

El almidón: alimento ancestral revestido de nanotecnología

Starch: ancestral food, coated of nanotechnology

Pinzón F. Magda I.^{1*}, García A. Omar R.², Sánchez A. Leidy T.²

¹ Líder Grupo de Investigación Ciencia y Tecnología de Alimentos-CYTA-

² Químico, Universidad del Quindío, Laboratorio de Investigaciones en Postcosecha (LIP).
Universidad del Quindío. Calle 12 N Carrera 15. Armenia, Quindío (COLOMBIA).

Tel.: (+57-6)-7359395. Fax: +57-6-7359395.

Recibido 20 de Noviembre 2012; aceptado 18 de Enero de 2013

RESUMEN

La yuca, Manihot esculenta, un tubérculo originario de América, brinda una fuente importantísima de almidón y se constituye en alimento principal de comunidades principalmente de zonas tropicales de América, donde se cultiva desde hace más de 4000 años, según vestigios pictóricos y ruinas de civilizaciones precolombinas. En este trabajo se pretende establecer la formulación más adecuada de película de almidón, para establecer su uso en la industria de los empaques biodegradables. Se adaptó, a las condiciones de laboratorio, el método de extracción artesanal de yuca y se fabricaron películas de almidón con glicerol como plastificante y quitosano como antimicrobiano, a diferentes concentraciones de cada componente. Se caracterizaron estas películas mediante análisis de sus propiedades físicas: humedad, espesor, índice de solubilidad en agua (ISA) y transparencia; de barrera: permeabilidad al vapor de agua (PVA); mecánicas: esfuerzo de tensión (ET) y porcentaje de elongación (%E); reológicas (soluciones filmogénicas); estructurales: difracción de rayos X y espectroscopia de FTIR; y microbiológicas: actividad antimicrobiana de películas elaboradas. Se seleccionó la película que presentó el mejor comportamiento en cuanto al ISA, PVA, ET, %E. Esta película se sometió a análisis de difracción de Rayos X, espectroscopia FTIR, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Análisis termogravimétrico (TGA). A la película seleccionada se le adicionaron nanopartículas obtenidas de fuentes vegetales, con el fin de evaluar su viabilidad como matriz de recubrimientos, películas o materiales de empaque para alimentos y productos industriales.

Palabras clave: Almidón, Manihot esculenta, nanopartículas, recubrimientos, yuca.

*Autor a quien debe dirigirse la correspondencia. E-mail: mipinzon@uniquindio.edu.co

ABSTRACT

Cassava, *Manihot esculenta*, a tuber native to America, provides an important source of starch and becomes main food mainly communities of tropical America, where it has been cultivated for over 4000 years, as pictorial relics and ruins of civilizations Precolombian. This paper aims to establish the most appropriate formulation of starch film to establish its use in biodegradable packaging industry. We adapted to the laboratory conditions, the traditional extraction method and cassava starch films were produced with glycerol as plasticizer and chitosan as antimicrobial, to different concentrations of each component of these films were characterized by analysis of their physical properties: moisture, Thickness, Water Solubility Index (ISA) and Transparency; barrier: Water Vapor Permeability (PVA); mechanical: tensile strength (TS) and percent elongation (% E), rheological (filmogenesis solutions); structural X-ray diffraction and FTIR spectroscopy, and microbiological: Antimicrobial Activity of films made. The film was selected to present the best performance in terms of ISA PVA, ET,% E. This film was subjected to analysis by X-ray diffraction, FTIR spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). A selected film were added nanoparticles obtained from plant sources, in order assess its viability as matrix coatings, films or packaging materials for food and industrial products.

Keywords: Starch, *Manihot esculenta*, nanoparticles, coating, cassava.

INTRODUCCIÓN

El almidón es el segundo polisacárido más abundante, se encuentra ampliamente distribuido en las plantas donde es almacenado como reserva de carbohidratos en semillas, frutos tubérculos, raíces y tallos. El almidón es un polímero, que se presenta en forma lineal en el caso de la amilosa, y como polímero de alta ramificación en el caso de la amilopectina (figura 1). El almidón se encuentra habitualmente en forma de gránulos o agregados de polímeros unidos intramolecularmente mediante enlaces de hidrógeno.

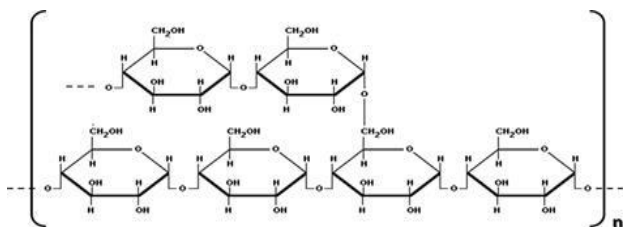


Figura 1. Molécula de almidón

En el almidón se encuentran ambos tipos de molécula, pero dependiendo de la fuente habrá distintas proporciones de cada una, y tendrán distintas propiedades.

Almidón en la industria

1) *Industria alimentaria:* Preparación de edulcorantes (glucosa, Fructuosa), sustituto de la harina de trigo, en la repostería, pastelería, etc., espesante y estabilizante en helados, gelatinas, sopas, salsas, etc., el almidón es muy importante en los productos horneados: empresas que fabrican galletas, bizcochos, etc. Ya que el almidón aumenta la esponjosidad y quebrabilidad, ablanda la textura y además imparte el color dorado a la corteza, Fuente de alcohol para licores, preparación postres como las mazamorras, flanes, etc.

2) *Industria farmacéutica:* Materia prima para la fabricación de dextrosa (suero), excipiente o mezcla para los comprimidos y pastillas, como

relleno en píldoras, tabletas y otros productos de la industria farmacéutica.

3) *Industria textil*: Engrudo o gel utilizado en las tintorerías para almidonar las ropas, material para dar apresto a los tejidos: darles lustre, pulimento y firmeza.

4) *Industria papelera*: Engrudo o gel utilizado en las tintorerías para almidonar las ropas, material para dar apresto a los tejidos: darles lustre, pulimento y firmeza.

5) *Industria minera y petrolera*: Agente floculante en las minas de potasio y en las perforaciones petrolíferas, materia prima para el tratamiento de aguas usadas para metales pesados (cobre, níquel, etc.), floculante selectivo para recuperar vanadio, en la metalurgia del plomo y el cobre.

6) *Industria química*: Modificando el almidón se puede visualizar otras posibilidades: fabricación de colas y pegamentos, la esterificación que produce poliéster para la fabricación de espumas de poliuretano.

La yuca es un tubérculo que tiene la siguiente clasificación taxonómica:

Reino:	Plantae
Subreino:	Tracheobionta
División:	Espermatophyta
Subdivisión:	Angiospermas
Clase:	Dicotiledoneae
Subclase:	Archiclamydeae
Orden:	Euphorbiales
Suborden:	Tricoccae
Familia:	Euphorbiaceae
Subfamilia:	Crotonidae
Tribu:	Manihoteae
Género:	Manihot
Especie:	Esculenta

Originaria de América del Sur, la yuca fue introducida en el África Subsahariana por los comerciantes portugueses en el siglo XVII. La evidencia más antigua del cultivo de yuca proviene de los datos arqueológicos de que se cultivo en el Perú hace 4000 años y fue uno de los primeros cultivos domesticados en América Latina. En el Museo Larco de Lima se encuentra una Botella Mochica de cerámica representando la mandioca. (Museo Larco.2009). El nombre “yuca” procede del idioma de los indios caribes, de origen quiché, los cuales la llamaban también por el nombre

de “yog”, cuyo significado es que “se amasa molida”. Una yuca se denomina "amarga" o "brava" porque es venenosa, se debe extraer el cianuro antes de ser comida. Es usada para hacer el Casabe, pan americano indígena de extensión, más común que cualquier cereal basado en el pan de las culturas precolombinas del Caribe, y todavía está en las comunidades étnicas.

El almidón de yuca se conoce también como Tapioca, es la segunda fuente de almidón en el mundo después del maíz, pero por delante de la papa y el trigo; se usa principalmente sin modificar, es decir como almidón nativo, pero también es usado modificado con diferentes tratamientos para mejorar sus propiedades de consistencia, viscosidad, estabilidad a cambios del pH y temperatura, gelificación, dispersión y de esta manera poder usarlo en diferentes aplicaciones industriales que requieren ciertas propiedades particulares. Es utilizado en la industria alimentaria como ligante de agua, emulsificante, fuente de carbohidratos, espesante y agente texturizante. El alto contenido de almidón de la yuca y su mayor proporción de amilosa, en comparación con otras fuentes de almidón, hace de este un importante cultivo industrial además de ser un cultivo alimenticio rico en calorías.

En la extracción del almidón de yuca para todas las tecnologías se aplican los mismos pasos, aunque varían dependiendo de los equipos utilizados. Se encuentran procesos artesanales, medianamente mecanizados y tecnologías modernas que mecanizan todas las etapas del proceso.

Recubrimientos (coatings) – películas (films): Un recubrimiento comestible (RC) se puede definir como una matriz continua, delgada, que se estructura alrededor del alimento generalmente mediante la inmersión del mismo en una solución formadora del recubrimiento. Una película comestible (PC) es una matriz preformada, delgada, que posteriormente será utilizada en forma de recubrimiento del alimento o estará ubicada entre los componentes del mismo.

Las películas comestibles se definen como una o varias capas finas de un material que pueden ser consumidas por los seres humanos y funcionan a la vez como barrera a la transferencia de agua, gases y solutos de alimentos (figura 2) (Guilbert, 1986), de manera que puedan mantener la calidad y extender la vida de anaquel de productos frescos y mínimamente procesados (Lin y Zhao, 2007).

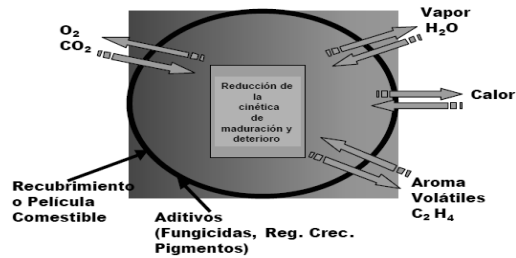


Figura 2. Funciones selectivas y activas de películas comestibles (Guilbert, 1986).

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nano escala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nano escala. Una nanopartícula es una partícula microscópica con por lo menos una dimensión menor que 100 nm.

La aparición de la nanotecnología ha desencadenado enormes posibilidades para la obtención de productos y aplicaciones innovadores para una amplia gama de sectores de la industria y de consumo. Al igual que otros sectores, la industria alimentaria está

determinada por las innovaciones, la competitividad y la rentabilidad. Por lo tanto, la industria está siempre buscando nuevas tecnologías para ofrecer productos con sabores, aromas y texturas mejorados, que se mantengan durante un periodo más largo y con una inocuidad y rastreabilidad mejores. La aparición de la nanotecnología ha desencadenado enormes posibilidades para la obtención de productos y aplicaciones innovadores para una amplia gama de sectores de la industria y de consumo.

Al igual que otros sectores, la industria alimentaria está determinada por las innovaciones, la competitividad y la rentabilidad. Por lo tanto, la industria está siempre buscando nuevas tecnologías para ofrecer productos con sabores, aromas y texturas mejorados, que se mantengan durante un periodo más largo y con una inocuidad y rastreabilidad mejores.

El uso indiscriminado de empaques a base de polímeros sintéticos ha contribuido a la contaminación ambiental. Es por esto que el mercado devenga materiales biodegradables para mantener el desarrollo sostenible del medio ambiente, lo que ha impulsado a la búsqueda de biopolímeros naturales, como el almidón de yuca. Actualmente se investigan alternativas para minimizar el impacto medioambiental de los polímeros tradicionales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Se usaron raíces de yuca variedad ICA obtenidas de un cultivo ubicado en la finca “portachuelo”, vereda Arauca, municipio de Quimbaya–Quindío (Colombia) ubicado a 1.339 msnm, con una temperatura promedio de 21°C. Glicerol grado alimenticio obtenido en

el mercado local, como plastificante y quitosano, con un Grado de Desacetilación (GDA) de 87,16% como antimicrobiano. Las nanopartículas usadas para incorporar a la película se obtuvieron de fuentes vegetales.

El almidón se extrajo por un método adaptado a condiciones de laboratorio siguiendo los

pasos del método tradicional utilizado en las rallanderías tradicionales del Norte del Cauca colombiano, tales como: lavado y pelado de las raíces, rallado, colado o extracción, sedimentación y secado al sol. El rendimiento de la extracción estimado fue aproximadamente 57%, lo que indicó que fue efectiva (García y Sánchez, 2012).

La caracterización del almidón extraído comprende análisis físicos como porcentaje de materia seca, se determinó utilizando la NTC 3528, por pérdida de peso, utilizando una estufa con recirculación de aire JP-SELECTA a una temperatura de $65 \pm 2^\circ\text{C}$, y una balanza analítica mettler Toledo. El análisis de color y blancura se llevó a cabo en un espectrocolorímetro HUNTERLab color Quest XE con iluminante D65 y observador a 10° . Se determinaron las coordenadas L^* , a^* y b^* y a partir de éstas se determinó el índice de blancura. Los índices de AA, SA y PH: se midieron por el método de Anderson *et al.*, (1969), con calentamiento a 60°C en una estufa de desecación de vacío VACIOTEM-T y centrifugación a 4400 rpm y 24°C en una centrifuga IEC-CENTRA modelo MP4R, obteniéndose un material soluble y otro insoluble, a partir de los cuales se realizaron los cálculos respectivos. La temperatura de gelatinización se determinó por el método de Nuffield (1984), calentando una suspensión de almidón a temperaturas entre 50 y 70°C . Se utilizó un microscopio óptico marca Olympus a 10x y 40x, para observar los gránulos de almidón durante este proceso.

La caracterización química consistió en la determinación del contenido amilosa–amilopeptina, la cual se realizó por colorimetría según la norma ISO 6647, con un espectrofotómetro UV-vis marca Hewlett Packard. Estos valores se obtuvieron a partir de una curva patrón de amilosa, con concentraciones entre 0–35% de amilosa, y un coeficiente de correlación de 0,995. Las lecturas de absorbancia se realizaron a 720 nm. (García y Sánchez, 2012, Pinzón, García, Sánchez, 2012).

Formulaciones de las películas de almidón

En las formulaciones de las películas de almidón, se establecieron, mediante ensayos cualitativos, concentraciones de almidón en 3 y 4% p/p, las concentraciones de glicerol fueron 0,5; 1 y 1,5% p/p, las concentraciones de quitosano se fijaron manteniendo una relación 1:1 con el glicerol. Para la elaboración de las películas se preparó la dispersión de almidón o almidón–glicerol y se calentó con agitación constante, hasta gelatinización completa. La mezcla homogénea se dispersó en cajas de petri plásticas, en volúmenes de 15 mL, y se secó. Una vez secas las películas, se adicionó la solución de quitosano y se secaron, formado una bicapa (García y Sánchez, 2012, Pinzón, García, Sánchez, 2012).

Propiedades físicas

A las películas obtenidas se les analizó propiedades físicas como el espesor, que se midió con un micrómetro electrónico marca Fowler, la humedad, por pérdida de peso, a 110°C durante 2 horas. La transparencia, medida a través de la transmitancia interna a 560 nm, se determinó siguiendo la Teoría de Kubelka–Munk (Hutchings, 1999), por espectrocolorimetría teniendo en cuenta las reflectancias utilizando un fondo blanco y un fondo negro. El ISA se determinó empleando el método de Aristizabal y Sánchez (2007), pre-acondicionando la muestra a 0%HR por 7 días. El análisis se realizó a temperatura ambiente y temperatura de ebullición. La propiedad de barrera analizada fue la PVA, que se determinó según la norma ASTM E96 de 2005, con algunas correcciones para películas hidrofílicas propuestas por Gennadios *et al.*, (1994). Para el análisis se utilizaron copas de permeabilidad PayneElcometer 5100 con un área de exposición de 10 cm^2 . Se tomó el peso inicial de las celdas con las películas y el de cada hora transcurrida hasta obtener 10 medidas, y los datos obtenidos se emplearon para calcular la VTVA, como la curva de pérdida de peso en el tramo lineal.

Propiedades mecánicas

El esfuerzo de tensión y porcentaje de elongación se midieron en un texturómetro marca TA–XT Plus, con el accesorio TensileGrip A/MTG, de acuerdo al método ASTM D882 de 2009.

Diseño experimental

El experimento planteado consistió en un diseño factorial 2 x 3 x 4, con 3 repeticiones por análisis. Para el análisis se realizó un ANOVA de 3 factores utilizando el programa STATGRAPHICS Centurion XVI versión 16.1.11, para estudiar el efecto de la formulación en las variables respuestas planteadas. También se empleó un test de Rangos múltiples por el método LSD con un nivel de confianza de 95%. Los factores son: Almidón %p/p con niveles de 3 y 4% – Glicerol %p/p con niveles de 0,5 1 y 1,5% – Quitosano %p/v con niveles de 0, 0,5, 1 y 1,5%. Las variables respuesta son: espesor, humedad, ISA a TA y TE, PVA, ET, %E y transparencia. (García y Sánchez, 2012).

Propiedades estructurales

La estructura de algunas de las películas se evaluó condifracción de rayos X, que se realizó

en un difractómetro marca Bruker D8 Advance utilizando un barrido 2θ entre 5° y 40° con una velocidad de paso de $0,01^\circ/s$.

Se analizaron los espectros IR de algunas de las películas elaboradas, utilizando un espectrofotómetro FTIR marca Prestige 21 con el accesorio ATR, en la región entre 4000 y 400 cm^{-1} . La reología de algunas suspensiones filmogénicas se analizó usando un reómetro de esfuerzo controlado marca AntonPaar serie MCR 301, equipado con un sistema de platos paralelos de 50 mm de diámetro, un GAP de 1 mm y a una temperatura media de 23°C .

Microbiología

El estudio microbiológico de las películas se inició con la obtención previa del inóculo de *Aspergillus niger*, que se sembró en agar PDA y se incubó por 7 días a 25°C . Luego, con una solución de Tween 20 al 0,1% se obtuvieron las esporas del hongo y se realizó el conteo en la cámara Neubauer. Para evaluar la actividad antimicrobiana de las películas se utilizó la técnica de difusión en agar propuesta por Chen *et al.*, (2003).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización física del almidón de yuca

El contenido de materia seca obtenido para el almidón de yuca extraído fue alrededor de 89,6%, lo que indica que es un almidón de buena calidad y que no sufrió deterioro por pardeamiento no enzimático, que podía ocasionarse si el almidón se seca a temperaturas mayores a la empleada (65°C). El IAA se produjo entre 10,7–11,1 g gel / g almidón, que según los valores de referencia reportados, estos oscilan entre 0,82–15,52 g gel / g de almidón. Esto indica que el almidón

posee una alta capacidad de absorción de agua, ya que al calentar la suspensión acuosa del mismo, los gránulos se hinchan aumentando su tamaño. El ISA presentó valores entre 2–3,3%. Estos deben variar entre 0,27–12,32%. Por tanto, el almidón presentó una baja solubilidad en agua, debido a que este proceso se realizó a una temperatura inferior a su temperatura de gelatinización. Además, el ISA es un indicativo del grado de asociación existente entre la amilosa y la amilopectina (Araujo de Vizcarrondo, 2004). El

pH del almidón reportó valores entre 10,8–11,6, que de acuerdo con los valores de referencia se encuentra en el rango entre 0,79–15,45. Este parámetro está estrechamente relacionado con el IAA, ya que los gránulos del almidón se hinchan al absorber el agua. (Aristizabal y Sánchez, 2006).

El índice de blancura, depende de los valores de L^* , a^* y b^* . No hay una contribución significativa de los valores de a^* y b^* con relación al parámetro L^* (96,9) a la blancura del almidón. Coordenada toma un valor máximo de 100 para un color netamente blanco, los valores de L^* obtenidos se acercaron a dicho valor, lo que indica que el almidón de yuca extraído presentó un alto índice de blancura.

La temperatura de gelatinización registrada para el almidón de yuca osciló entre 62,5–63,2°C. El almidón de yuca gelatiniza a temperaturas relativamente bajas entre 60–67°C, debido a que este posee una alta capacidad de absorber el agua por lo que los gránulos de almidón sufren un hinchamiento progresivo.

El contenido de amilosa depende del origen botánico de la fuente. En el almidón de yuca extraído oscila entre 24,5 y 31%; algunos autores como Shipman (1967), y Vale (1982), reportaron valores para amilosa en yuca superiores al 30%, que se ajusta a los valores obtenidos. La relación amilosa–amilopeptina, imparte características definitivas en las propiedades funcionales del almidón, dada la aplicación específica que se puede dar de éste en el desarrollo de un producto. La capacidad formadora de películas de los almidones está directamente relacionada con el contenido de amilosa, así como también de la arquitectura de los componentes, principalmente la distribución de tamaño de las cadenas. Las cadenas lineales de amilosa, en solución tienen una alta tendencia a interactuar por enlaces de hidrógeno y en consecuencia, un alto contenido de amilosa proporciona soluciones y películas más rígidas y fuertes (Mali, 2004).

Caracterización física de las películas de almidón

El espesor de las películas presentó una variación significativa ($p<0,05$) con respecto a su formulación, según el ANOVA realizado para esta variable. Se pudo observar que el aumento en las concentraciones de almidón, glicerol y quitosano presentó un efecto significativo ($p<0,05$) en el espesor de la película, aumentando dicho parámetro.

Existe una variación significativa ($p<0,05$) en el contenido de humedad de las películas, con relación a su formulación. Éste se vio afectado, en primer lugar por la concentración de almidón, ya que se obtuvo una mayor humedad en las películas con una concentración de 3% p/p con relación a las que contenían 4% p/p. Al aumentar la cantidad de glicerol, se incrementa el contenido de humedad, y este fenómeno se asocia a su tendencia a absorber agua, debido a su carácter hidrofílico; La concentración de quitosano en la película produjo un efecto negativo significativo ($p<0,05$) en el contenido de humedad, con respecto a las películas almidón– glicerol debido a la hidrofobicidad de los grupos acetilo en la molécula de quitosano. La transparencia de las películas, evaluada a través de la transmitancia interna (T_i), presentó valores altos para todas las películas analizadas (0,85–0,88), dado que los valores que toma T_i , teóricamente oscilan entre 0 – 1. Sin embargo, el ANOVA sugiere que la concentración tuvo un efecto significativo ($p<0,05$) en la transparencia de las películas. Este parámetro disminuyó al aumentar la cantidad de cada componente en la película. En contraste con lo reportado, las películas analizadas constituyen por tanto un producto con buenos atributos ópticos para la aplicación como recubrimiento sobre un producto, dado que la transparencia es una propiedad que tendría un impacto directo sobre la apariencia del mismo.

En el índice de Solubilidad en Agua de las películas, se pudo observar que, en términos

generales, hubo un efecto significativo ($p < 0,05$) de la concentración de los componentes de la película en la solubilidad de la misma. Al aumentar la concentración del almidón se generó una disminución en el ISA. El glicerol tuvo un efecto significativo ($p < 0,05$) en la solubilidad de las películas. Esto puede explicarse ya que las películas con glicerol presentan una mayor fragilidad. La incorporación del quitosano presentó un efecto contrario en la estructura de la película, pues esta mantuvo su integridad durante el proceso dada la hidrofobicidad que le imparte la molécula de quitosano a la matriz polimérica debido a los grupos acetilo libre.

La temperatura también produjo una variación significativa ($p < 0,05$) en el ISA debido a que a la temperatura ambiente se determinaron valores menores que los obtenidos a temperatura de ebullición. Esto se debe al efecto de degradación térmica del almidón en la película con un incremento en la solubilidad del material. La solubilidad en agua de las películas es un factor importante para evaluar su biodegradabilidad debido a que a mayor solubilidad los polímeros son más susceptibles a la degradación.

La Permeabilidad al Vapor de Agua (PVA) es una propiedad muy importante en las películas, ya que crean una barrera al paso de moléculas de vapor de agua. La concentración de almidón, glicerol y quitosano producen un efecto significativo ($p < 0,05$) en la PVA de las películas elaboradas. La PVA disminuyó significativamente ($p < 0,05$) con la concentración de almidón, dado que las películas con 4% p/p de almidón presentaron un espesor mayor. La incorporación y el aumento de la concentración de glicerol produjeron un aumento significativo ($p < 0,05$) en la permeabilidad. Al aumentar el plastificante, se reducen las fuerzas cohesivas, y se incrementa el volumen libre y los movimientos de las cadenas, por lo que las moléculas de agua se difunden más fácilmente (Sothornvit y Krochta, 2005). El quitosano adicionado a las películas produjo una disminución significativa ($p < 0,05$) en los

valores de PVA. Debido a que el quitosano, siendo un compuesto con poca afinidad por el agua, produce un efecto hidrofóbico disminuyendo el carácter hidrofílico de las películas plastificadas con glicerol, y por tanto disminuyendo la permeabilidad. (García y Sánchez, 2012, Pinzón, García, Sánchez, 2012).

Propiedades mecánicas

Se produjo un efecto significativo ($p < 0,05$) sobre el esfuerzo de tensión ET, debido a la variación en la concentración de los componentes en la película. Las películas con 4% p/p de almidón en todas las formulaciones presentaron valores estadísticamente más altos ($p < 0,05$) El glicerol contrarrestó este efecto, pues al aumentar la concentración del mismo se redujo significativamente ($p < 0,05$) el ET, dado que el glicerol permite mayor flexibilidad y suavidad de la película. La adición de quitosano y el aumento de la concentración del mismo provocaron un aumento significativo ($p < 0,05$) en los valores de ET. Este comportamiento puede ser atribuido a una alta formación de enlaces de hidrógenos intermolecular entre los grupos NH_3^+ del quitosano y los grupos OH^- del almidón (formados durante el proceso de gelatinización) (Bourtoon y Chinnan, 2008). El %E está relacionado directamente con el ET, pues al aplicar un esfuerzo de tracción a un material, se producirá una deformación proporcional a este esfuerzo. Este parámetro da cuenta de la flexibilidad que exhiben las películas analizadas. Al incorporar el glicerol en las películas se observó un aumento significativo ($p < 0,05$) en los valores de %E con relación a los controles. A mayor concentración de glicerol, mayor fue la elongación que presentaron las películas, la adición de quitosano, tuvo un efecto negativo ($p < 0,05$) en los valores de %E, le confieren rigidez a la película.

Los parámetros más importantes en la selección de la formulación de película más adecuada fueron: el ISA, indicativo de su

resistencia al agua al estar en contacto con ella. Por tanto, se escogerá aquella que presenta un bajo ISA. La PVA que permite retardar la migración de humedad por parte de un alimento como resultado de procesos metabólicos como respiración y transpiración que conllevan a la senescencia del mismo. Se seleccionará la película con más bajo valor de PVA para su posible aplicación como recubrimiento. La película deberá poseer un valor moderado de ET y un %E suficientemente alto. (García y Sánchez, 2012, Pinzón, García, Sánchez, 2012).

Caracterización estructural de la película seleccionada

Se determinaron las absorciones características entre 3700–3000 cm^{-1} (enlaces O–H y N–H), a 2950 cm^{-1} (enlaces C–H del anillo de glucopiranososa) y finalmente, las respectivas absorciones entre 1100–950 cm^{-1} (estiramiento del enlace C–O) (Goheen y Wool, 1991). De los espectros IR del almidón extraído, del quitosano y de las películas. Los espectros IR de las películas mostraron estas absorciones en las regiones entre 900–1200 cm^{-1} (estiramiento C–O), la banda a 2930 cm^{-1} (estiramientos C–H del anillo de glucopiranososa) y la banda a 3400 cm^{-1} correspondiente al enlace de hidrógeno de los grupos hidroxilo. También se observó una banda a 1460 cm^{-1} asignada a la flexión del grupo CH₂. La banda a 1460 cm^{-1} confirma la presencia del glicerol en la matriz de las películas. En las películas con quitosano se observó que los picos del almidón a 1650 cm^{-1} y los del quitosano a 1630 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} se desplazaron hacia valores mayores, indicando que hubo interacción entre el NH₃⁺ y los grupos hidroxilo del almidón. (Zamudio, 2008).

El patrón de difracción de rayos X del almidón mostró una estructura cristalina de tipo A, indicada por la presencia de picos de alta intensidad aproximadamente a 15° (debida a la estructura lineal de la amilosa) a 17° (debida a la amilopectina) y a 23°. Las cadenas de

amilopectina son las responsables de las regiones cristalinas dentro del gránulo, mientras que la región amorfa está formada por puntos ramificados de la amilopectina y por la amilosa (Zobel, 1988). El difractograma del quitosano sólido muestra dos picos cristalinos de reflexión fuertes aproximadamente a 11° y 20°, cuya intensidad es debida al alto grado de desacetilación del quitosano (GDA de 87,16%). En estudios previos se demostró que el GDA afecta la cristalinidad de las películas Wan y col. (2003). Esto puede ser atribuido al hecho de que las cadenas de quitosano con un GDA mayor son más compactas, lo que facilita la formación de enlaces de hidrógeno y dando lugar a la formación de cristalinidad en la película.

Las películas de almidón–glicerol presentaron una estructura amorfa cuyos picos fueron más intensos en las películas con 3% p/p de almidón con relación a las 4% p/p; la adición de glicerol provocó una disminución en la cristalinidad de la película con relación al control. El pico de difracción característico se encuentra aproximadamente a 20°, similar al pico característico de una estructura cristalina tipo B, que sería atribuido al hecho de que la cristalización de la amilosa del almidón es desarrollada en la primera etapa de formación de la película, mientras que la cristalización de la amilopectina es más lenta debido a la humedad durante la formación de la película.

Los patrones de difracción en las películas con adición de quitosano mostraron algunos de los picos característicos del quitosano sólido, aunque se redujo notablemente su intensidad. Estos picos corresponden a los que están aproximadamente a 10° y a 20°, este último con intensidad moderadamente alta. Al mezclarse el almidón y el quitosano, el aumento de los picos amorfos fue suprimido.

El pico observado a 20° es característico de estas películas, dada la disolución del quitosano en solución de ácido acético. (Srinivasa *et al.*, 2004).

Reología

Los datos del comportamiento al flujo, esfuerzo de corte y viscosidad, de las soluciones de las películas se ajustaron al modelo de Herschel–Bulkley, mostrando un coeficiente de correlación R^2 entre 0,971–0,999. La curva de flujo mostró que las soluciones presentaron un comportamiento de fluido No Newtoniano, con un umbral de fluencia ($\tau_0 > 0$), La formulación seleccionada se clasificó como plástico real, con un $n = 0,73$ y un $K = 2,16$ Pasn y requiere un esfuerzo de corte mínimo de $\tau_0 = 0,65$ Pa para fluir. Se pudo observar que los valores de G'' (módulo de pérdidas) son ligeramente mayores con relación a G' (módulo de almacenamiento) para todas las soluciones, lo que indica que una contribución levemente mayor de la componente viscosa. Esto concuerda con el comportamiento plástico de las soluciones dado que a deformaciones bajas estas se comportan como sólidos, pues tienen que superar un esfuerzo mínimo para fluir con facilidad. Las soluciones presentan

entonces una habilidad para almacenar energía (contribución elástica), a la par que hay una disipación de energía hecha sobre el fluido (contribución viscosa). Al presentar a la vez tanto propiedades viscosas como elásticas, se evidencia la existencia en las soluciones de moléculas muy largas y flexibles. (Da Silva *et al.*, 1993).

Actividad antimicrobiana

En el recuento de esporas de *A. niger* para la suspensión del inóculo se obtuvo una concentración final de $3,36 \times 10^6$ esporas/ mL, con una viabilidad de 93,75%.

Los antibiogramas de todas las películas evaluadas, mostraron que no existieron zonas de inhibición contra la cepa de *Aspergillus niger*, excepto una inhibición por contacto, es decir, que corresponde al diámetro del disco de película dispuesto en el medio de cultivo inoculado. (García y Sánchez, 2012).

CONCLUSIONES

Se adaptó a escala de laboratorio el método artesanal de extracción de almidón de yuca ICA proveniente del departamento del Quindío, Colombia, con el fin de obtener materia prima para la elaboración de las películas bajo las mejores condiciones. Se caracterizó el almidón de yuca, como materia prima para la elaboración de películas biodegradables, en cuanto a: físicas y químicas del almidón extraído: contenido de materia seca,

temperatura de gelatinización, índice de absorción de agua (IAA), índice de solubilidad en agua (ISA), poder de hinchamiento (PH), color e índice de blancura (IB); contenido de amilosa y amilopectina. Se seleccionó la mejor formulación de película de almidón de yuca adicionada con glicerol y quitosano, que presentó las mejores características para ser utilizada como recubrimiento.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (2009a). Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. ASTM E96–05.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (2009b). Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. ASTM D882 – 09.

- Anderson, R., Conway, H.F., Pheiser, V.F. y Griffin, E.L. Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cooking. *Cereal Science Today*, 14: 4-12. En Aristizábal, Johanna., Sánchez, Teresa. (2007). Guía técnica para producción y análisis de almidón yuca. Boletín 163 de servicios agrícolas de la FAO. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Roma. (1969).
- Araujo de Vizcarrondo, C., Rincón, A. M., Padilla, F. Caracterización de almidón nativo de *Discorea bulbifera* L. . (2004). *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, 54(2):241–245.
- Bourtoon, T., Chinnan, M. Preparation and properties of rice starch–chitosan blend biodegradable film. (2008). *Food Science and Technology*, 41(9):1633–1641.
- Chen, C. S.; Liao, W. Y.; Tsai, G. J. Antibacterial effects of N-sulfonated and N-sulfobenzyl chitosan and application to oyster preservation. (1998). *Journal of Food Protection*, 61(9):1124–1128.
- Da Silva, J.A.L.; Gonçalves, M.P.; RAO, M.A. Viscoelastic behavior of mixtures of locust bean gum and pectin dispersions. (1993). *Journal of Food Engineering*, 18(3):211–228.
- García y Sánchez. Elaboración y caracterización de películas comestibles a base de almidón extraído de raíces de yuca, *Manihot esculenta*, y de quitosano. Trabajo de Grado. Programa de química. Facultad de Ciencias Básicas y tecnologías. Universidad del Quindío. Septiembre 2012.
- Gennadios A., Weller C. L., Gooding C. H. Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. (1994). *Journal of Food Engineering*, 21(4):395–409.
- Goheen, S. M., Wool, R. P. Degradation of polyethylene–starch blends in soil. (1991). *Journal of Applied Polymer Science*, 42(10):2691–2701.
- Guilbert, S. (1986). Technology and applications of edible protective film. En “food packaging and preservation theory and practice”. Elsevier Applied Science Publishers, Estados Unidos.
- Guilbert, S., Gontard N., Cuq, B. (1995). Technology and applications of edible protective films. *Packaging Technology and Science*, 8, 339-346. En: Pastor Navarro, C. (2010). Recubrimientos Comestibles a Base de Hidroxipropilmetilcelulosa: Caracterización y Aplicación. Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo. Departamento de Tecnología de Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España.
- Hutchings, J.B. Food Color and Appearance. Segunda edición. Aspen publications, Inc., Gaithersburg, Maryland, USA. (1999).
- Lin, D., Zhao, Y. Innovations in the Development and Applications of Edible Coatings for Fresh and Minimally Processed Fruits and Vegetables. (2007). *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 6:60 – 76.
- Mali, S., Karam, L. B., Pereira, L., Grossman, M. V. Relationships among the Composition and Physicochemical Properties of Starches with the Characteristics of Their Films. (2004). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(25):7720–7725.
- Museo Larco. 2009. Visita personal. Lima. Perú.
- Nuffield Foundation. Química avanzada Nuffield: Ciencia de la alimentación. Editorial Reverté. Barcelona, España. (1984). Pág. 139.
- Pinzon, M. I., García, O. R. Sánchez, L.T. Elaboración y caracterización de películas de almidón de yuca (*Manihot esculenta*) variedad Ica cultivada en el departamento del Quindío. (2012). *Vitae*, 19 (1):S426-S429.
- Srinivasa, P. C., Ramesh, M. N., Kumar, K. R., & Tharanathan, R. N. Properties of chitosan films prepared under different drying conditions. (2004). *Journal of Food Engineering*, 63:79–85.
- Shipman, L. (1967). Manufactures of tapioca arrowroot and sorgo starches. *Starch Chemistry and Technology*. Vol. 2. Cap. 5. 103pp. ed. By. R. L. Whistler y F. F. Pashall. New York. Academic press.
- Sothornvit, R. y Krochta, J. (2005). Plasticizers in edible films and coatings. En: Innovations in Food Packagings. Han, J. H. (ed). Amsterdam, Netherlands, Elsevier.

Vale, J. Caracterización y algunas propiedades reológicas de almidones y harinas de diferentes variedades de yuca. Tesis de grado. Facultad de Agronomía. Universidad de Venezuela. Maracay, Venezuela. (1982).

Wan, Y., Creber, K., Peppley, B., Tam-Bui, V. (2003). Ionic conductivity of chitosan membranes. *Polymer*. 44: 1057–1065.

Zamudio-Flores, Paul Baruk. Caracterización estructural de películas elaboradas con almidón modificado de plátano y con quitosano. Tesis para obtener el grado de Doctorado en

Ciencias en Desarrollo de Productos Bióticos. Centro de Desarrollo de Productos Bióticos. Instituto Politécnico Nacional. Yautepec, Morelos. México. (2008).

Zobel, H. F. (1988). Molecules to granules: a comprehensive starch review. *Starch/Starke*. 40(2): 40–45. En De la Rosa-Millán, J. (2009).

AGRADECIMIENTOS

Universidad del Quindío. Vicerrectoría de Investigaciones, financiación Proyecto 531. Laboratorio de Investigaciones en Potcosecha-LIP-. Laboratorio de Optoelectrónica; Laboratorio de Investigaciones Biomédicas, Armenia. Colombia.

Centro Internacional de Agricultura Tropical CIAT, Laboratorio de utilización de yuca. Palmira, Colombia