. 13.

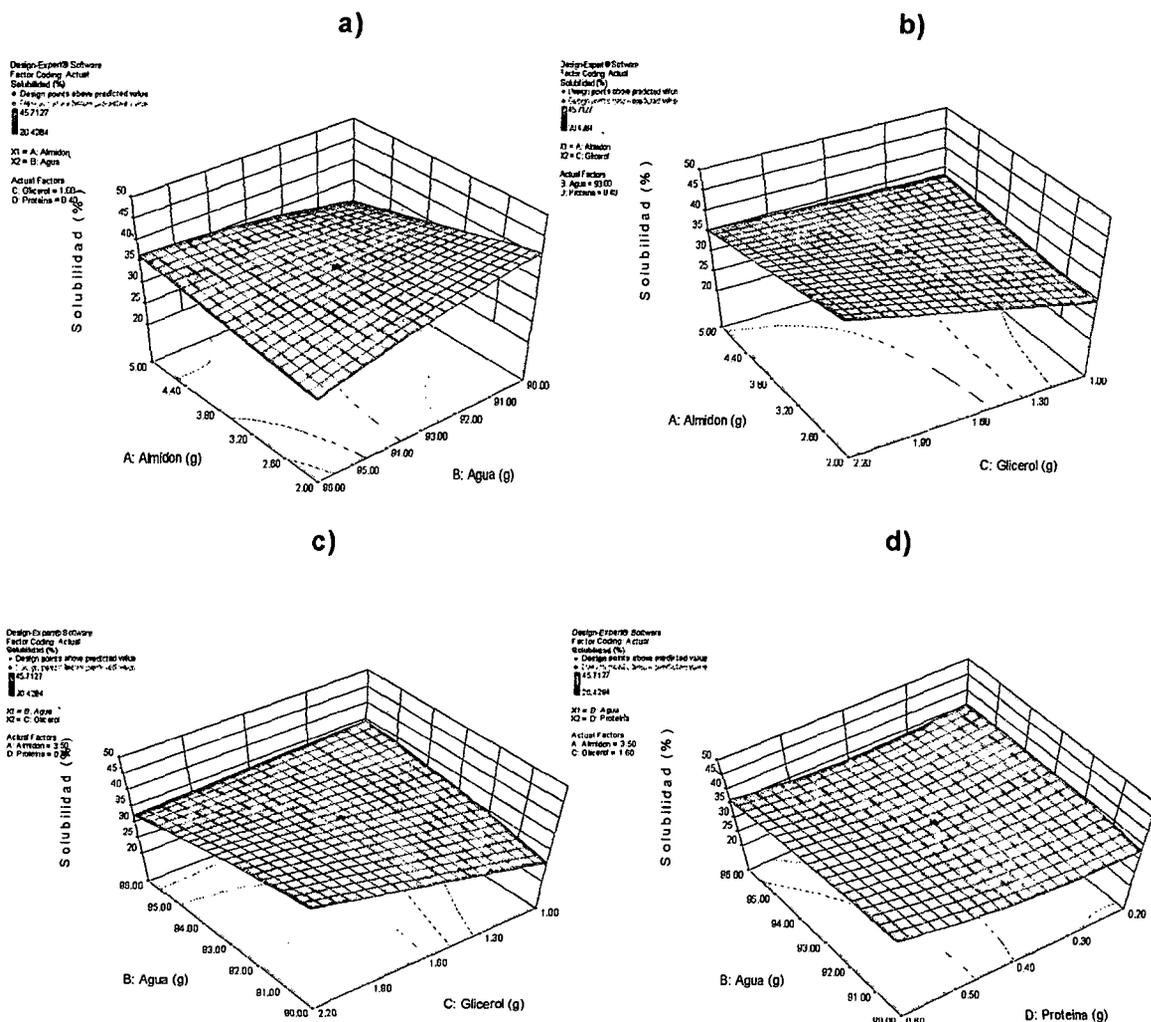


Figura 13. Variación de la solubilidad de la película como funciones de a) Almidón-Agua, b) Almidón-Glicerol, c) Agua-Glicerol y d) Agua-Proteína.

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

La modificación química por oxidación produce un mayor carácter hidrofílico del almidón, incrementando el valor de solubilidad de las películas Zamudio et al, (2007). La doble modificación produce una película con un valor de solubilidad intermedio al de las películas realizadas solo con almidón acetilado. Zamudio, (2008). Por lo que se puede corroborar en los resultados del porcentaje de solubilidad, el almidón modificado no tuvo influencia significativa pero las interacciones de los contenidos de almidón y agua; almidón y glicerol; y almidón, agua y glicerol influyen significativamente para aumentar el porcentaje de solubilidad en la película, puede ser debido a la influencia del agua y glicerol

como la del glicerol en factor lineal por su característica hidrofílico, tiene influencia significativa en el aumento del porcentaje de la solubilidad.

El contenido de proteína, las interacciones de proteína como factor cuadrático y almidón, agua y proteína tienen influencia significativa en la disminución de la solubilidad de la película, según las muestras 6, 11, 18 y 19. Según *Krochta (1997)*, dos grupos de eventos ocurren durante la formación de la película. En primer lugar, durante la fase de calentamiento, la estructura de la proteína se rompe, algunos puentes disulfuro se rompen, y el sulfuro y grupos hidrófobos están expuestos. Sin embargo, durante la fase de secado, se producen nuevas interacciones hidrofóbicas y se forman puentes disulfuro e hidrógeno.

Resultados similares a este estudio de películas de almidón de yuca, proteína de soya y glicerol oscilaron de 14.84% y 60.96% de solubilidad *Oliveira, (2009)*. Películas basadas en gelatina, sorbitol concentraciones de 55-65 % con un espesor medio de 170 micras mostraron solubilidades que van desde el 40,4 al 44,5% de materia seca, (*Sakanaka, 2002*). En la presente investigación se obtuvo resultados menores.

La alta solubilidad encontrado para las películas puede ser una alternativa para aplicación en productos que requieren hidratación antes de su consumo, o semillas agrícolas incluso de cobertura que requieren una rápida germinación en el campo o como portadores para los aditivos necesarios para el crecimiento de la misma (*Batista; Tanadapalmu; Rough, 2005*).

Según *Gnanasambandam et al. (1997)*; *Handa et al. (1999)* y *Kim et al. (2002)*, la solubilidad de una película indica su integridad en un ambiente acuoso. Algunas aplicaciones pueden requerir que la película presente una cierta insolubilidad al agua y que mantenga su integridad estructural (películas para cubrir frutos y hortalizas). Sin embargo, en otros casos, la solubilidad al agua puede ser una ventaja para algunas aplicaciones (películas comestibles y de envolturas de dulces que se disuelven mientras están en la boca) *Kim et al., (2002)*; *Pérez-Gago et al., (1999)*; *Sothornvit y Krochta, (2000)*.

Teniendo el modelo matemático que representa adecuadamente a los datos experimentales, se denota en la Ec. (14) como la función objetiva para que minimice la variable solubilidad, es importante establecer los valores óptimos de los factores como se puede notar en la Tabla 13 con el cual se tenga una película cuya solubilidad sea mínima, con el fin de conservar a los alimentos en condiciones adecuadas.

Tabla 13. Valores óptimos de la Solubilidad de la película biodegradable

Factor	Óptimo
Solubilidad (%)	20.54
A-Almidón (g.)	2
B-Agua (g.)	90
C-Glicerol (g.)	1.0
D-Proteína (g.)	0.2
Desirability	0.965

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

La optimización realizada cuyo valor depende de cuán cerca están los límites inferior y superior en relación al óptimo real tiene un valor de 0.965, el mismo que es cercano a la unidad, indicativo a las características de solubilidad en función a los parámetros analizados son deseables como se observa en la Fig. 14.

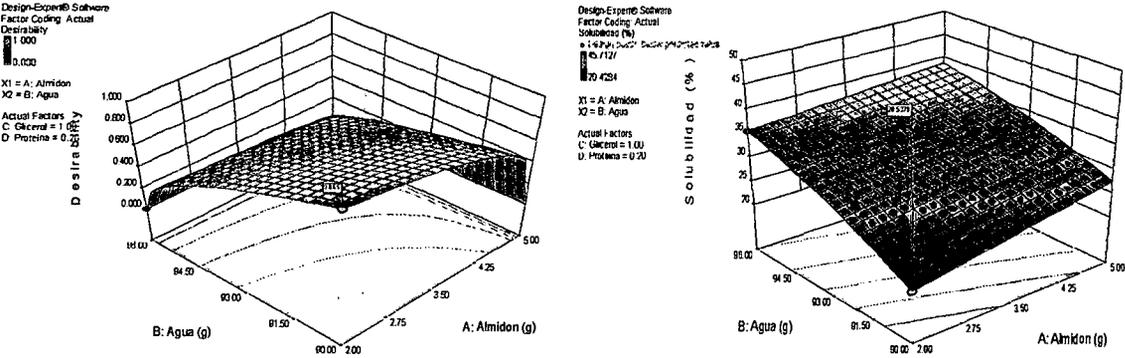


Figura 14. Conveniencia y valores óptimos en la película biodegradable de la variable Solubilidad (D = 0.965)

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Por consiguiente, el modelo matemático en términos de los factores actuales puede usarse para realizar predicciones en función a la variación de la solubilidad de la película al modificar los valores de los factores analizados.

4.4.4. Espesor

Los resultados experimentales de espesor de las películas de almidón doblemente modificado se encuentran en el Anexo 20.

Según el análisis de varianza (ANOVA) del modelo como se puede observar en la Tabla 14, a través de la prueba de Test-Fisher, representa significativamente a los datos experimentales para un valor de confiabilidad del 95 % ($\alpha = 0.05$) y sólo hay una posibilidad de que un 0.10% de cambio cuando el valor de F sea tan grande que podría ocurrir debido al ruido.

Tabla 14. ANOVA de Superficie de Respuesta Modelo Cúbico reducido del Espesor en las películas

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	G.L	Media de cuadrados	F-valor	Valor-p Prob>F
Modelo	0.064	14	4.573E-003	143.26	< 0.0001
A-Almidón	2.404E-004	1	2.404E-004	7.53	0.0406
B-Agua	9.731E-004	1	9.731E-004	30.49	0.0027
C-Glicerol	3.796E-003	1	3.796E-003	118.92	0.0001
D-Proteína	1.411E-004	1	1.411E-004	4.42	0.0894
AB	2.627E-004	1	2.627E-004	8.23	0.0350
AC	7.874E-003	1	7.874E-003	246.71	< 0.0001
AD	4.751E-003	1	4.751E-003	148.84	< 0.0001
BC	3.711E-003	1	3.711E-003	116.26	0.0001
BD	8.000E-006	1	8.000E-006	0.25	0.6379
CD	2.946E-003	1	2.946E-003	92.29	0.0002
B ²	3.807E-004	1	3.807E-004	11.93	0.0182
D ²	1.221E-004	1	1.221E-004	3.82	0.1079
ABD	9.577E-003	1	9.577E-003	300.07	< 0.0001
ACD	4.916E-003	1	4.916E-003	154.01	< 0.0001
Residual	1.596E-004	5	3.192E-005		
Falta de ajuste	1.156E-004	3	3.855E-005	1.75	0.3832
Error puro	4.395E-005	2	2.197E-005		
Correl. Total	0.064	19			

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Los valores de "Prob> F" menos de 0,0500 indican los términos del modelo, son significativas al 5%, y los valores superiores a 0.1000 indican los términos de modelo no son significativos.

Entonces se concluye que con un 95% de certeza existen diferencias altamente significativas entre los efectos principales como son el almidón, agua y glicerol del mismo modo, los efectos secundarios que inciden significativamente son las interacciones de agua², almidón y agua; almidón y glicerol; almidón y proteína; agua y glicerol; glicerol y proteína; almidón, agua y proteína; y almidón, glicerol y proteína al cambiar del nivel inferior 0.08mm al nivel superior 0.34mm de espesor en las películas, rechazándose de esta forma la hipótesis nula bajo el mismo nivel de significación. Así mismo el coeficiente de variabilidad muestra un valor de 4.11%, hecho que nos demuestra que los datos analizados se encuentran dentro de una distribución normal.

El modelo matemático obtenido en términos de los factores actuales o naturales se indica en la Ec. (17).

$$\begin{aligned} \text{Espesor} = & 8.48 - 1.28z_1 - 0.16z_2 + 1.86z_3 - 11.06z_4 + 0.01z_1z_2 + 0.04z_1z_3 - 0.02z_2z_3 \\ & + 0.13z_2z_4 - 1.18z_3z_4 + 0.001z_2^2 - 0.10z_4^2 - 0.04z_1z_2z_4 + 0.23z_1z_3z_4 \end{aligned} \quad (17)$$

Por otro lado, el coeficiente de determinación fue de 0.9975 y R_{Adj}^2 de 0.9906 lo que nos indica un buen ajuste del modelo a los datos experimentales, con un nivel de significancia del 95 %. Estas observaciones se corroboran por las gráficas de la variación del espesor.

En la Figura 15, se presenta la variación de la probabilidad normal comparado con la distribución residual, donde la diagonal es la distribución normal (línea recta) y los puntos son los residuales, observándose poca dispersión, lo que indica que los datos experimentales y los estimados por el modelo no se desvían sustancialmente, corroborado por la desviación estándar de 0.005 y una media de 0.14.

Design-Expert® Software
 Esposor
 Color points by value of
 Esposor:
 0.3372
 0.081

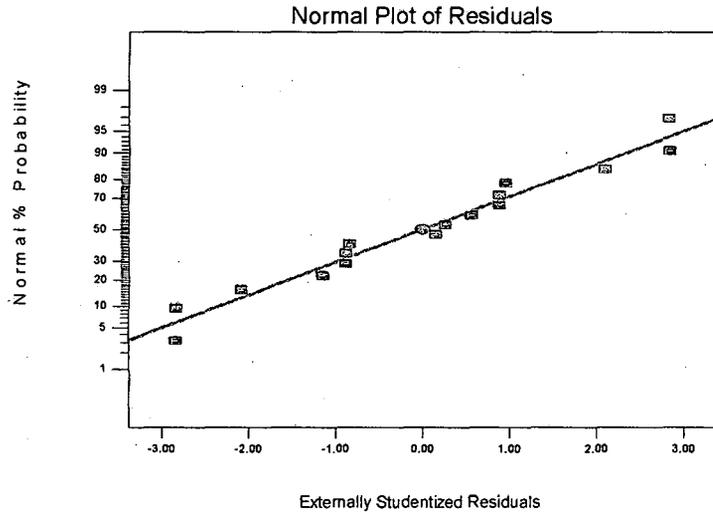
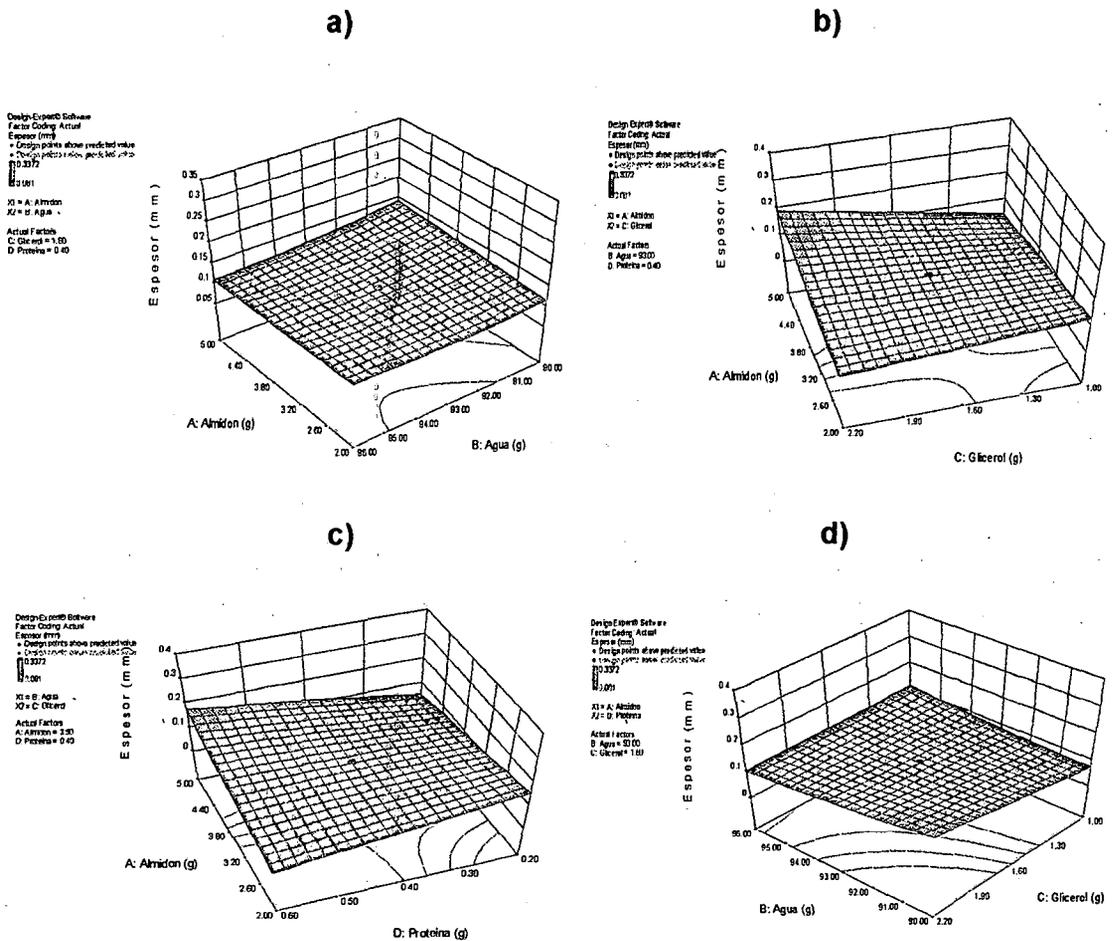


Figura 15. Gráfica normal de los Residuales del Esposor

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Sobre la base de este modelo, los gráficos de superficie de respuesta se construyeron para el espesor, como se puede observar en la Fig. 16.



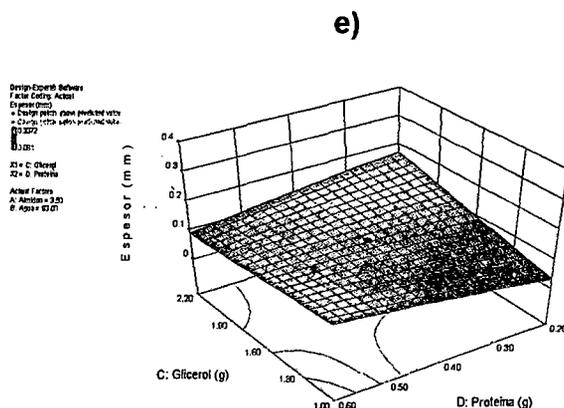


Figura 16. Variación del espesor de la película como funciones de a) Almidón–Agua, b) Almidón–Glicerol, c) Almidón–Proteína, d) Agua–Glicerol y e) Glicerol–Proteína.

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

El efecto de significativo del almidón modificado se atribuye mas a la naturaleza hidrofóbica del grupo acetilo sustituyente y esta tendencia concuerda con el aumento del espesor de las películas. De la misma forma el glicerol como factor lineal, el agua como factor lineal y cuadrático al igual que las interacciones de almidón y agua; almidón y glicerol; y agua y glicerol tienen efectos significativos en el aumento del espesor de las películas.

Por lo que se observa que la variable que aumento más el espesor fue el glicerol y en sus interacciones. Resultado similar fue observado por *Shimazu; Mali; Grossmann (2007)*, quienes reportaron sobre el espesor de la película biodegradable de almidón de yuca varió de 0,07 a 0,10mm, mientras que las películas sin plastificante tenían un espesor de 0,07mm y, a medida que aumentaba el contenido de plastificante, los espesores de las películas llegaron 0,10mm.

Por otra parte se pudo observar que el espesor y el peso de las películas en estudio son parámetros que pueden verse afectados en diferentes grados, por la temperatura, humedad relativa y el tiempo.

La interacción del almidón y proteína en la formación de películas más gruesas con el aumento de contenido de proteína de soya en la solución podría atribuirse a la reducción de la concentración de almidón de manera que se gelatiniza la

matriz del almidón y se sustituye parcialmente por proteína que es de mayor expansión que la del almidón gelatinizado. Según *Paes; Yakimets; Mitchell (2008)* durante la gelatinización del almidón ocurre un aumento en el volumen, la viscosidad y la exudación de la amilosa y se produce por el medio para formar una matriz homogénea. De la misma forma las interacciones de glicerol y proteína; almidón, agua y proteína y almidón, glicerol y proteína tienen efecto significativo en el aumento del espesor siendo la proteína el causante

Teniendo el modelo matemático que representa adecuadamente a los datos experimentales se denota en la Ec. (14) como la función objetiva para que minimice la variable espesor, es importante establecer los valores óptimos de los factores como se puede notar en la Tabla 15. Es importante definir la uniformidad de las películas para la repetibilidad de las mediciones de las propiedades y la validez de las comparaciones que influye en la humedad, solubilidad, PVA, opacidad y ensayos de tracción.

Tabla 15. Valores óptimos de la Espesor de la película biodegradable

Factor	Óptimo
Espesor (mm)	0.11
A-Almidón (g.)	2
B-Agua (g.)	90
C-Glicerol (g.)	1.0
D-Proteína (g.)	0.2
Desirability	0.94

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

La optimización realizada tiene un valor de 0.94, el mismo que es cercano a la unidad, indicativo a las características de espesor en función a los parámetros analizados son deseables como se observa en la Fig. 17.

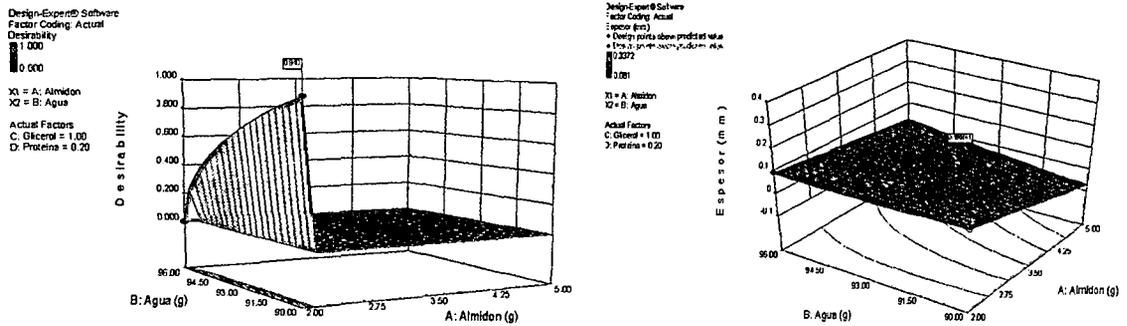


Figura 17. Conveniencia y valores óptimos en la película biodegradable de la variable Espesor (D = 0.94)

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Por consiguiente, el modelo matemático en términos de los factores actuales puede usarse para realizar predicciones en función a la variación del espesor de la película al modificar los valores de los factores analizados.

4.4.5. Permeabilidad de vapor de agua (PVA)

Los resultados experimentales de la permeabilidad de agua de las películas de almidón doblemente modificado se encuentran en el Anexo 20.

Según el análisis de varianza (ANOVA) del modelo como se puede observar en la Tabla 16, a través de la prueba de Test-Fisher, representa significativamente a los datos experimentales para un valor de confiabilidad del 95 % ($\alpha = 0.05$) y sólo hay una posibilidad de que un 0.04% de cambio cuando el valor de F sea tan grande que podría ocurrir debido al ruido.

Tabla 16. ANOVA de Superficie de Respuesta Modelo Cúbico reducido de la PVA en las películas

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	G.L	Media de cuadrados	F-valor	Valor-p Prob>F
Modelo	0.59	16	0.037	244.85	0.0004
A-Almidón	5.758E-003	1	5.758E-003	38.40	0.0085
B-Agua	0.017	1	0.017	115.47	0.0017
C-Glicerol	0.044	1	0.044	292.44	0.0004
D-Proteína	8.251E-003	1	8.251E-003	55.03	0.0051
AB	3.135E-003	1	3.135E-003	20.90	0.0196
AC	0.053	1	0.053	352.90	0.0003
AD	0.016	1	0.016	106.90	0.0019
BC	0.059	1	0.059	395.19	0.0003
BD	0.017	1	0.017	113.96	0.0018
CD	0.017	1	0.017	113.53	0.0018
A ²	0.012	1	0.012	80.29	0.0029
B ²	1.281E-003	1	1.281E-003	8.55	0.0613
C ²	8.654E-004	1	8.654E-004	5.77	0.0957
D ²	7.664E-003	1	7.664E-003	51.11	0.0056
ABD	0.078	1	0.078	517.75	0.0002
ACD	8.821E-003	1	8.821E-003	58.82	0.0046
Residual	4.499E-004	3	1.500E-004		
Falta de ajuste	5.774E-005	1	5.774E-005	0.29	0.6417
Error puro	3.921E-004	2	1.961E-004		
Correl. Total	0.59	19			

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Los valores de "Prob> F" menos de 0,0500 indican los términos del modelo, son significativas al 5%, y los valores superiores a 0.1000 indican los términos de modelo no son significativos.

Entonces se concluye que con un 95% de certeza existen diferencias altamente significativas entre los efectos principales como son el almidón, agua, glicerol y proteína del mismo modo, los efectos secundarios que inciden significativamente son las interacciones de almidon², proteína², almidón y agua; almidón y glicerol; almidón y proteína; agua y glicerol; agua y proteína; glicerol y proteína; almidón, agua y proteína; y almidón glicerol y proteína al cambiar del nivel inferior 0.01 al nivel superior 0.78 g.mm/h.m².Kpa del PVA de las películas, rechazándose de esta forma la hipótesis nula bajo el mismo nivel de significación. Así mismo el coeficiente de variabilidad muestra un valor de 6.54%, hecho que nos demuestra que los datos analizados se encuentran dentro de una distribución normal.

El modelo matemático obtenido en términos de los factores actuales o naturales se indica en la Ec. (18).

$$\begin{aligned} \text{PVA} = & -8.74 - 4.74z_1 + 0.23z_2 + 6.44z_3 - 25.63z_4 + 0.05z_1z_2 + 0.12z_1z_3 + 10.13z_1z_4 \\ & - 0.07z_2z_3 + 0.31z_2z_4 - 0.03z_1^2 - 0.002z_2^2 - 0.03z_3^2 - 0.84z_4^2 - 0.11z_1z_2z_4 + 0.30z_1z_3z_4 \end{aligned} \quad (18)$$

Por otro lado, el coeficiente de determinación fue de 0.9992 y R_{Adj}^2 de 0.9952 lo que nos indica un buen ajuste del modelo a los datos experimentales, con un nivel de significancia del 95 %. Estas observaciones se corroboran por las gráficas de la variación de la permeabilidad del vapor de agua.

En la Figura 18, se presenta la variación de la probabilidad normal comparado con la distribución residual, donde la diagonal es la distribución normal (línea recta) y los puntos son los residuales, observándose poca dispersión, los que indica que los datos experimentales y los estimados por el modelo no se desvían sustancialmente, corroborado por la desviación estándar de 0.012 y una media de 0.19 g.mm/h.m².Kpa.

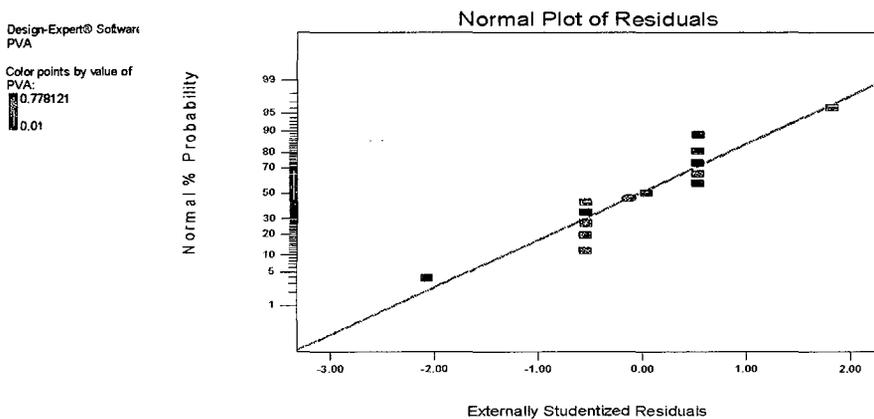


Figura 18. Gráfica normal de los Residuales de PVA

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Sobre la base de este modelo, los gráficos de superficie de respuesta se construyeron para el PVA, como se puede observar en la Fig. 19.

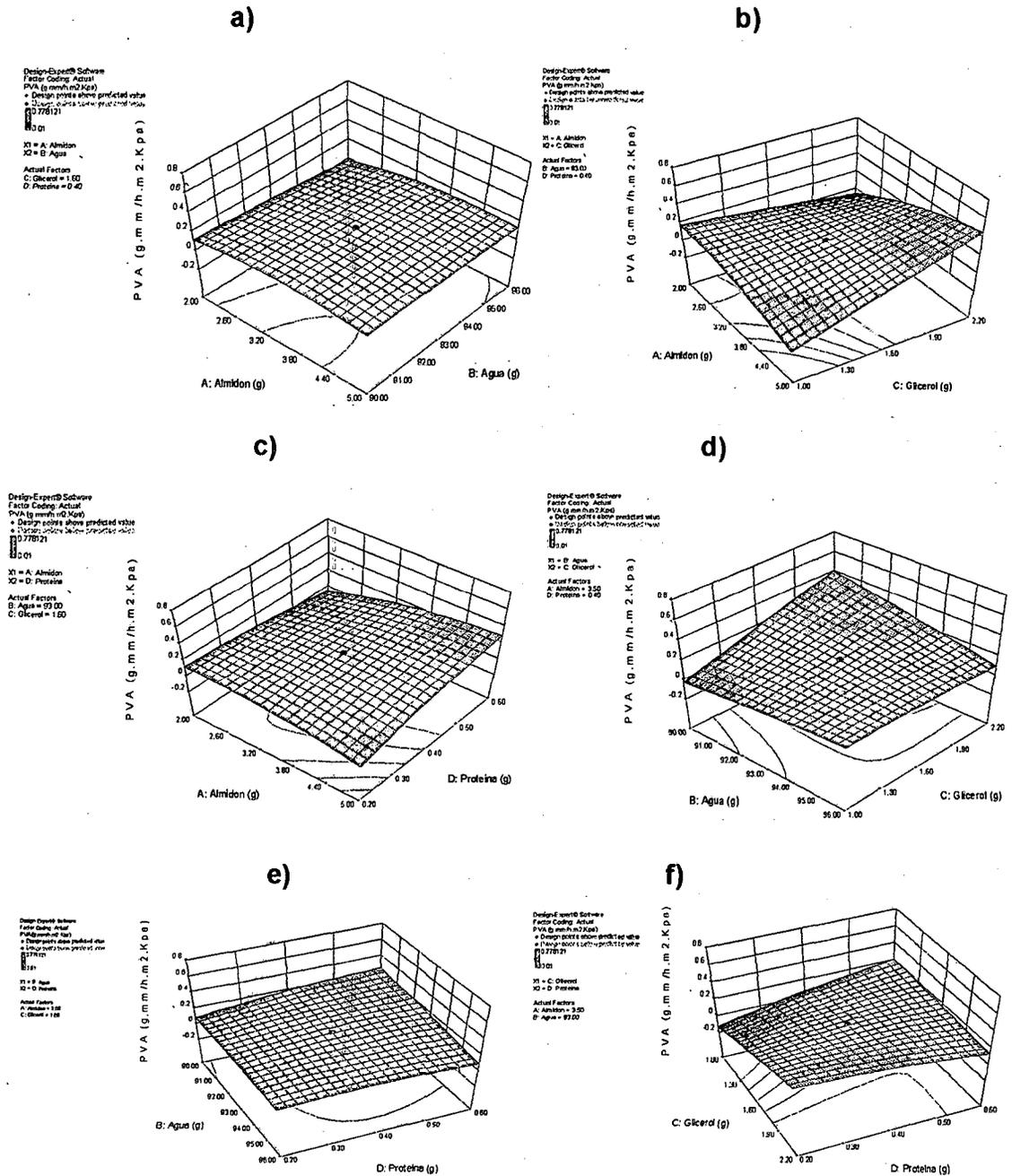


Figura 19. Variación de PVA de la película como funciones de a)Almidón-Agua, b) Almidón-Glicerol, c) Almidón-Proteína, d) Agua-Glicerol, e) Agua-Proteína y f) Glicerol-Proteína.

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Contenidos bajos de permeabilidad de vapor al agua influyen significativamente en las muestras que presentan contenidos altos de almidón con doble

modificación como factor lineal y efecto cuadrático, por ser de carácter hidrofóbico no permitiendo el fácil acceso de intercambio de vapor de agua. De la misma manera en la interacción de almidón y agua es significativo para la disminución de la permeación del vapor de agua.

Una concentración mayor de glicerol aumento significativamente el valor de PVA, mientras que concentraciones menores produjeron una disminución. Es común en las películas cuando el aumento de la permeabilidad al vapor de agua con el aumento de la concentración del plastificante higroscópico (*Sobral, Ocuno, 2000, CUQ et al., 1997*).

También se observó la apariencia grasosa y la dificultad para manipular las películas con un alto contenido de glicerol. De la misma forma cuando el contenido de agua es alto en las películas tiene un efecto significativo para incrementar la PVA como en la interacción de agua y glicerol.

El efecto lineal y cuadrático del contenido de la proteína tiene efecto significativo disminuyendo la permeación de vapor al agua en las películas biodegradables, de la misma forma las interacciones significativas como almidón y proteína; almidón, glicerol y proteína; y almidón, agua y proteína.

La interacción de glicerol y proteína es significativa para aumentar la permeabilidad al vapor de agua. Según *Cuq et al., (2007)* posiblemente debido a la incorporación de plastificante en la red de proteínas se tornan menos denso y por lo tanto más permeable, facilitando de este modo la migración de las moléculas de vapor de agua. *Mali et al. (2004)*, Investigó el efecto del glicerol en las películas de almidón de ñame observó elevación de la PVA al aumentar la concentración de glicerol, y sugirió que este comportamiento puede estar relacionado con la red del almidón y puede llegar a ser menos densa, en combinación con el carácter hidrófilo de glicerol, que es favorable para la adsorción y desorción de moléculas de agua. De la misma manera se corrobora en las interacciones de almidón y glicerol.

La PVA debe de ser lo más bajo posible, mencionaron *Gontard et al., (1992)*. Investigaciones similares en las películas biodegradables de almidón de yuca, proteína de soya y glicerol oscilaron de 0.168 a 0.374g.mm/h.m².KPa reportó *Oliveira, (2009)*. Según *Robertson (1993)*, los valores de permeabilidad al vapor

de agua (PVA) en películas de polímeros sintéticos tales como PVC (cloruro de polivinilo), HDPE (Polietileno de alta densidad) y LDPE (Polietileno de baja densidad) en la literatura son, respectivamente, 0.029, 0.005 y 0.001 g.mm/h.m².KPa. Se puede observar que la permeabilidad al vapor de agua de las películas producidas en esta investigación, algunas muestras fueron menores e iguales a la permeación de vapor de agua del cloruro de polivinilo de los polímeros sintéticos y otras muestras superando a los valores de HDPE y LDPE lo que significa que el uso de estas películas son aptas para aplicaciones en algunos empaques de alimentos que requieran esta permeación al vapor de agua.

Teniendo el modelo matemático que representa adecuadamente a los datos experimentales se denota en la Ec. (14) como la función objetiva para que minimice la variable PVA, es importante establecer los valores óptimos de los factores como se puede notar en la Tabla 17, el PVA es una propiedad barrera importante para la película, cuya permeación de vapor de agua debe ser mínimo ya que una de las funciones principales de una envoltura o película de empaque es evitar o al menos disminuir la transferencia entre el alimento y el vapor de agua circundante.

Tabla 17. Valores óptimos del PVA de la película biodegradable

Factor	Óptimo
PVA (g.mm/h.m ² .KPa)	0.03
A-Almidón (g.)	2
B-Agua (g.)	90
C-Glicerol (g.)	1.0
D-Proteína (g.)	0.2
Desirability	0.981

Fuente: *Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).*

La optimización realizada tiene un valor de 0.981, el mismo que es cercano a la unidad, indicativo a las características del PVA en función a los parámetros analizados son deseables como se observa en la Fig. 20.

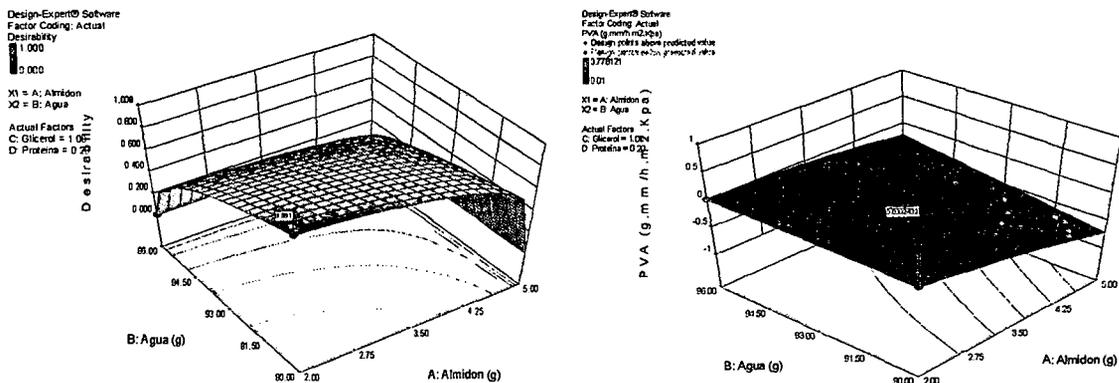


Figura 20. Conveniencia y valores óptimos en la película biodegradable de la variable Permeabilidad al vapor de agua (D = 0.981)

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Por consiguiente, el modelo matemático en términos de los factores actuales puede usarse para realizar predicciones en función a la variación del PVA de la película al modificar los valores de los factores analizados.

4.4.6. Opacidad

Los resultados experimentales de la opacidad de las películas de almidón doblemente modificado se encuentran en el Anexo 20.

Según el análisis de varianza (ANOVA) del modelo como se puede observar en la Tabla 18, a través de la prueba de Test-Fisher, representa significativamente a los datos experimentales para un valor de confiabilidad del 95 % ($\alpha = 0.05$) y sólo hay una posibilidad de que un 0.23% de cambio cuando el valor de F sea tan grande que podría ocurrir debido al ruido.

Tabla 18. ANOVA de Superficie de Respuesta Modelo Cúbico reducido de la Opacidad en las películas

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	G.L	Media de cuadrados	F-valor	Valor-p Prob>F
Modelo	8.60	15	0.57	30.23	0.0023
A-Almidón	0.055	1	0.055	2.89	0.1646
B-Agua	8.650E-003	1	8.650E-003	0.46	0.5365
C-Glicerol	0.091	1	0.091	4.81	0.0933
D-Proteína	0.015	1	0.015	0.81	0.4187
AB	1.38	1	1.38	72.51	0.0010
AC	0.76	1	0.76	40.27	0.0032
AD	0.071	1	0.071	3.76	0.1245
BC	0.082	1	0.082	4.32	0.1063
BD	0.062	1	0.062	3.24	0.1461
CD	0.077	1	0.077	4.03	0.1150
A ²	0.088	1	0.088	4.65	0.0973
B ²	0.070	1	0.070	3.72	0.1261
D ²	0.17	1	0.17	8.96	0.0402
ABD	0.56	1	0.56	29.50	0.0056
ACD	0.37	1	0.37	19.59	0.0115
Residual	0.076	4	0.019		
Falta de ajuste	0.055	2	0.028	2.66	0.2735
Error puro	0.021	2	0.010		
Correl. Total	8.68	19			

Fuente: *Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).*

Los valores de "Prob> F" menos de 0,0500 indican los términos del modelo, son significativas al 5%, y los valores superiores a 0.1000 indican los términos de modelo no son significativos.

Entonces se concluye que con un 95% de certeza existen diferencias altamente significativas entre los efectos secundarios de las interacciones de proteína², almidón y agua; almidón y glicerol; almidón, agua y proteína; y almidón, glicerol y proteína al cambiar del nivel inferior 1.36% al nivel superior 4.83% de opacidad en las películas, rechazándose de esta forma la hipótesis nula bajo el mismo nivel de significación. Así mismo el coeficiente de variabilidad muestra un valor de 4.60%, hecho que nos demuestra que los datos analizados se encuentran dentro de una distribución normal.

El modelo matemático obtenido en términos de los factores actuales o naturales se indica en la Ec. (19).

$$\begin{aligned} \text{Opacidad} = & -98.41 - 1.24z_1 + 2.08z_2 + 6.10z_3 - 95.17z_4 + 0.01z_1z_2 + 0.01z_1z_3 - 25z_1z_4 \\ & - 0.08z_2z_3 - 1.17z_2z_4 + 8.94z_3z_4 + 0.08z_1^2 - 0.01z_2^2 + 3.60z_4^2 + 0.29z_1z_2z_4 - 1.96z_1z_3z_4 \end{aligned} \quad (19)$$

Por otro lado, el coeficiente de determinación fue de 0.9913 y R_{Adj}^2 de 0.9585 lo que nos indica un buen ajuste del modelo a los datos experimentales, con un nivel de significancia del 95 %. Estas observaciones se corroboran por las gráficas de la variación de la opacidad.

En la Figura 21, se presenta la variación de la probabilidad normal comparado con la distribución residual, donde la diagonal es la distribución normal (línea recta) y los puntos son los residuales, observándose poca dispersión, los que indica que los datos experimentales y los estimados por el modelo no se desvían sustancialmente, corroborado por la desviación estándar de 0.14 y una media de 3%.

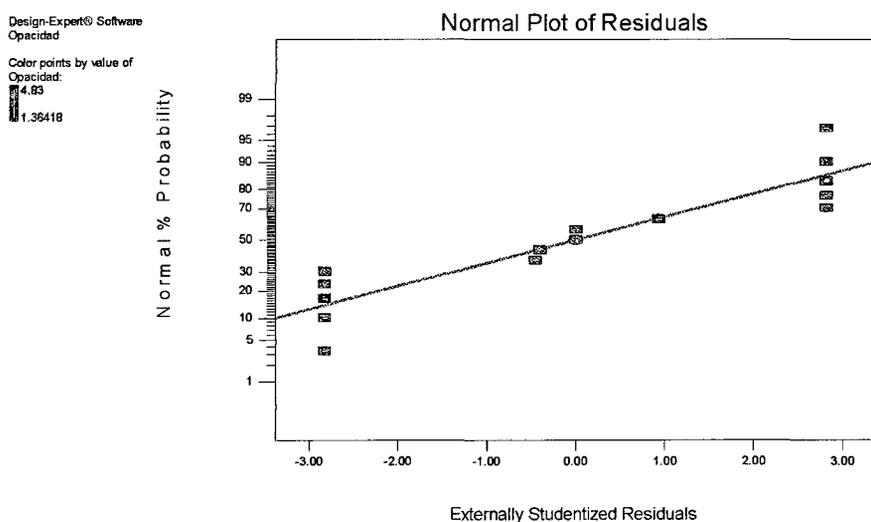


Figura 21. Gráfica normal de los Residuales de Opacidad

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Sobre la base de este modelo, los gráficos de superficie de respuesta se construyeron para la opacidad, como se puede observar en la Fig. 22.

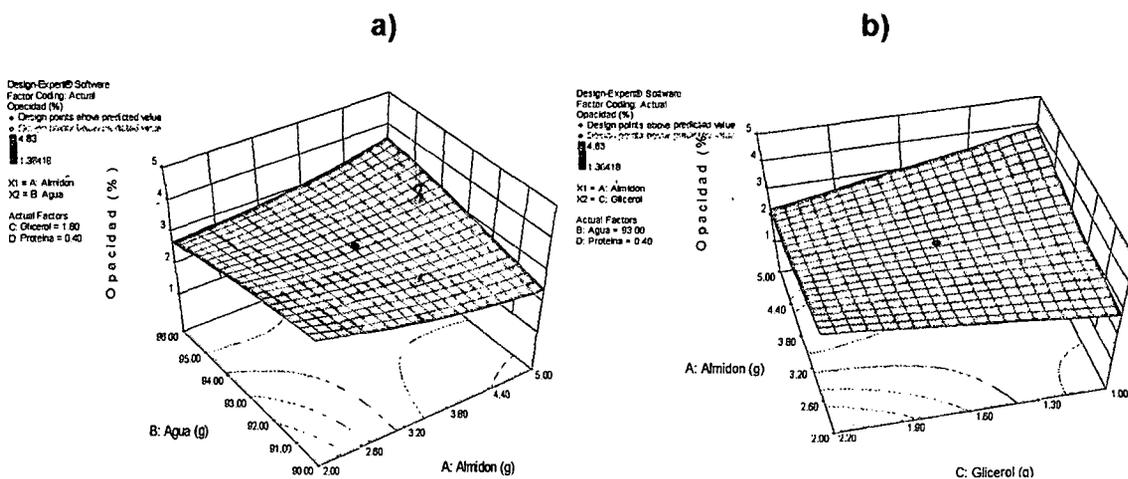


Figura 22. Variación de Opacidad de la película como funciones de a) Almidón–Agua y b) Almidón–Glicerol

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Como se puede observar el almidón modificado como factor lineal es no significativo en la opacidad de las películas, pero si tienen influencia significativa en las interacciones como almidón y agua; almidón y glicerol; y almidón, glicerol y proteína aumentando el porcentaje de opacidad, debido a que el almidón modificado en la oxidación al 1.5% de cloro activo presenta características de blancura que repercute en la opacidad de la película.

Se observó que el glicerol que es un líquido incoloro y transparente a contenidos altos puede ser visto para reducir la opacidad de las películas. Resultados similares fueron encontrados por *Sobral et al., (2004)*, quienes encontraron que la opacidad de las películas disminuyó con el aumento de la concentración de glicerol, probablemente debido al efecto de dilución (*Paschoalick et al, 2003*).

Se observó que existe un efecto significativo cuadrático del contenido de proteína de soya, cuando existe concentraciones mayores las proteína de soya es mas colorida debido al color que lo caracteriza, estos resultados fueron similares por *Cao et al. (2006)*, quienes encontraron que la opacidad de las películas del material compuesto de proteína de soya y gelatina disminuye, con una baja concentración de soya y de pH.

De la misma manera la interacción almidón, agua y proteína en contenidos menores reduce el porcentaje de opacidad. Según *Oliveira (2009)*, reportó el porcentaje de opacidad de 2.16 a 4.88% en las películas biodegradable de

almidón de yuca, proteína de soya y glicerol. Con respecto a nuestra investigación el porcentaje de opacidad fue mínimo e igual a los que mencionaron.

Teniendo el modelo matemático que representa adecuadamente a los datos experimentales se denota en la Ec. (14) como la función objetiva para que minimice la variable opacidad, es importante establecer los valores óptimos de los factores como se puede notar en la Tabla 19, por que es un factor importante para determinar la apariencia de las películas biodegradables.

Tabla 19. Valores óptimos del Opacidad de la película biodegradable

Factor	Óptimo
Opacidad (%)	3.243
A-Almidón (g.)	2
B-Agua (g.)	90
C-Glicerol (g.)	1.0
D-Proteína (g.)	0.2
Desirability	0.832

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

La optimización realizada tiene una conveniencia de 0.832, el mismo que es cercano a la unidad, indicativo a las características de opacidad en función a los parámetros analizados son deseables como se observa en la Fig. 23.

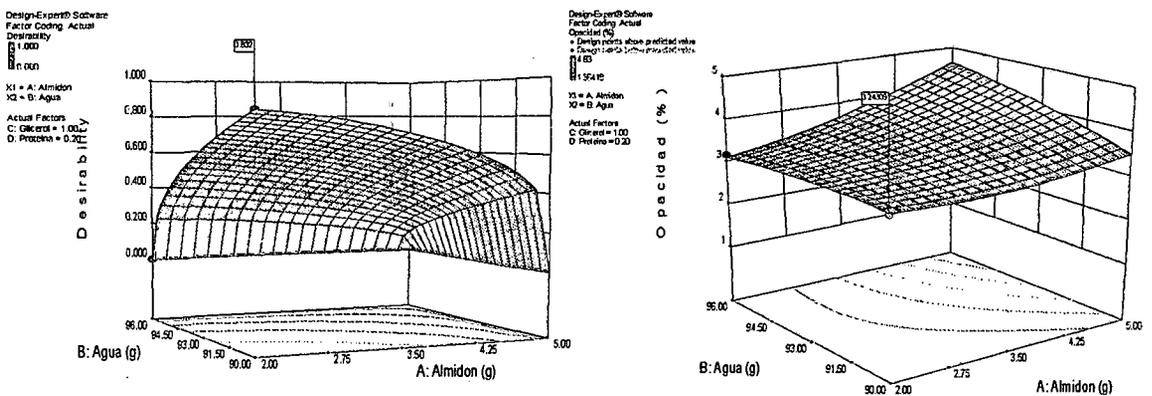


Figura 23. Conveniencia y valores óptimos en la película biodegradable de la variable Opacidad (D = 0.832)

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Por consiguiente, el modelo matemático en términos de los factores actuales puede usarse para realizar predicciones en función a la variación de opacidad de la película al modificar los valores de los factores analizados.

4.4.7. Tracción

Los resultados experimentales de la tracción de las películas de almidón doblemente modificado se encuentran en el Anexo 21.

a. Tensión en el ensayo de tracción

Según el análisis de varianza (ANOVA) del modelo como se puede observar en la Tabla 20, a través de la prueba de Test-Fisher, representa significativamente a los datos experimentales para un valor de confiabilidad del 95 % ($\alpha = 0.05$) y sólo hay una posibilidad de que un 0.02% de cambio cuando el valor de F sea tan grande que podría ocurrir debido al ruido.

Tabla 20. ANOVA de Superficie de Respuesta Modelo Cúbico reducido de la Tensión en la tracción de las películas

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	G.L	Media de cuadrados	F-valor	Valor-p Prob>F
Modelo	23.29	13	1.79	29.49	0.0002
A-Almidón	0.11	1	0.11	1.89	0.2187
B-Agua	0.021	1	0.021	0.35	0.5744
C-Glicerol	0.16	1	0.16	2.60	0.1581
D-Proteína	2.35	1	2.35	38.67	0.0008
AB	1.20	1	1.20	19.75	0.0044
AC	0.54	1	0.54	8.96	0.0242
AD	0.51	1	0.51	8.47	0.0270
BD	11.28	1	11.28	185.63	< 0.0001
CD	0.23	1	0.23	3.71	0.1023
A ²	0.31	1	0.31	5.18	0.0631
C ²	0.23	1	0.23	3.75	0.1009
D ²	0.37	1	0.37	6.12	0.0481
ABD	5.20	1	5.20	85.55	< 0.0001
Residual	0.36	6	0.061		
Falta de ajuste	0.21	4	0.052	0.67	0.6719
Error puro	0.16	2	0.078		
Correl. Total	23.66	19			

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Los valores de "Prob> F" menos de 0,0500 indican los términos del modelo, son significativas al 5%, y los valores superiores a 0.1000 indican los términos de modelo no son significativos.

Entonces se concluye que con un 95% de certeza existen diferencias altamente significativas entre los efectos principales como son la proteína del mismo modo, los efectos secundarios que inciden significativamente en las interacciones de proteína², almidón y agua; almidón y glicerol; almidón, proteína; agua y proteína; y almidón, agua y proteína al cambiar del nivel inferior 0.19% al nivel superior 5.26% de la tensión de la fractura en las películas, rechazándose de esta forma la hipótesis nula bajo el mismo nivel de significación. Así mismo el coeficiente de variabilidad muestra un valor de 15.79%, hecho que nos demuestra que los datos analizados se encuentran dentro de una distribución normal.

El modelo matemático obtenido en términos de los factores actuales o naturales se indica en la Ec. (20).

$$\begin{aligned} \text{Tensión en la tracción} = & 211.89 - 41.46z_1 + 2.20z_2 + 0.13z_3 - 442.71z_4 + 0.41z_1z_2 + 0.65z_1z_3 + 79.48z_1z_4 \\ & + 4.77z_2z_4 - 3.06z_3z_4 + 0.15z_1^2 - 0.46z_3^2 - 5.33z_4^2 - 0.83z_1z_2z_4 \end{aligned} \quad (20)$$

Por otro lado, el coeficiente de determinación fue de 0.9846 y R_{Adj}^2 de 0.9512 lo que nos indica un buen ajuste del modelo a los datos experimentales, con un nivel de significancia del 95 %. Estas observaciones se corroboran por las gráficas de la variación de la tensión.

En la Figura 24, se presenta la variación de la probabilidad normal comparado con la distribución residual, donde la diagonal es la distribución normal (línea recta) y los puntos son los residuales, observándose poca dispersión, lo que indica que los datos experimentales y los estimados por el modelo no se desvían sustancialmente, corroborado por la desviación estándar de 0.25 y una media de 1.56 MPa.

Design-Expert® Software
 Tension
 Color points by value of
 Tension:
 5.26194
 0.190167

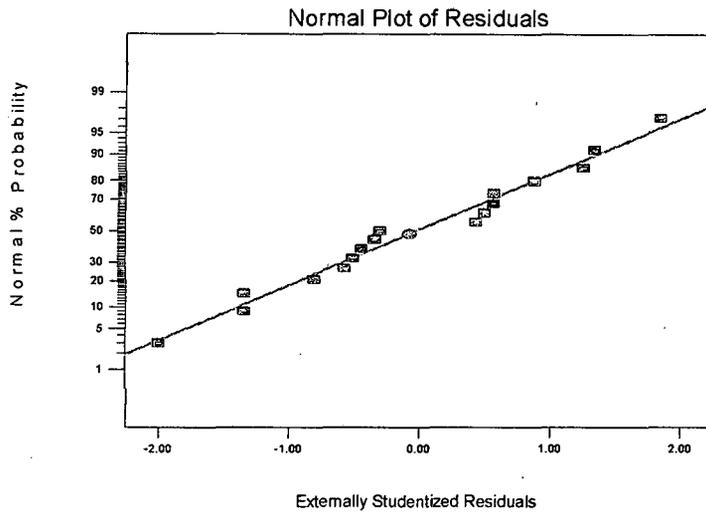
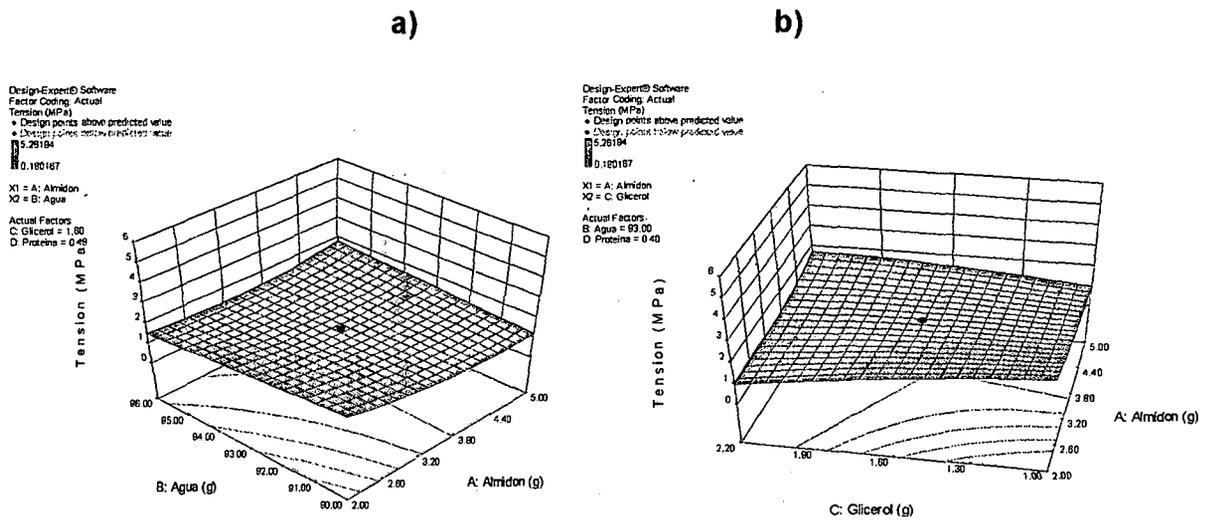


Figura 24. Gráfica normal de los Residuales de la Tensión en la Tracción

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Sobre la base de este modelo, los gráficos de superficie de respuesta se construyeron para la tensión en la fractura, como se puede observar en la Fig. 25.



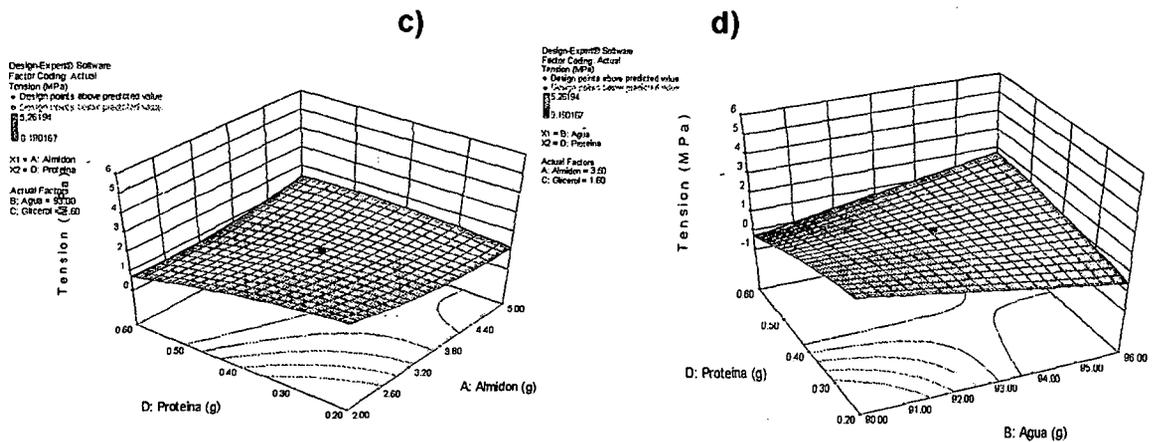


Figura 25. Variación de la Tensión en la tracción en la película como funciones de a) Almidón–Agua, b) Almidón–Glicerol, c) Almidón–Proteína y d) Agua–Proteína

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Como se observó el contenido de almidón modificado no tiene influencia significativa para el aumento de la tensión en la ruptura pero en las interacciones con almidón y proteína; y almidón, agua y proteína si es significativo, esto se debe a la unión entre dos polímeros formando una estructura más rígida.

Sin embargo las interacciones de almidón y agua; almidón y glicerol; y agua y proteína disminuyen la tensión en la fractura.

Posiblemente concentraciones menores de glicerol favorecen la tracción entre las cadenas macromoleculares, evitando así su movimiento y contribuyendo así al aumento de la tensión de tracción en las películas. Resultados similares fueron encontrados por Lima; Andreani; Soldi (2007), quienes reportaron que la tensión en la tracción para películas de alginato puro aumentó 18-49 MPa con una reducción en la concentración de sorbitol de 30 a 0%. Ziani et al., (2008), elaboraron películas de quitosano sin glicerol y encontraron que éstos mostraron una mayor tensión en tracción. Por lo tanto, la presencia de películas de quitosano con glicerol resultó en una disminución de la tensión de tracción alrededor de 65%.

De diferente manera el contenido de proteína como factor lineal y cuadrático en contenidos altos ejerce influencia significativa para incrementar la tensión en la fractura.

Resultado de tensión en la ruptura para películas biodegradables oscilaron entre 0.171 y 7.761MPa para películas biodegradables de almidón de yuca, proteína de soya y glicerol según *Oliveira, (2009)*. Estos valores se encuentran en el intervalo de nuestros resultados de esta investigación.

Teniendo el modelo matemático que representa adecuadamente a los datos experimentales, es importante establecer los valores óptimos de los factores como se puede denotar en la Ec. (20) y en la Tabla 21 cuya tensión en la ruptura sea máxima para que el material pueda soportar al ser traccionado antes de que se produzca necking (estricción), que es cuando la sección transversal del espécimen se comienza a contraer de manera significativa.

$$f(z) = (z_1, z_2, z_3, z_4) + \varepsilon$$

$$\text{s. t : } f(z) = \text{Max} \tag{20}$$

$$Z_{\min} < z_1 < Z_{\max}; \quad Z_{\min} < z_2 < Z_{\max}; \quad Z_{\min} < z_3 < Z_{\max} \quad \text{y} \quad Z_{\min} < z_4 < Z_{\max}$$

Tabla 21. Valores óptimos de la Tensión en la tracción de la película biodegradable

Factor	Óptimo
Tensión en la tracción (MPa)	5.2157
A-Almidón (g.)	2
B-Agua (g.)	90
C-Glicerol (g.)	1.0
D-Proteína (g.)	0.2
Desirability	0.964

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

La optimización realizada tiene una conveniencia de 0.964, el mismo que es cercano a la unidad, indicativo a las características de opacidad en función a los parámetros analizados son deseables como se observa en la Fig. 26.

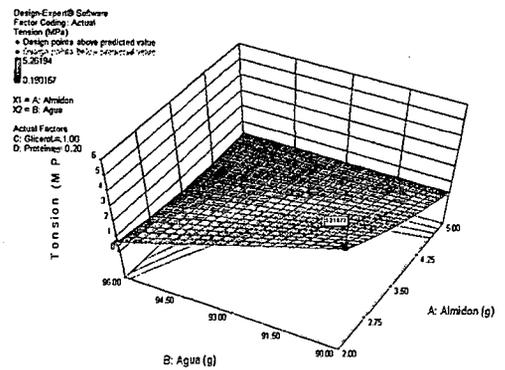
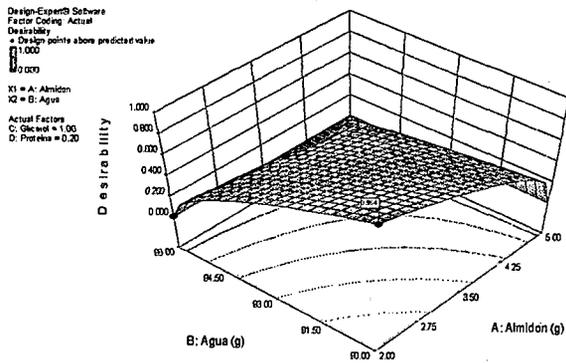


Figura 26. Conveniencia y valores óptimos en la película biodegradable de la variable Tensión en la tracción (D = 0.964)

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Por consiguiente, el modelo matemático en términos de los factores actuales puede usarse para realizar predicciones en función a la variación de la tensión en la ruptura de la película al modificar los valores de los factores analizados.

b. Deformación en el ensayo de tracción

Según el análisis de varianza (ANOVA) del modelo como se puede observar en la Tabla 22, a través de la prueba de Test-Fisher, representa significativamente a los datos experimentales para un valor de confiabilidad del 95 % ($\alpha = 0.05$) y sólo hay una posibilidad de que un 1.62% de cambio cuando el valor de F sea tan grande que podría ocurrir debido al ruido.

Tabla 22. ANOVA de Superficie de Respuesta Modelo Cúbico reducido de la Deformación en la tracción de las películas

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	G.L	Media de cuadrados	F-valor	Valor-p Prob>F
Modelo	2160.77	16	135.05	19.29	0.0162
A-Almidón	102.46	1	102.46	14.63	0.0315
B-Agua	14.58	1	14.58	2.08	0.2447
C-Glicerol	12.40	1	12.40	1.77	0.2753
D-Proteína	33.70	1	33.70	4.81	0.1158
AB	2.16	1	2.16	0.31	0.6171
AC	524.82	1	524.82	74.96	0.0032
AD	165.45	1	165.45	23.63	0.0166
BC	22.88	1	22.88	3.27	0.1684
BD	148.95	1	148.95	21.28	0.0192
CD	60.27	1	60.27	8.61	0.0608
A ²	598.07	1	598.07	85.42	0.0027
B ²	322.49	1	322.49	46.06	0.0065
C ²	67.74	1	67.74	9.68	0.0529
D ²	355.35	1	355.35	50.76	0.0057
ABC	10.69	1	10.69	1.53	0.3046
ACD	3.75	1	3.75	0.54	0.5173
Residual	21.00	3	7.00		
Falta de ajuste	1.92	1	1.92	0.20	0.6976
Error puro	19.08	2	9.54		
Correl. Total	2181.77	19			

Fuente: *Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).*

Los valores de "Prob> F" menos de 0,0500 indican los términos del modelo, son significativas al 5%, y los valores superiores a 0.1000 indican los términos de modelo no son significativos.

Entonces se concluye que con un 95% de certeza existen diferencias altamente significativas entre los efectos principales como son el almidón del mismo modo, los efectos secundarios que inciden significativamente en las interacciones de almidon², agua², proteína², almidón y glicerol; almidón y proteína; y agua y proteína al cambiar del nivel inferior 1.5% al nivel superior 40.5% de la deformación de la fractura en las películas, rechazándose de esta forma la hipótesis nula bajo el mismo nivel de significación. Así mismo el coeficiente de variabilidad muestra un valor de 13.69%, hecho que nos demuestra que los datos analizados se encuentran dentro de una distribución normal.

El modelo matemático obtenido en términos de los factores actuales o naturales se indica en la Ec. (22).

$$\begin{aligned} \text{Deformación en la tracción} = & -6375.88 + 83.45z_1 + 139.71z_2 + 44.301z_3 - 550.98z_4 - 0.91z_1z_2 - 44.07z_1z_3 + 33.56z_1z_4 \\ & - 0.71z_2z_3 + 7.19z_2z_4 - 87.86z_3z_4 - 6.63z_1^2 - 0.76z_2^2 - 8.72z_3^2 - 179.83z_4^2 + 0.70z_1z_2z_3 + 6.22z_1z_3z_4 \end{aligned} \quad (22)$$

Por otro lado, el coeficiente de determinación fue de 0.9904 y R_{Adj}^2 de 0.9390 lo que nos indica un buen ajuste del modelo a los datos experimentales, con un nivel de significancia del 95 %. Estas observaciones se corroboran por las gráficas de la variación de la deformación en la fractura.

En la Figura 27, se presenta la variación de la probabilidad normal comparado con la distribución residual, donde la diagonal es la distribución normal (línea recta) y los puntos son los residuales, observándose poca dispersión, lo que indica que los datos experimentales y los estimados por el modelo no se desvían sustancialmente, corroborado por la desviación estándar de 2.65 y una media de 19.32%.

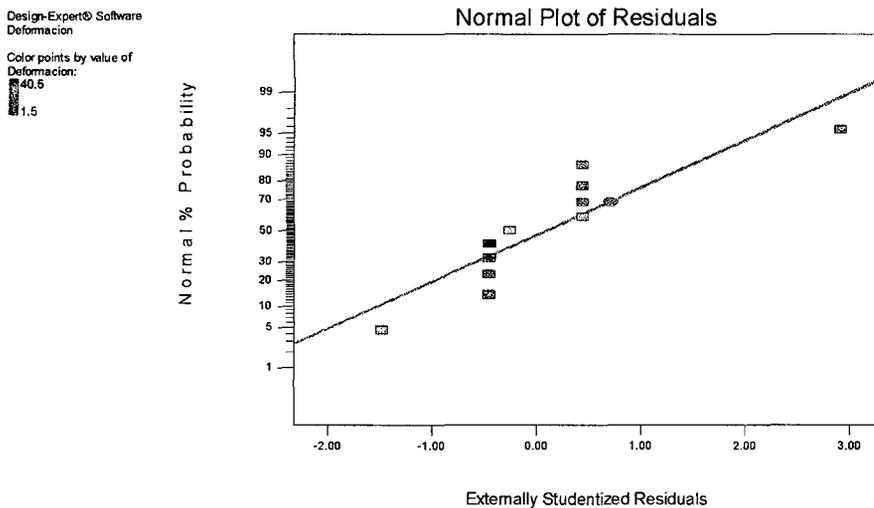


Figura 27. Gráfica normal de los Residuales de la Deformación en la tracción

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Sobre la base de este modelo, los gráficos de superficie de respuesta se construyeron para la deformación en la fractura, como se puede observar en la Fig. 28.

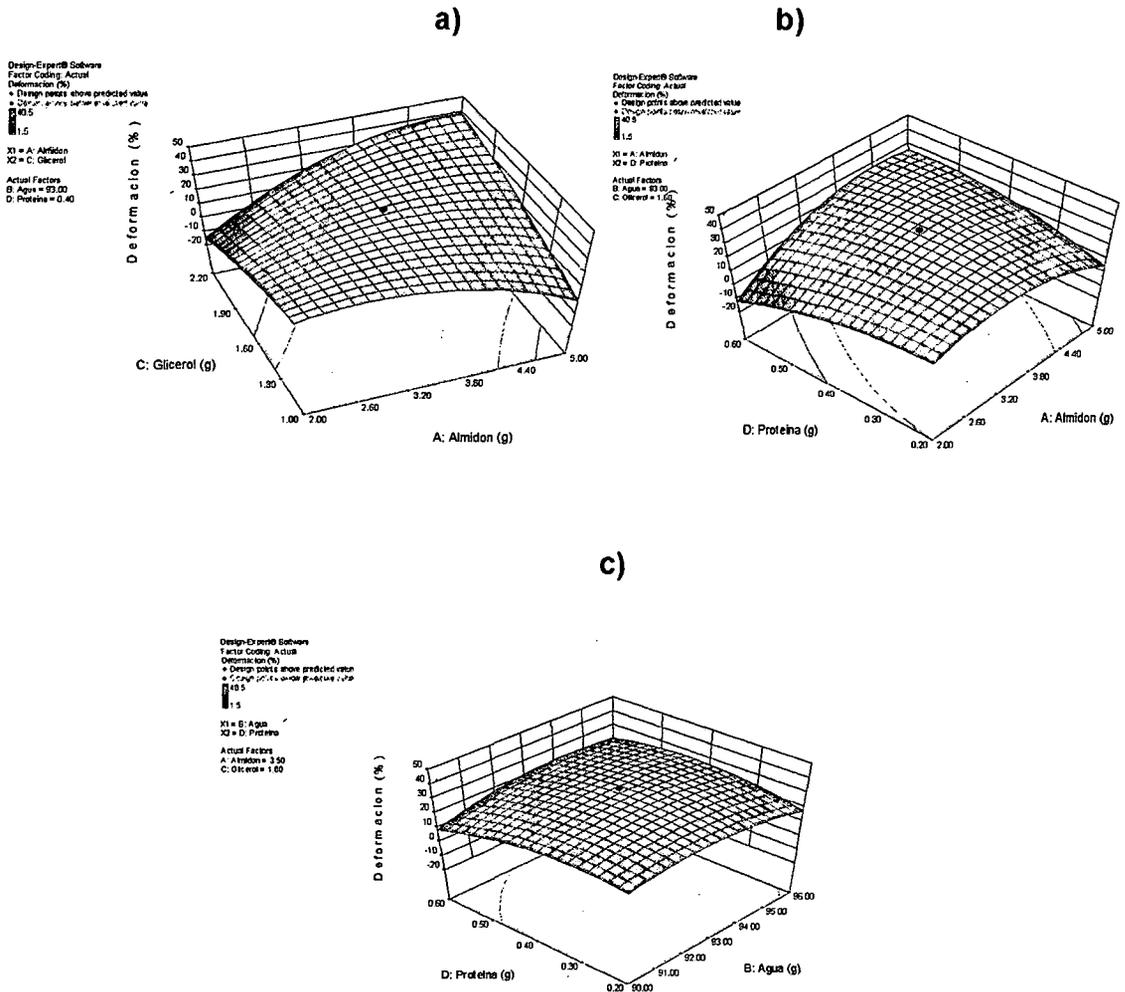


Figura 28. Variación la Deformación en la tracción de la película como funciones de a) Almidón–Glicerol, b) Agua–Proteína y c) Agua–Proteína

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Se observó que el almidón modificado tuvo efecto significativo lineal y cuadrático en la deformación de las películas por lo que disminuyó la deformación en la ruptura. De la misma manera se observó que el efecto significativo cuadrático de la proteína; y almidón y proteína. Diversos investigadores han reportado valores similares en películas compuestas de almidón de maíz y quitosano (Xu y col., 2005b; García y col., 2006) y almidón de “cassava” y quitosano (Bangyekan y col., 2006).

De diferente forma el agua con efecto significativo cuadrático y las interacciones de agua y proteína favorecen aumentando la deformación en la ruptura de la película. Al igual que el contenido de almidón y glicerol presentan un efecto significativo en la deformación en la ruptura, lo que indica que un aumento en el contenido de glicerol contribuye al aumento de la deformación en la prueba de respuesta de tracción.

Resultados de la deformación en la ruptura para películas biodegradables oscilaron entre 4.596 y 121.00% para películas biodegradables de almidón de yuca, proteína de soya y glicerol según *Oliveira, (2009)*. Estos valores superan a los resultados de esta investigación obteniendo así películas con escasa deformación en la ruptura.

Teniendo el modelo matemático que representa adecuadamente a los datos experimentales, es importante establecer los valores óptimos de los factores como se puede denotar en la Ec. (20) y en la Tabla 23 cuya deformación en la ruptura sea máxima.

Tabla 23. Valores óptimos de la Deformación en la tracción de la película biodegradable

Factor	Óptimo
Deformación en la tracción (%)	28.31
A-Almidón (g.)	2
B-Agua (g.)	90
C-Glicerol (g.)	1.0
D-Proteína (g.)	0.2
Desirability	0.928

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

La optimización realizada tiene una conveniencia de 0.928, el mismo que es cercano a la unidad, indicativo a las características de la deformación en la tracción en función a los parámetros analizados son deseables como se observa en la Fig. 29.

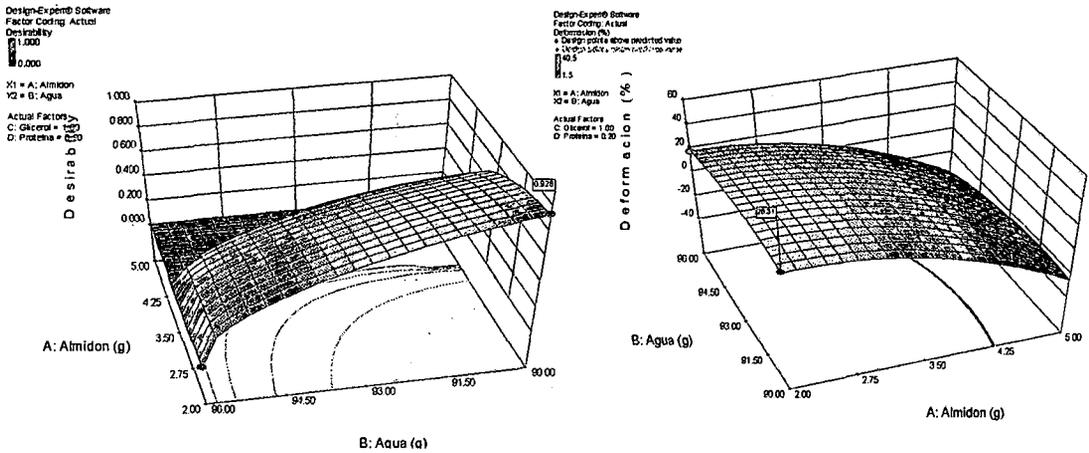


Figura 29. Conveniencia y valores óptimos en la película biodegradable de la variable Deformación en la tracción (D = 0.928)

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Por consiguiente, el modelo matemático en términos de los factores actuales puede usarse para realizar predicciones en función a la variación de la deformación de elasticidad de la película al modificar los valores de los factores analizados.

c. Modulo de Elasticidad

Según el análisis de varianza (ANOVA) del modelo como se puede observar en la Tabla 24, a través de la prueba de Test-Fisher, representa significativamente a los datos experimentales para un valor de confiabilidad del 95 % ($\alpha = 0.05$) y sólo hay una posibilidad de que un 0.29% de cambio cuando el valor de F sea tan grande que podría ocurrir debido al ruido.

Tabla 24. ANOVA de Superficie de Respuesta Modelo Cúbico reducido del Modulo de elasticidad de las películas

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	G.L	Media de cuadrados	F-valor	Valor-p Prob>F
Modelo	1609.69	15	107.31	27.30	0.0029
A-Almidón	5.79	1	5.79	1.47	0.2916
B-Agua	3.52	1	3.52	0.90	0.3975
C-Glicerol	10.17	1	10.17	2.59	0.1830
D-Proteína	11.39	1	11.39	2.90	0.1639
AB	2.02	1	2.02	0.51	0.5127
AC	121.55	1	121.55	30.92	0.0051
AD	6.85	1	6.85	1.74	0.2572
BC	0.056	1	0.056	0.014	0.9106
BD	148.01	1	148.01	37.65	0.0036
CD	0.38	1	0.38	0.097	0.7715
A ²	442.99	1	442.99	112.70	0.0004
B ²	9.16	1	9.16	2.33	0.2015
C ²	3.35	1	3.35	0.85	0.4079
D ²	5.20	1	5.20	1.32	0.3142
ABD	86.66	1	86.66	22.05	0.0093
Residual	15.72	4	3.93		
Falta de ajuste	12.91	2	6.45	4.59	0.1790
Error puro	2.81	2	1.41		
Correl. Total	1625.41	19			

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Los valores de "Prob> F" menos de 0,0500 indican los términos del modelo, son significativas al 5%, y los valores superiores a 0.1000 indican los términos de modelo no son significativos.

Entonces se concluye que con un 95% de certeza existen diferencias altamente significativas entre los efectos secundarios que inciden significativamente en las interacciones de almidón², almidón y glicerol; agua y proteína; y almidón, agua y proteína al cambiar del nivel inferior 1.78% al nivel superior 35.91% del modulo de elasticidad en las películas, rechazándose de esta forma la hipótesis nula bajo el mismo nivel de significación. Así mismo el coeficiente de variabilidad muestra un valor de 17.33%, hecho que nos demuestra que los datos analizados se encuentran dentro de una distribución normal.

El modelo matemático obtenido en términos de los factores actuales o naturales se indica en la Ec. (23).

$$\begin{aligned} \text{Modulo de elasticidad} = & 1834.88 - 141.32z_1 - 31.60z_2 + 35.51z_3 - 1824.09z_4 + 1.31z_1z_2 - 11.31z_1z_3 + 332.18z_1z_4 \\ & + 4.66z_3z_4 + 5.71z_1^2 + 0.13z_2^2 - 1.94z_3^2 - 21.75z_4^2 - 3.66z_1z_2z_4 \end{aligned} \quad (23)$$

Por otro lado, el coeficiente de determinación fue de 0.9903 y R_{Adj}^2 de 0.9541 lo que nos indica un buen ajuste del modelo a los datos experimentales, con un nivel de significancia del 95 %. Estas observaciones se corroboran por las gráficas de la variación del modulo de elasticidad.

En la Figura 30, se presenta la variación de la probabilidad normal comparado con la distribución residual, donde la diagonal es la distribución normal (línea recta) y los puntos son los residuales, observándose poca dispersión, lo que indica que los datos experimentales y los estimados por el modelo no se desvían sustancialmente, corroborado por la desviación estándar de 1.98 y una media de 11.44 MPa.

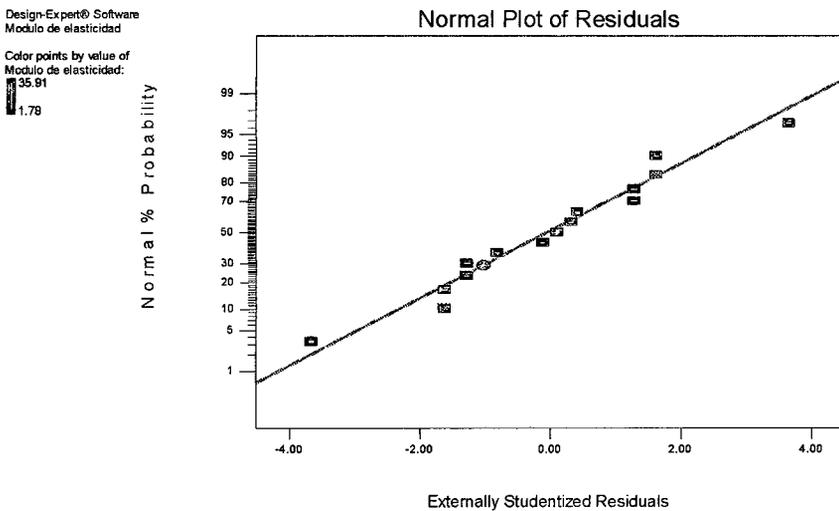


Figura 30. Gráfica normal de los Residuales del Modulo de elasticidad

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Sobre la base de este modelo, los gráficos de superficie de respuesta se construyeron para el modulo de elasticidad, como se puede observar en la Fig. 31.

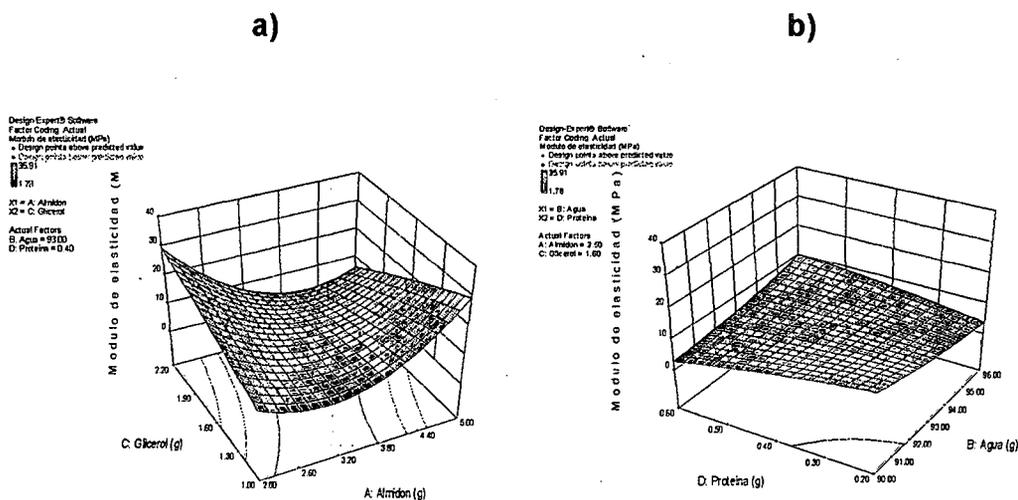


Figura 31. Variación del Modulo de elasticidad de la película como funciones de a) Almidón–Glicerol, b) Agua–Proteína

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Se observó que existe efecto significativo cuadrático en contenidos altos del almidón modificado y la interacción de almidón, agua y proteína por lo cual aumenta el modulo de elasticidad haciéndolo más rígido la película biodegradable.

Sin embargo la interacción del almidón y glicerol tuvo efecto significativo en la reducción del modulo de elasticidad. El efecto de la adición de glicerol en la reducción del módulo elástico también fue relatado por *Lima; Andreani; Soldi (2007)*. Estos autores observaron que aparentemente la adición de sorbitol 30 % de las interacciones con polímeros, aumentó el volumen libre entre las cadenas, que conduce a una reducción en el módulo de elasticidad.

De la misma forma para la reducción del modulo, la interacción del agua y la proteína tiene efecto significativo cuando los valores del agua son mayores.

Resultados del modulo de elasticidad para películas biodegradables de almidón de yuca, proteína de soya y glicerol oscilaron entre 0.1710 a 211.6380 MPa según *Oliveira, (2009)*. Por otro lado *Ruano, (2009)* reportó para películas biodegradables de fariña de yuca y proteína de soya obtuvieron resultados de modulo de elasticidad de 1.15 a 11.11Mpa. En la presente investigación se obtuvo valores bajos comparados con la literatura por consiguiente la película no es rígida para la utilización en empaques de alimentos.

Teniendo el modelo matemático que representa adecuadamente a los datos experimentales, es importante establecer los valores óptimos de los factores como se puede denotar en la Ec. (14) y la Tabla 25 cuyo modulo de elasticidad sea mínimo, porque a mayor modulo el material es más tenaz o rígido.

Tabla 25. Valores óptimos del Modulo de elasticidad de la película biodegradable

Factor	Óptimo
Modulo de elasticidad (MPa)	19.10
A-Almidón (g.)	2
B-Agua (g.)	90
C-Glicerol (g.)	1.0
D-Proteína (g.)	0.2
Desirability	0.838

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

La optimización realizada tiene una conveniencia de 0.838, el mismo que es cercano a la unidad, indicativo a las características del modulo de elasticidad en función a los parámetros analizados son deseables como se observa en la Fig. 32.

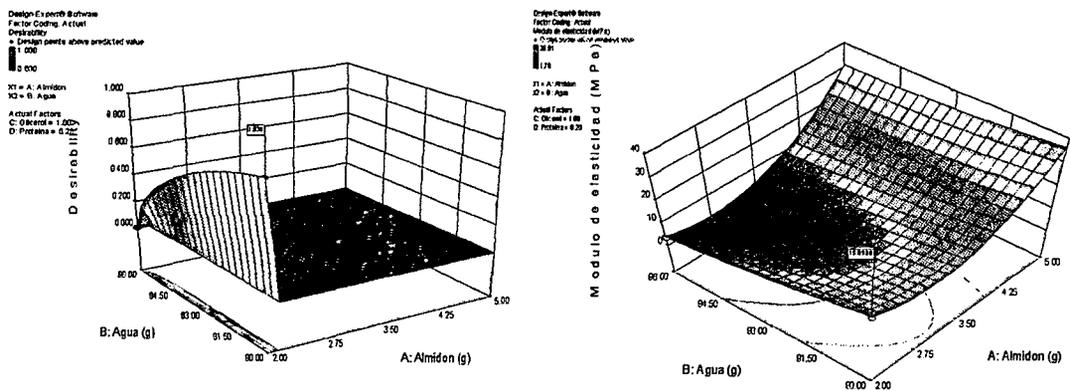


Figura 32. Conveniencia y valores óptimos en la película biodegradable de la variable Modulo de elasticidad (D = 0.838)

Fuente: Elaboración propia - Design-Expert 9, (2013).

Por consiguiente, el modelo matemático en términos de los factores actuales puede usarse para realizar predicciones en función a la variación del modulo de elasticidad de la película al modificar los valores de los factores analizados.

4.4.8. Microestructura de las películas

Se muestra en la Fotografía 33 las películas de almidón de yuca doblemente modificado, observados por microscopio óptico (Leica DM-500) con magnificaciones de 20X y 10X con tinción de azul de metileno para una mejor visualización de las moléculas, se encontraron no bien definidas la muestras (1, 2 y 6), deformes (4, 5, 22 y 24) y con estructura granular de formas ovaladas-truncadas (8, 9, 11, 14, 17, 18, 19, 20, 25 y 27) característica de los almidones de yuca modificados. También se observaron superficies con sinéresis en las películas con menor contenido de glicerol (8, 9, 12, 19, 21 y 23).

Se ha planteó que la solubilidad de la amilosa y la amilopectina en los plastificantes es generalmente limitada y podría estar relacionada con el nivel de disrupción y fusión de los gránulos (*Thiré et al., 2003*). Otro estudio planteó, que la poca solubilidad de los polímeros en los plastificantes puede generar separación de fases en el interior de la matriz termoplástica entre estos y los polímeros del almidón, produciendo fragilidad y fractura en las superficies, debido a la rápida recristalización de los polímeros (*Yuryev et al., 1995*).

U. CONCLUSIONES

Del trabajo de tesis se puede desprender como conclusiones, lo siguiente:

- A través de la metodología sugerido por *Montoya (2007)*, se aisló almidón nativo de la raíz de yuca (*Manihot esculenta C.*), con un rendimiento de 25%, presentando un resultado comparable con el trabajo realizado por *Aristizábal y Sánchez (2007)*.
- En la modificación del almidón por oxidación con hipoclorito de sodio al 1.5% se obtuvo carbonilos 0.029%, carboxilos 0.083%, posteriormente para el almidón oxidado y acetilado se obtuvo acetilos 1.133% y grado de sustitución de 0.043%; estos resultados son favorables con respecto a otras investigaciones realizadas, por lo cual se garantizó la doble modificación del almidón nativo de la raíz de yuca, por medio de estos se obtuvieron características como la capacidad formadora de películas biodegradables y modificaciones en sus propiedades tales como: fuertes, resistentes, flexibles y con buena apariencia.
- Se determinó la composición química de la yuca y almidones, se encontró que el análisis proximal se mantiene en el rango de otras investigaciones realizadas. En cuanto se refiere a la oxidación del almidón, ocurre el efecto hidrofílico especialmente para la humedad donde el contenido se eleva y para los demás análisis ocurre el efecto de la degradación de las moléculas de menor peso molecular por lo que el contenido disminuye. En la acetilación ocurrió de distinta manera ya que los valores volvieron a ser similares al del almidón nativo debido a la introducción del grupo acetilo.
- En la presente investigación se afirma que es posible obtener películas biodegradables en condiciones adecuadas utilizando almidón de yuca doblemente modificado, proteína de soya y glicerol como plastificante mediante la técnica de casting. Las películas producidas a partir de soluciones más concentradas de glicerol llevaron a aumento de espesor, tensión y deformación en la ruptura, y a la reducción de la opacidad y módulo de elasticidad. Además altas concentraciones de proteína de soya reducen la permeabilidad al vapor de agua y el módulo de elasticidad así

como una mayor solubilidad en agua. El almidón modificado en la elaboración de las películas biodegradables ejercen cambios en la microestructura del almidón y cambian las propiedades del almidón nativo por consiguiente contribuye a la reducción de la humedad, permeabilidad del vapor de agua, deformación en la ruptura y aumenta el modulo de elasticidad.

- Utilizando el método de la función de conveniencia fue posible optimizar los resultados experimentales obtenidos a partir de los modelos matematicos y un D-óptimo para la formulación de la obtención de películas biodegradables, estos valores dieron como conveniente la muestra 19 con los siguiente óptimos: humedad de 14.84%, solubilidad de 20.54%, espesor de 0.11mm, permeabilidad de vapor de agua (PVA) de 0.03g.mm/h.m².KPa, opacidad de 3.24%, tensión en la ruptura de 5.22MPa, deformación en la ruptura de 28.31% y modulo de elasticidad de 19.10 MPa.

VI. RECOMENDACIONES

La investigación realizada permite hacer las siguientes recomendaciones, debido a que según el análisis realizado de los resultados aún hay aspectos que son necesarios investigar.

- ❖ Estudiar el efecto reológico de las soluciones de las películas biodegradables.
- ❖ Realizar espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (EITF) para corroborar los grupos acetilo y Microscopía electrónica de barrido (MEB) para visualizar mejor los gránulos de almidón modificado, justificar el nivel molecular y ver posibles interacciones del almidón modificado entre la proteína y el glicerol en las características físicas de las películas.
- ❖ Evaluar el tiempo de vida útil de las películas biodegradables en diversas condiciones de humedad relativa, por análisis dinámico-mecánico y difracción de rayos x.

VII. BIBLIOGRAFIA

- Aristizábal, J.** y Sánchez T. Guía Técnica para Producción y Análisis de almidón de yuca. Servicio de tecnologías de Ingeniería Agrícola y Alimentaria. Boletín de Servicios Agrícolas de la FAO – Organización de las Naciones Unidas para la agricultura y la alimentación. Roma; 2007. [Actualizado 15 Sep 2007; citado 13 Nov 2013]. Disponible en: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/010/a1028s/a1028s.pdf>
- Arvanitoyannis, I.,** Psomiadou, E., Nakayama, A. Edible films made from sodium caseinate, starches, sugars or glycerol, Carbohydrate Polymers; 1996. v.31, p. 179-192,
- Autio, K.,** Suortti, T., Hamunen, A., Poutanen, K. 1992. Microstructural and physicochemical properties of oxidized potato starch for paper coating. Starch/Stärke.44: p. 393-398.
- Bangyekan, C.,** Duangdao, A-O., Srikulkit, K. 2006. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. Carbohydrate Polymers. 63: p.61-71.
- Banker, G.S.;** Gore, A.Y., Swarbrick, J. Water vapor transmission properties of free polymer films. Journal of pharmaceutical sciences, v.18, p.457-466, 1966. apud Park, H. J.; Chinnan, M. S. Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. Journal of Food Engineering. 1995. v.25, n.4, p. 497-507.
- Barreto, P. L. M.** Propriedades Físico-Químicas de Soluções Formadoras e de Filmes de Caseinato de Sódio Plastificados com Sorbitol. Doutorado. Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências, Florianópolis; 2013. 114 folhas.
- Baumann, Mg.** et al. Plastics solid waste management the role of source reduction, re-use, biodegradability and incineration in future, Antec'98, vol.2, Conference Proceedings, SPE, Atlanta, USA; 1998.
- Betancur-Ancona, D.** Caracterización Molecular, Nutricia y Funcional de Almidones de *Phaseolus unatus* y *Mucuna pruriens*. México. Tesis (Doctorado en Ciencias, Alimentos), Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas; 2001.
- Bizot, H.,** Le Bail, P., Leroux, B., Roger, P. and Buléon, A. Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds. Carbohydrate Polymers; 1997. 32: 33-50.
- Boruch, M.** Transformation of potato starch during oxidation with hypochlorite; 1985. 37(3): 91-98.
- Brother, G.H.;** Mckinney, L.L. Protein Plastics from Soybean Products. Ind. Eng. Chem; 2002. v. 31, n.1, p. 84-87, 1939. apud ROUILLY, A. & RIGAL, L. Agro-Materials: A Bibliographic Review. Journal of Macromolecular Science. Part C-Polymer Reviews. v. C42, n. 4, p. 441-479.

- Callegarin, F. et al.** 1997. Lipids and Biopackaging. *Journal of American Oil Chemistry Society*, v. 74, n. 10, p. 1183-1192
- Cao, N., Fu, Y., He, J.** 2007. Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. *Food Hydrocolloids* v.21, p. 1153-1162.
- Ceballos H. y de la Cruz G. A.** Taxonomía y morfología de la yuca. En: *La Yuca en el Tercer Milenio. Sistemas Modernos de Producción, Procesamiento, Utilización y Comercialización*. CIAT, CLAYUCA, Ministerio de Agricultura y Desarrollo y FENAVI. Cali. 2004. [Actualizado 03 may 2002; citado 02 jun 2012]. Disponible en: http://books.google.com.pe/books/about/La_Yuca_en_el_Tercer_Milenio_Sistemas_Mo.html?id=I18Dz9sYZO8C
- Cereda, M. P., Bertolini, A.C., Evangelista. R.M.** Uso de amido em substituição às ceras na elaboração de "filmes" na conservação pós-colheita de frutas e hortaliças : Estabelecimento de curvas de secagem. In: *Congresso Brasileiro de Mandioca*, 7, 1992, Recife. Resumos... Recife: Sociedade Brasileira de Mandioca; 1992. p. 107.
- Chandra, R. and Rustgi, R.** 1998. Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*. 23(7): 1273-1335.
- Chen, H.** 1995. Functional properties and application of edible films made of milk protein. *Journal of Dairy Science*, v. 78, p.2563-2583
- Cho, S. Y., Rhee, C.** 2004. Mechanical properties and water vapor permeability of edible films made from fractionated soy proteins with ultrafiltration. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, v. 37, n.8, p. 833-839.
- Ciacco, C. F.; Cruz, Y.K.** 1986. Como fazer massas. São Paulo: Ícone, 127p
- CIAT.** La industria de almidón en el departamento del Cauca, Colombia. CORPOTUNIA, CIRAD, CETEC, UNIVALLE, Fundación Carvajal y CIAT. Cali, Colombia; 1995. 16 pp.
- Crank, W. M.** The mathematics of diffusion. London: Oxford University Press, 1975. apud Henrique, C. M.; Cereda, M. P.; Sarmiento, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*; 2008. v. 28, n. 1, p. 231-24,.
- Cuq, B., Gontard, N., Guilbert, S.** Protein as agricultural polymers for packaging production. *Cereal Chemistry*; 1998. v.75, n.1, p.1-9,
- Davaço, T.** Desenvolvimento e Caracterização de Biofilmes à base de Gelatina, Triacetina, Ácido esteárico ou Ácido capróico e Surfactantes. Campinas. Tese (Mestrado em Alimentos e Nutrição). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. ; 2006. p. 130.
- Desrumaux, A.; Bouvier, J. M. And J. Burri.** 1998. Corn grits particle size and distribution effects on the characteristics of expanded extrudates. *Journal of Food Science*, v. 63, n. 5, p. 857-863.

- Ellis, R.P.;** Cochrane, M. P.; Dale, M. F. B.; Duffus, C. M.; Lynn, A.; Morrison, I. M.; Prentice, R. D. M.; Swanston, J. S.; Tiller, S. A. Starch production and industrial use (Review). *Journal of Science Food and Agriculture*; 1998. v.77, n.3, p. 289-311.
- Englezos, P.** and Kalogerakis, N. 2001. Applied parameter estimation for chemical engineers, 15-19p Marcel Dekker, N.Y. New York Basel
- Filho, R.P. et al.** Avaliação da biodegradação de PHB, PHB-V e PCL em solo compostado. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 2001, Gramado-RS, Brasil. *CD- Rom. Trabalho nº.442*, p.1244-1247.
- Forsell, P.,** Hamunen, A., Autio, K., Suortti, P. and Poutanen, K. 1995. Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. *Starch/Stärke*. 47(10): p.371-377.
- Franchetti, S. M. M.;** Marconato, J. C. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. *Quimica Nova*; 2006. v. 29, n. 4, p. 811-816.
- Fritz, H. G.;** Seidenstucker, T.; Bolz, U. And Juza, M. Study on production of thermoplastics and fibers based mainly on biological materials. Stuttgart. European Commission; 1994. p. 392
- García, M. A.,** Martino, M. N. and Zaritzky, N. E. 2000b. Microstructural characterization of plasticized starch-based films. 52: p.118-124.
- Gatenholm, P.** 2001. Humidity-induced structural transitions in amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*. 45: p.209-217.
- Gontard, N.,** Guilbert, S., Cuq, J.L. Edible wheat gluten films: influence of the main processes variables on films properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*, 1992. v.57, n.1, p. 190-195.
- Graaf, R. A.,** Broekroelofs, A. and Janssen, L. P. M. 1998. The acetylation of starch by reactive extrusion. 50(5): p.198-205.
- Griffin, G.J.L.** US PATENT no 4.021.388, 1977. apud Mali, S., Grossmann, M.V.E., Garcia, M.A., Martino, M.M., Zaritzky, 2004. N.E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, v.56, p. 129-135 Han, J.H. (Ed.). Elsevier, Academic Press, CA. p. 321.
- Hoseney, R. C.** Principios de Ciencia y Tecnología de Cereales. Editorial Acribia, S. A. 1980. p. 31-39.
- Huang, J.** 2006. Function-Structure Relationships of Acetylated Pea Starches. The Netherlands, 2006. p.152. Ph.D. thesis. Wageningen University. 2006.
- Hulleman, S. H. D.,** Kalisvaart, M. G., Janssen, F. H. P., Feil, H. And Vliegthart, J. F. G. 1999. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches. *Carbohydrate Polymers*. 39: p351-360.
- Jane, J. L.,** Kasemsuan, T., Leas, S., Zobel, H. and Robyt, J. F. 1994. Anthology of starch granule morphology by scanning electron microscopy. 46: p121-129.

- Kim, D. H., Na, S. K. and Park, J. S.** 2003. Preparation and characterization of modified starch-based film reinforced with short pulp fiber. II. Mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 88: 2108-2117.
- Krochta, J. M.; Mulder-Johnston, C.** Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technol*; 1997. v.74, n.2, p. 115-118.
- Kuakpetoon, D. and Wang Y. J.** 2001. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. 53: 211-218.
- Kunte, L.A.; Gennadios, A.; Cuppett, S.L.; Hanna, M.A.; Weller, C.L.** Cast, 1997. Films from Soy Protein Isolates and Fractions. *Cereal Chemistry*, v. 74, n. 2, p.115-118
- Laohakunjit, N. and Noomhorm, A.** 2004. Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. 56: 348-356.
- Larotonda, F. D. S., Matsui, K. N., Soldi, V. and Laurindo, J. B.** 2004. Biodegradable films made from raw and acetylated cassava starch. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 47(3): 477-484.
- Lima, A. M. F.; Andreani, L.; Soldi, V.** 2007. Influência da adição de plastificante e do processo de reticulação na morfologia, Absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio. *Química Nova*, v. 30, n. 4, p. 832-837,
- Lindeboom, N., P. R. Chang. y R. T.** 2004. Tyler, Analytical, Biochemical and Physicochemical Aspects of Starch Granule Size, with Emphasis on Small Granule Starche; 56, 89-99
- Lineback, D. R.** 1984. The starch granule organization and properties. *Bakers Digest*. 13: 16-21.
- Liu, Z.** (2005). Edible films and coatings from starches. In: *Innovations in Food Packaging*.
- Lourdin, D., Coignard, L., Bizot, H. and Colonna, P.** 1997b. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*. 38: 5401-5406.
- Lourdin, D., Della Valle, G. and Colonna, P.** 1997a. "Antiplasticization" in starch-glycerol films. *Journal of Applied Polymer Science*. 63: 1047-1053.
- Mali, S., Grossmann, M. V. E., García, M. A., Martino, M. N. and Zaritzky, N. E.** 2002. Microstructural characterization of yam starch films. *Carbohydrates Polymers*. 50:379-386.
- Mali, S., Grossmann, M.V.E., García, M.A., Martino, Mm.,Zaritzky, N.E.** 2004. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, v.56, p. 129-135,
- Mali, S.; Grossmann, M. V. E.** Effects of yam starch films on storability and quality of fresh strawberries (*Fragariaananassa*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington; 2003. p.7055-7011.
- Mano, E. B., Mendes, L. C.** Avaliação das propriedades dos polímeros. In: *Introdução a Polímeros*. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo, Brasil; 1999. p. 58-64.

- Mauer, L.J.; Smith, D.E.; Labuza, T.P.**, 2000. Water vapor permeability, mechanical, and structural properties of edible β -casein films. *Internacional Dairy journal*, v. 10, p.353-358
- Mauri, A.N.; Afión, M.** 2006. Effect of solution Ph on solubility and some structural properties os soybean protein isolate films.*Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 86, p. 1064-1072.
- Meyhar, G. E. and Han, J. H.** 2004. Physical and mechanical properties of high-amylose rice and pea starch films as affected by relative humidity and plasticizer. *Journal of Food Science*. 69(9): 449-454.
- Michaeli, W. et al.** , 1995. *Tecnologia dos Plásticos*. Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, Introdução e Lição 1, p. 1-13.
- MINAG.** “Ministerio de Agricultura” Madre de Dios, Perú miofibrilares e elaboração de biofilmes; 2010. 83p.
- Monterrey-Quintero E. S.** 1998. Caracterização físico-química de proteínas
- Montgomery D.** *Análisis y Diseño de Experimentos*. Séptima edición, New York; 2008.
- Montoya H.** *Industrializacion de la Yuca: Obtencion de Almidón Nativo y sus Aplicaciones*. Universidad del Valle. Cauca-Colombia; 2007. p. 17-18.
- Myllarinen, P., Buleon, A., Lahtinen, R. and Forssell, P.** 2002. The crystallinity of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*. 48: 41-48.
- Netherlands**, 2006. 152p. Ph.D. thesis. Wageningen University.
- Nunes, L.R.; Rodolfo Jr., A.** *Tecnologia do PVC*. 2ª ed. São Paulo: ProEditores/Braskem. 2006. p. 448.
- Oliveira, C. S.; Grden, L.; Ribeiro, M. C. O.** Utilização de filmes comestíveis em alimentos. *Série em ciência e tecnologia de alimentos: desenvolvimentos em tecnologia de alimentos*; 2007.v. 1, p. 52 – 57.
- Oliveira, L.M.; Alves, R.M.V.; Sarantópoulis, C.I.G.L.; Padula, M.; Garcia, E.E.C.; Coltro, L.** Ensaio para avaliação de embalagens plásticas e flexíveis. *Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem/ITAL*; 1996. p. 216.
- Oliveira, L.** *Obtenção e Caracterização de Filmes Biodegradáveis a partir de Misturas de Amido de Mandioca e Extrato Protéico de Soja*. Mestre em Ciências. Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, área de Concentração em Tecnologia de Alimentos. Seropédica, Rio de Janeiro; 2009. [Atualizado 23 mar 2009; citado 24 abr 2012]. Disponível em: http://www.livrosgratis.com.br/arquivos_livros/cp087624.pdf
- Ordóñez, J. A.; Rodriguez, M. I. C.; Álvarez, L. F.; Sanz, M. L. G.; Minguillón, G. D. G. F.; Perales, L.H.; Cortecero, M.D.S.**, 2005. *Tecnologia de Alimentos/Componentes dos Alimentos e Processos*,v. 1, Trad. FátimaMurad - Porto Alegre: ARTMED, - Cap. 4, p.51-54.

- Ospina B.,** Ceballos H., 2002. La yuca en el tercer milenio “Sistemas modernos de producción, procesamiento, utilización y comercialización” Publicación CIAT N° 327.
- Otey, F. H.,** Westhoff, R. P. and Russell, C. R. 1977. Biodegradable films from starch and ethylene-acrylic acid copolymer. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*. 16: 305-308.
- Paes, S. S.;** Yakimets, I.; Mitchell, J. R. 2008. Influence of gelatinization process on functional properties of cassava starch films. *Food Hydrocolloids*, v. 22, p. 788–797.
- Parovuori, P.,** Hamunen, A., Forssell, P., Autio, K. and Poutanen, K. 1995. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. *Starch/Stärke*. 47(1): 19-23.
- Paschoalick, T.M.;** Garcia, F.T.; Sobral, P.J. Do A.; Habitate, A.M.Q.B, 2003. Characterization of some functional properties of edible films based on muscle proteins of Nile Tilapia. *Food Hydrocolloids*, v. 17, p.419-427.
- Patil, R. T.;** Berrios, J. J.; Tang, J.; Pan, J. 2005; Swanson, B. Physical Characteristics of Food Extrudates - A Review. Written for presentation at the 2005 ASAE Annual International Meeting Sponsored by ASAE Tampa Convention Center Tampa, Florida, p. 1720.
- Pérez, J.** 1994. Theories of liquid-glass transition. *Journal of Food Engineering*. 22: 89114.
- Perez-Gago, M. B.,** Nadaud, P. and Krochta, J. M. 1999. Water vapor permeability, solubility, and tensile properties of heat-denatured versus native whey protein films. *Journal of Food Science*. 64(8): 1034-1037.
- Peroni, F.H.G.** 2003. Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas. São José do Rio Preto, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho".
- Pradella, J. G. C.** Biopolímeros e Intermediários Químicos. Relatório técnico n° 84396-205, Centro de Tecnologia de Processos e Produtos, Laboratório de Biotecnologia Industrial - LBI/CTPP; 2006.
- Protzman, T. F.,** Wagoner, J. A. and Young, A. H. 1967. US Patent 3344216.
- Romero-Bastida, C. A.,** Bello-Pérez, L. A., García, M. A., Martino, M. N., Solorza-Feria, J. and Zaritzky, N. E. Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources of starches. *Carbohydrate Polymers*; 2005. 60: 235-244.
- Ruano-Ortiz.** Caracterização Físico-Química de Filmes Biodegradáveis de Farinha de Mandioca e Proteína de Soja por Extrusão, Mestre em Ciências. Universidade Federal Rural Do Rio De Janeiro Instituto de Tecnologia, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, área de Concentração em Tecnologia de Alimentos. Seropédica, Rio de Janeiro; 2009.

- Rutenberg, M. W.** and Solarek, D. 1984. Starch derivatives: Production and uses. In: Starch Chemistry and Technology, 2nd Ed. Wistler, R. L., BeMiller, J. N., Paschall E. F. (Eds.). Academic Press, New York. p. 311-366.
- Sánchez-Rivera, M. M.,** García-Suárez, F. J. L., Velázquez del Valle, M., Gutierrez-Meraz, F. and Bello-Pérez, L. A. 2005. Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers*. 62: p.50-56.
- Santos, P. V.** Elaboração, aditivação e caracterização de biofilmes À base de fécula de mandioca. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos. UNICAMP; 2004.
- Sarantópoulos, C. I. G. L.;** Oliveira, L. M.; Padula, M.; Coltro, L., Alves, R. M. V.; Garcia, E. E. C. Embalagens Plásticas Flexíveis. Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades; 2002. p. 267.
- Shih, F.F.** Edible films from rice protein concentrate and pullulan. *Cereal Chemistry*; 1996. v.73, n.3, p.406-409.
- Shiku, Y.,** Hamaguchi, P. Y., Benjakul, S., Visessanguan, W., & Tanaka, M. Effect of surimi quality on properties of edible films based on Alaska Pollack. *Food Chemistry*; 2004. v. 86, n. 4, p. 493-499.
- Shimazu, A. A.;** Mali, S.; Grossmann, M. V. E. 2007. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. *Semina: Ciências Agrárias, Londrina*, v. 28, n. 1, p. 79-88, jan./mar.
- Silva, L.F.** Ensaios para avaliação da biodegradabilidade de plásticos. In: seminário das comissões técnicas da abpol, 4., , São Paulo. *Anais...* São Paulo:ABPOL; 2000. p.10-12.
- Sobral, P. J. A.,** Ocuno, D. Permeabilidade ao Vapor de Água de Biofilmes à Base de Proteínas Miofibrilares de Carne. *Braz. J. Food Technol.*, 3:11-16,. Stading, M., Rindlav-Westling; 2000.
- Sobral, P. J. A.;** Garcia, F. T.; Habitante, A. M. Q. B. & Monterreyquintero. E. S. 2004. Propriedades de filmes comestíveis produzidos com diferentes concentrações de plastificantes e de proteínas do músculo de tilápia-do-nilo. *Pesq. agropec. bras., Brasília*, v.39, n.3, p.255-262.
- Sothornvit, R.** and Krochta, J. M. 2000. Water vapor permeability and solubility of films from hydrolyzed whey protein. *Journal of Food Science*. 65(4): 700-703.
- Swain, S. N.,** Biswal, S. M., Nanda, P. K., AndNayak, P. L. 2004. Biodegradable Soy- Based Plastics: Opportunities and Challenges. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 12, n.1.
- Tharanathan, R. N.** 2005. Starch - value addition by modification. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 45: 371-384.

- Thiré, M. S.,** A. R. Simao y T. C. Andrade, 2003. *High resolution imaging of the microstructure of maize starch films*, *Carbohydrate Polymers*, 54, 149-158.
- Thomas, D. J.** and Atwell, W. A. Starch structure. In: *Starches. Practical guide for the food industry*. Eagan Press Handbook Series. St. Paul, MN. 1999. p. 1-12.
- Torneport, L. J.,** Salomonsson, B. A. C. and Theander, O. 1990. Chemical characterization of bromine oxidized potato starch. 42(11): 413-417.
- FAO.** Utilización de alimentos tropicales. Alimentos y Tubérculos. Alimentación y Nutrición. Roma; 1990. ISBN 92-5-302775-4
- Vicentini, N.M.** *Elaboração e caracterização de filmes comestíveis a base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita (Tese de Doutorado) Faculdade de Ciências Agronômicas - UNESP, Botucatu – SP.; 2003.*
- Walpole, E. R.,** Myers, H. R. y Myers, L. S. Probabilidad y estadística para ingenieros. Sexta Edición. Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A. México; 1999. p. 481482.
- Wang, Y. J.** And Wang, L. 2003. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers*. 53:207-217.
- Ward, I.M.;** Hardley, D.W. An introduction to the mechanical properties of solid polymers. Ed. John Wiley & Sons, Great Britain; 1998.
- Wiedman, W.** y E. Strobel, 1991. *Compounding of thermoplastic starch with twin-screw extruders*, 43, 138-145
- Wurzburg, O. B.** *Modified Starches: Properties and Uses*. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida; 1986. p. 1-277.
- Young, H.** Fractionation Of Starch. In: Whistler, R. L.; Bemiller, J. N.; Paschall, E. F. (Ed) *Starch chemistry and technology*. 2. ed. Orlando: Academic Press; 1984. p.249-283.
- Yuryev, V. P.,** I.E. Nemirosvkaya y T. D. Maslova, 1995. *Phase state of starch gels at different water contents*, *Carbohyd. Polym.*, 26, 43-46
- Zamudio-Flores.** *Caracterización Estructural de Películas Elaboradas de Almidón de Plátano y con Quitosano. Tesis de Doctorado. Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del Instituto Politécnico Nacional. Yautepec, Morelos, México; 2008. [Actualizado 24 oct 2008; citado 12 marz 2012]. Disponible en: [http://itzamna.bnct.ipn.mx/dspace/bitstream/123456789/3570/1/CARACTERIZACIONE STRUCTURAL.pdf](http://itzamna.bnct.ipn.mx/dspace/bitstream/123456789/3570/1/CARACTERIZACIONE%20ESTRUCTURAL.pdf)*
- Zamudio-Flores, P. B.,** Vargas-Torres, A., Pérez-González, J., Bosquez-Molina, E. and Bello-Pérez, L. A. 2006. Films prepared with oxidized banana starch: Mechanical and barrier properties. 58: 274-282.
- Zhai, M.,** Yoshii, F. and Kume, T. 2003. Radiation modification of starch-based plastic sheets. *Carbohydrates Polymers*. 52: 311-317.

Ziani, K.; Oses, J.; Coma, V.; Mate, J. I. Effect of the presence of glycerol and Tween 20 on the chemical and physical properties of films based on chitosan with different degree of deacetylation. *LWT - Food Science and Technology*, 2008. v. 41, p. 2159-2165

ANEXOS



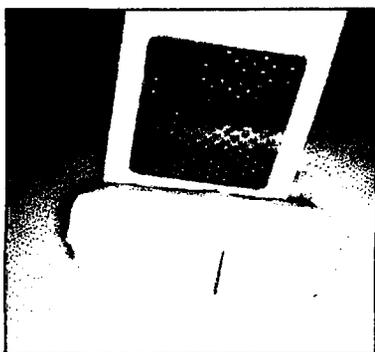
Anexo 01. Pelado de la yuca blanca.

Fuente: Elaboración propia, (2012).



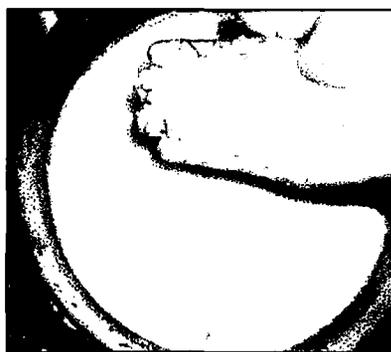
Anexo 02. Cascaras de yuca blanca.

Fuente: Elaboración propia, (2012)



Anexo 03. Rallado de la yuca blanca.

Fuente: Elaboración propia, (2012).



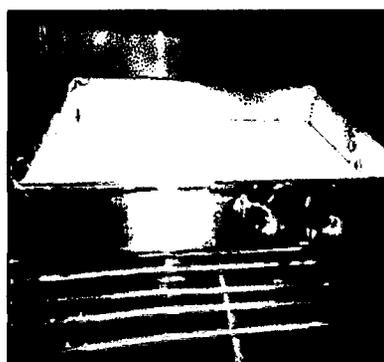
Anexo 04. Afrecho y almidón.

Fuente: Elaboración propia, (2012)



Anexo 05. Separación del almidón del afrecho.

Fuente: Elaboración propia, (2012).



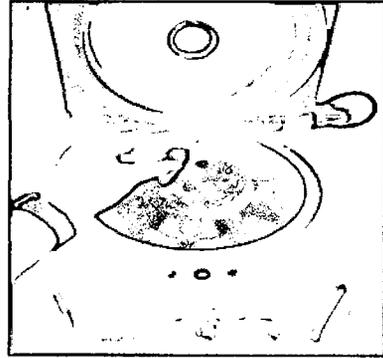
Anexo 06. Secado del almidón humedo.

Fuente: Elaboración propia, (2012)



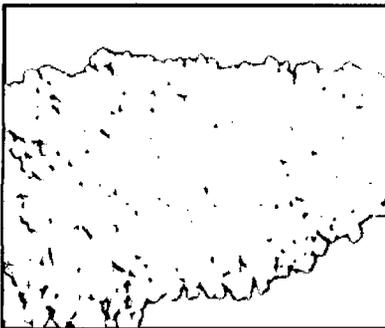
Anexo 07. Modificación por oxidación y acetilación.

Fuente: Elaboración propia, (2012).



Anexo 08. Centrifugado del almidón.

Fuente: Elaboración propia, (2012).



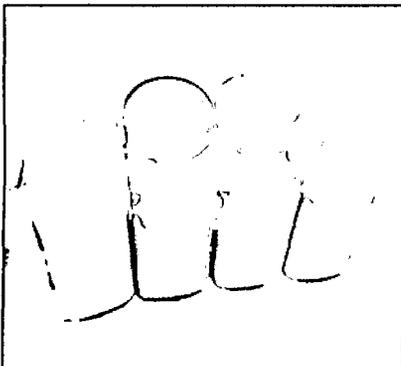
Anexo 09. almidón de yuca doblemente modificado seco.

Fuente: Elaboración propia, (2012).



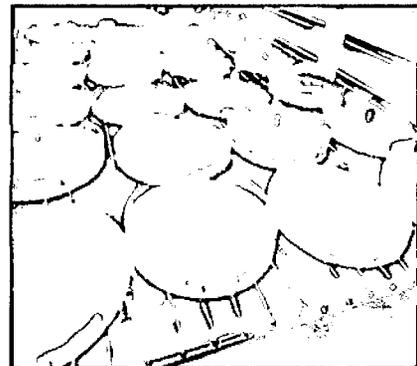
Anexo 10. Molido del almidón.

Fuente: Elaboración propia, (2012)



Anexo 11. Almacenamiento.

Fuente: Elaboración propia, (2013).



Anexo 12. Elaboración de las películas

Fuente: Elaboración propia, (2013)



Anexo 13. Secado de la películas Biodegradables.

Fuente: Elaboración propia, (2013).

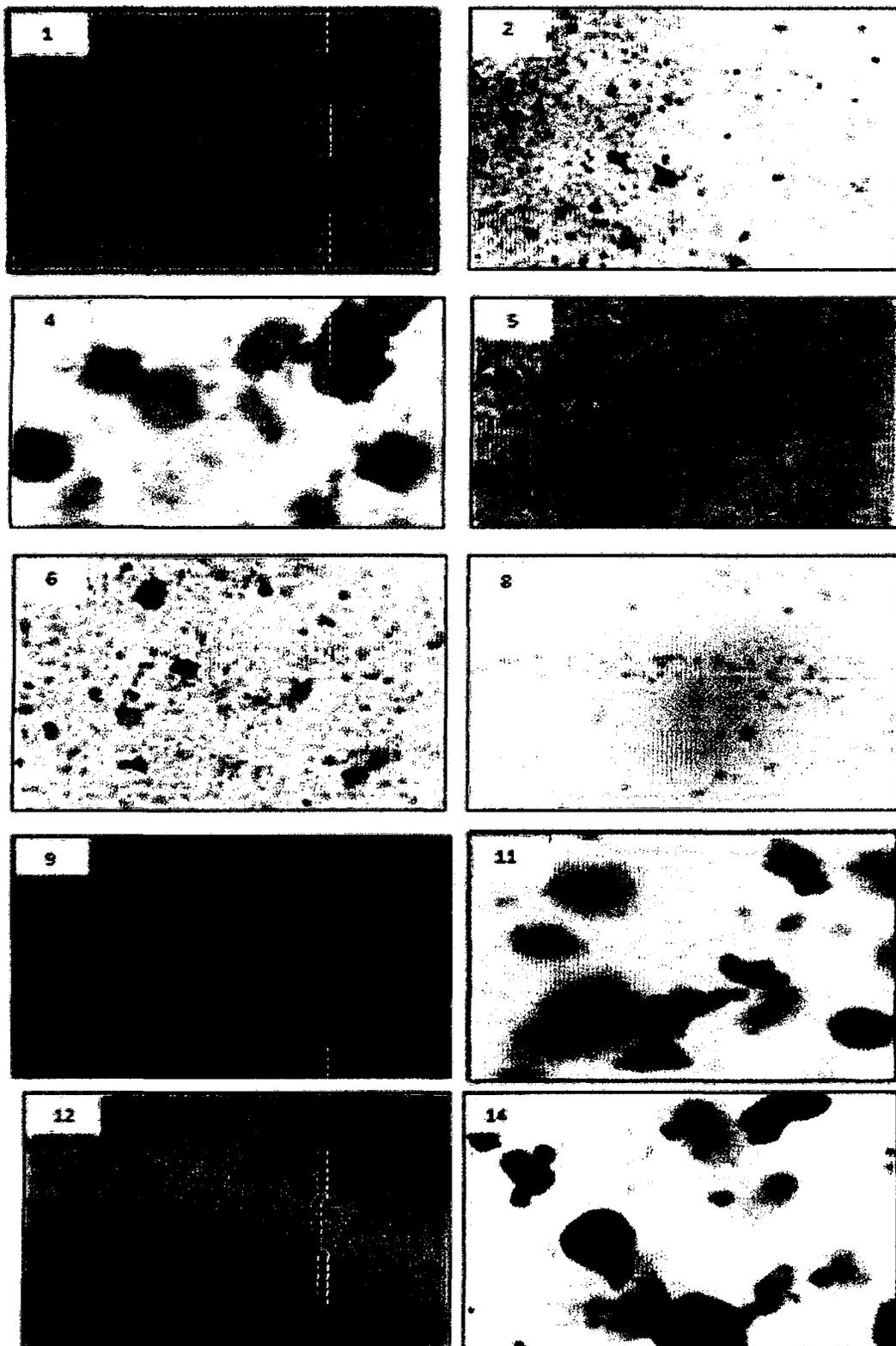


Anexo 14. Desprendimiento de la placas.

Fuente: Elaboración propia, (2013).

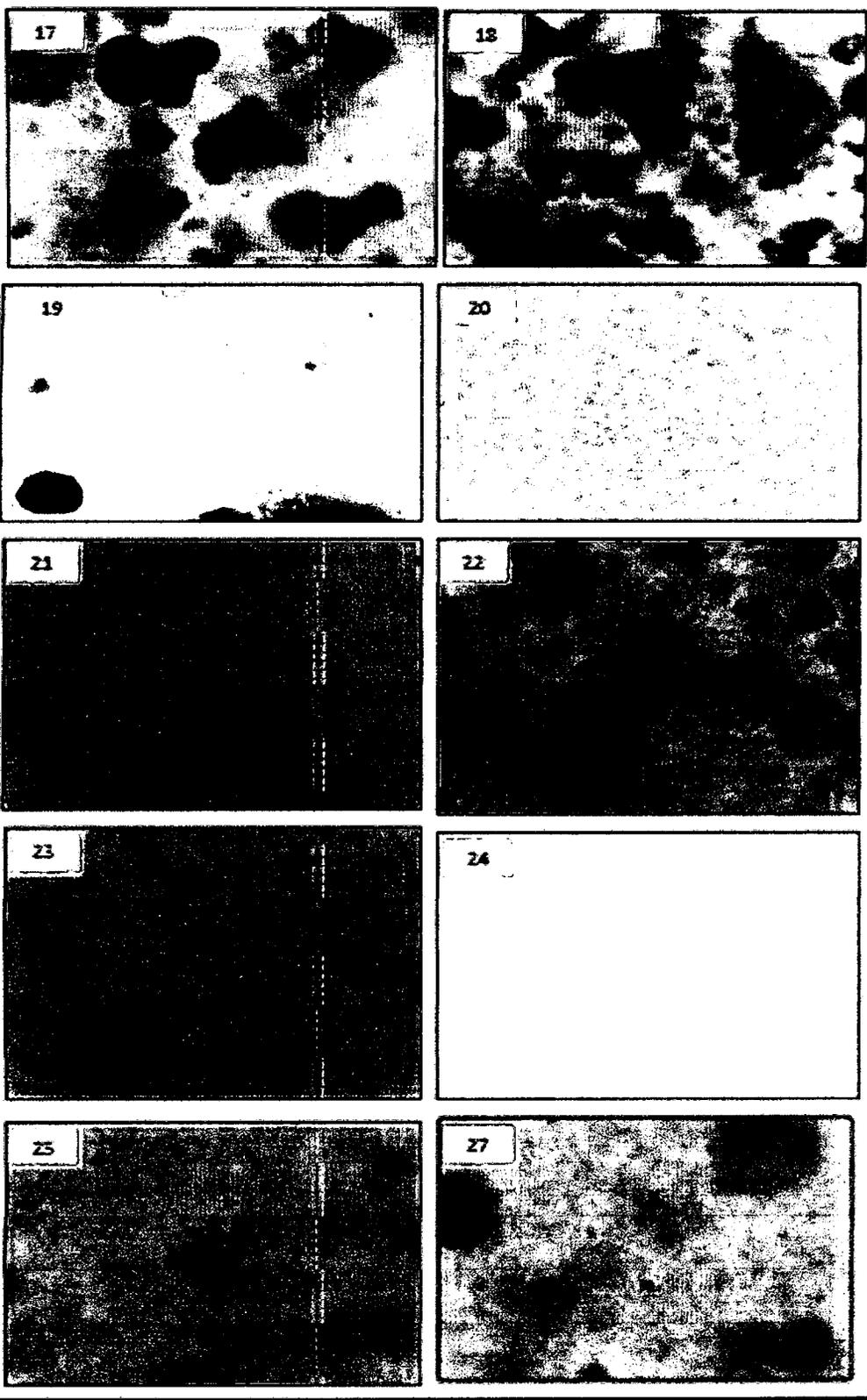


Anexo 15. Desprendimiento de la película biodegradable de un envase circular $d=23$ cm mas grande.



Anexo 16. Imágen ilustrativa de las películas observados desde el Microscópio óptico Leica DM-500 con resolución 20x.

Fuente: Elaboración propia, (2013).



Anexo 16. Imagen ilustrativa de las películas observados desde el Microscópio óptico Leica DM-500 con resolución 20x.

Fuente: Elaboración propia, (2013).



UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO

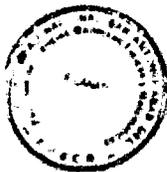
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

Av. de la Cultura 722
Pabellón C - Of. 106

Apartado Postal 921 - Cusco Perú
Teléfono - fax - modern: 224831

UNIDAD DE PRESTACIONES DE SERVICIO DE ANALISIS QUIMICO DEPARTAMENTO ACADEMICO DE QUIMICA INFORME DE ANALISIS

Nº0967-12-LAQ



SOLICITANTE: CINTHYA TATIANA TRUJILLO RIVERA

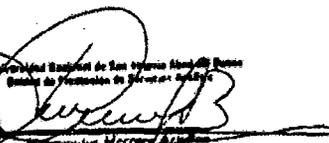
MUESTRA : 1.- ALMIDON DE YUCA ACETILADO
2.- ALMIDON DE YUCA NATIVO
3.- ALMIDON DE YUCA OXIDADO
4.- YUCA FRESCA

FECHA : C/15/10/2012

RESULTADO ANALISIS FISICOQUIMICO: PRUEBA 1

	1	2	3	4	Normas
Humedad %	12.42	12.70	16.56	60.84	NTP 206.011
Proteina %	0.81	1.16	0.75	1.23	AOAC 935.39C
Grasa %	1.29	1.22	0.63	0.38	NTP 206.017
Ceniza %	0.032	0.17	0.10	1.77	AOAC 935.39B
Fibra %	0.004	0.007	0.002	0.98	FAO 14/7
Carbohidratos %	85.448	84.75	81.96	35.78	Diferencia
Almidón % (B.seca)	91.50	93.80	94.80	85.00	
Carbonilo %	---	---	0.031	---	
Carboxilo %	---	---	0.080	---	
Acetilo %	1.20	---	---	---	

Cusco, 20 de Noviembre 2012


 Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco
 Facultad de Ciencias Químicas, Físicas y Matemáticas
 Laboratorio de Análisis Químico
 Cusco

Anexo 17. Resultados de Análisis químico de los almidones de yuca. Prueba 1.

Fuente: Elaboración propia - Laboratorio de Análisis Químico UNSAAC, (2012).

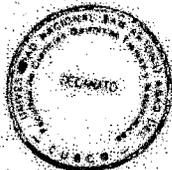


UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

Av. de la Cultura 722
Pabellón C - Of. 106

Apartado Postal 921 - Cusco Perú
Teléfono - fax - modem: 224831



UNIDAD DE PRESTACIONES DE SERVICIO DE ANALISIS QUIMICO
DEPARTAMENTO ACADEMICO DE QUIMICA
INFORME DE ANALISIS

NR0968-12-IAQ

SOLICITANTE: CINTHYA TATIANA TRUJILLO RIVERA

MUESTRA : 1.- ALMIDON DE YUCA ACETILADO
2.- ALMIDON DE YUCA NATIVO
3.- ALMIDON DE YUCA OXIDADO
4.- YUCA FRESCA

FECHA : 0/15/10/2012

RESULTADO ANALISIS FISICOQUIMICO: PRUEBA 2

	1	2	3	4	Normas
Humedad %	12.47	12.82	16.20	61.14	NTP 206.011
Proteina %	0.90	0.97	0.76	1.17	AOAC 935.39C
Grasa %	1.15	1.19	0.70	0.35	NTP 206.017
Ceniza %	0.03	0.16	0.14	1.68	AOAC 935.35B
Fibra %	0.004	0.009	0.003	1.22	FAO 14/7
Carbohidratos %	85.45	84.86	82.20	35.66	Diferencia
Almidón % (B.seca)	92.20	93.10	94.00	86.94	
Carbonilo %	---	---	0.028	---	
Carboxilo %	---	---	0.090	---	
Acetilo %	1.00	---	---	---	

Cusco, 20 de Noviembre 2012



Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco
Facultad de Ciencias Químicas, Físicas y Matemáticas
Militarista Herrera Alvelo
Calle 10 de Julio 1000 - Cusco
Teléfono: 224831

Anexo 18. Resultados de Análisis químico de los almidones de yuca.
Prueba 2.

Fuente: Elaboración propia - Laboratorio de Análisis Químico UNSAAC, (2012).

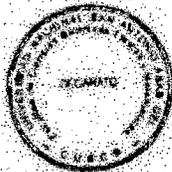


UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

Av. de la Cultura 722
Pabellón C - Of. 106

Apartado Postal 921 - Cusco Perú
Teléfono - fax - modem: 224831



UNIDAD DE PRESTACIONES DE SERVICIO DE ANALISIS QUIMICO DEPARTAMENTO ACADEMICO DE QUIMICA

INFORME DE ANALISIS

NO0969-12-LAQ

SOLICITANTE: CINTHYA TATIANA TRUJILLO RIVERA

MUESTRA : 1.- ALMIDON DE YUCA ACETILADO
2.- ALMIDON DE YUCA NATIVO
3.- ALMIDON DE YUCA OXIDADO
4.- YUCA FRESCA

FECHA : 0/15/10/2012

RESULTADO ANALISIS FISICOQUIMICO: PRUEBA 3

	1	2	3	4	Normas
Humedad %	12.40	12.79	15.90	61.21	NTP 206.011
Proteina %	0.86	0.94	0.72	1.20	AOAC 935.39C
Graas %	1.24	1.25	0.75	0.42	NTP 206.017
Ceniza %	0.04	0.16	0.11	1.74	AOAC 935.39B
Fibra %	0.004	0.007	0.004	1.15	FAO 14/7
Carbohidratos %	85.46	84.86	82.52	35.43	Diferencia
Almidón % (B.seca)	93.19	94.88	95.12	86.10	
Carbonilo %	---	---	0.028	---	
Carboxilo %	---	---	0.080	---	
Acetilo %	1.20	---	---	---	

Cusco, 20 de Noviembre 2012



Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco
Facultad de Ciencias Químicas, Físicas y Matemáticas

Analista: Tatiana Trujillo Rivera
Responsable del Laboratorio de Análisis Químico

Anexo 19. Resultados de Análisis químico de los almidones de yuca. Prueba 3.

Fuente: Elaboración propia - Laboratorio de Análisis Químico UNSAAC, (2012).

Nro.	Humedad (%)	Solubilidad (%)	Espesor (mm)	PVA (g.mm/ h.m².kPa)	Opacidad (%)
1	8.58	44	0.1	0.01	4.83
2	33.6	34.85	0.12	0.2	3.01
4	31.18	36.67	0.13	0.33	2.96
5	31.15	40.37	0.18	0.23	2.74
6	33.07	31.31	0.11	0.1	2.76
8	42.34	35.7	0.1	0.03	3.18
9	35.64	33.25	0.23	0.34	1.87
11	6.01	31.19	0.08	0.01	3.29
12	30.3	36.06	0.1	0.13	3.29
14	40.95	37.87	0.1	0.04	3.33
17	41.6	34.95	0.15	0.3	2.29
18	12.46	31.95	0.12	0.09	3.29
19	14.84	20.43	0.1	0.03	3.19
20	60.54	44.09	0.15	0.31	2.86
21	23.2	45.71	0.11	0.17	3.51
22	30.8	35.55	0.12	0.17	3.02
23	35.01	34.46	0.15	0.2	2.95
24	28.41	36.03	0.11	0.19	3.19
25	21.3	38.54	0.34	0.78	1.36
27	10.24	32.55	0.15	0.08	3.00

Anexo 20. Resultados experimentales de los análisis de humedad, solubilidad, espesor, PVA y opacidad las películas biodegradables de almidón de yuca doblemente modificado.

Fuente: Elaboración propia, (2013).

Nro	Tensión en la tracción (MPa)	Deformación en la tracción δ (%)	Modulo de Elasticidad (MPa)
1	2.02	5.51	25.8
2	1.35	35.37	7.93
4	1.7	25.5	6.66
5	1.91	40.5	4.71
6	1.67	18.31	9.14
8	0.6	18.28	3.30
9	3.14	14.4	21.78
11	1.31	26.98	7.91
12	0.36	5.7	6.38
14	1.65	18.9	8.71
17	1.91	17.7	10.78
18	1.92	5.34	35.91
19	5.26	28.8	18.27
20	0.75	22	3.40
21	0.19	10.69	1.78
22	1.63	29.3	5.96
23	1.43	12.91	11.04
24	1.07	31.34	8.09
25	0.83	17.4	4.79
27	0.53	1.5	26.45

Anexo 21. Resultados experimentales de los análisis de tensión en la tracción, Deformación en la tracción y Modulo de Elasticidad en las películas biodegradables de almidón de yuca doblemente modificado.

Fuente: Elaboración propia, (2013).