

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS ACTIVAS OBTENIDAS POR
EXTRUSIÓN DE ALMIDÓN MODIFICADO DE YUCA (*Manihot sculenta* Crantz)**

MARIO GERMÁN ENRÍQUEZ COLLAZOS

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
ESCUELA DE INGENIERÍA DE ALIMENTOS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE ALIMENTOS
CALI
2012**

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS ACTIVAS OBTENIDAS POR
EXTRUSIÓN DE ALMIDÓN MODIFICADO DE YUCA (*Manihot sculenta* Crantz)**

MARIO GERMÁN ENRÍQUEZ COLLAZOS

**Trabajo de grado en la modalidad de investigación para optar al título de Magíster
en Ingeniería de Alimentos**

Directores

**Alejandro Fernández Ph. D. – Universidad del Valle
Reinaldo Velasco M. Sc. – Universidad del Cauca**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
ESCUELA DE INGENIERÍA DE ALIMENTOS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE ALIMENTOS
CALI
2012**

Nota de aceptación

El director y los jurados han leído el presente documento, escucharon la sustentación del mismo por sus autores y lo encuentran satisfactorio.

Alejandro Fernández Ph. D.
Director

Reinaldo Velasco M. Sc.
Director

Presidente del Jurado

Jurado

DEDICATORIA

A Guido y Yolanda, mis padres; a Lorena, mi esposa; a Margarita, mi hija; a Fabio, mi hermano, a mis sobrinos y amigos.

AGRADECIMIENTOS

Al grupo de investigación ASUBAGROIN de la Universidad del Cauca y su director el profesor Reinaldo Velasco por su apoyo, enseñanzas y dirección del trabajo.

Al ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural de la República de Colombia

A los profesores de la escuela de Ingeniería de Alimentos de la Universidad del Valle, en especial al Profesor Alejandro Fernández Ph. D. por su dirección del trabajo.

A mis compañeros y amigos estudiantes de la maestría en ingeniería de alimentos por su amistad, apoyo y experiencias vividas (Mabel Calvache, Vicente Ortiz, Verónica Jaramillo, María del Carmen Góngora, Martha Isabel Cadena, José Luis Hoyos, Julián Mora, Sofía Torres, Esmeralda Mosquera, Yuri Leyton, Diana Navia).

A los estudiantes de pregrado de ingeniería agroindustrial de la Universidad del Cauca que participaron y apoyaron el proyecto de investigación (John Betancourt, María Fernanda García, Gabriel Agredo, Deisy Rivera, Johana Ruales, Lily Palacios, Zully Bernal, Amanda Fernández, Felipe Cortes, Danitza Castillo).

Al profesor Héctor Samuel Villada Ph. D. docente de la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad del Cauca por su apoyo.

Al Ingeniero Juan Pablo Castañeda por su amistad y apoyo.

A doña Flor Urbano por su cariño y apoyo.

Al equipo de trabajo de la Facultad de Ingenierías de la Universidad Cooperativa de Colombia sede Popayán (Jhon Masso, Andrés Escallón, Eliana Aguilar, Raúl Omen, Gabriel De La Torre)

Al profesor Gerardo Andrés Torres, docente de la Facultad de Ciencias Exactas y de la Educación de la Universidad del Cauca.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	17
1. MARCO REFERENCIAL.....	18
1.1 GENERALIDADES DE LA YUCA	18
1.2 CARACTERÍSTICAS DEL ALMIDÓN	18
1.2.1 Propiedades del almidón.....	18
1.3 ALMIDÓN DE YUCA.....	19
1.4 ALMIDONES MODIFICADOS.....	20
1.4.1 Almidón hidroxipropilado.....	21
1.5 CURVAS DE EMPASTAMIENTO	22
1.6 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS A PARTIR DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES.....	24
1.7 FACTORES QUE AFECTAN LAS PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS DE ALMIDÓN	25
1.8 GENERALIDADES DE LA CAPSAICINA.....	26
1.9 EXTRUSIÓN.....	27
1.9.1 Extrusores de un solo husillo.	27
1.9.2 Funcionamiento del extrusor.	28
1.9.2.1 Fusión del polímero.....	28
1.9.2.2 Fusión y arrastre.	29
1.9.2.3 Temperatura de extrusión.	29
1.9.2.4 La velocidad del tornillo.....	29
1.9.3 Ventajas y restricciones.	29
1.10 PELLET	30
1.10.1 Extrusión de pellets.....	30
1.11 PELÍCULAS Y EMPAQUES ACTIVOS	30
1.12 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS.....	32

1.12.1 Pruebas mecánicas.....	32
1.12.1.1 Prueba de tensión.....	32
1.12.1.2 Módulo de Young o módulo de elasticidad.....	33
1.12.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	33
1.12.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).	33
1.12.4 Espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).	33
1.12.5 Microscopía óptica de alta resolución (MOAR).....	34
1.12.6 Permeabilidad al vapor de agua (PVA).	34
1.12.7 Prueba de inhibición microbiana.	35
1.13 OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS MEDIANTE LA APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA.....	36
1.13.1 Diseños factoriales 2k.	37
2. METODOLOGÍA	38
2.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE ALMIDONES NATIVOS Y MODIFICADOS	38
2.1.1 Modificación del almidón nativo de yuca mediante hidroxipropilación - oxidación. ..	38
2.1.2 Determinación del grado de sustitución molar por espectrofotometría de absorción UV– VIS.	39
2.1.3 Curvas de empastamiento.	39
2.1.4 Valoración de las propiedades térmicas por calorimetría de barrido diferencial (DSC).	39
2.1.5 Análisis Termogravimétrico (TGA).	40
2.1.6 Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR).	41
2.2 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS ACTIVAS	41
2.2.1 Producción de pellets y películas.	41
2.2.2 Evaluación de las propiedades mecánicas de las películas obtenidas.	43
2.2.3 Determinación morfológica por microscopía óptica de alta resolución (MOAR).....	44

2.2.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) de películas.	44
2.2.5 Cambios en las películas debidos al envejecimiento.....	45
2.2.5.1 Calorimetría de barrido diferencial (DSC) de películas.....	45
2.2.5.2 Permeabilidad al vapor de agua (PVA).	45
2.3. PRUEBA DE INHIBICIÓN MICROBIANA DE LAS PELÍCULAS ACTIVAS.....	46
2.3.1 Aislamiento de microorganismos.	46
2.3.2 Prueba de inhibición.....	47
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
3.1 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE ALMIDONES NATIVOS Y MODIFICADOS	48
3.1.1 Cuantificación del grado de sustitución molar.	48
3.1.2 Curvas de empastamiento.	49
3.1.3 Calorimetría de barrido diferencial (DSC) de almidón nativo y modificado de yuca.....	52
3.1.3.1 Temperatura de transición vítrea (Tg).	52
3.1.3.2 Temperatura de fusión (Tm).....	53
3.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA) de almidones nativos y modificados.....	55
3.1.5 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier de almidones nativos y modificados (FT-IR).	58
3.2 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS ACTIVAS	60
3.2.1 Análisis de las propiedades mecánicas.....	60
3.2.1.1 Esfuerzo.....	62
3.2.1.2 Elongación.	66
3.2.1.3 Módulo de Young.....	71
3.2.1.4 Optimización del proceso de mediante superficie de respuesta.	77
3.2.2 Morfología por microscopía óptica de alta resolución (MOAR).....	80

3.2.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) de películas activas.	85
3.2.4 Cambios en las películas debidos al envejecimiento.....	87
3.2.4.1 Calorimetría de barrido diferencial (DSC) de películas activas.....	87
3.2.4.1.1 Temperatura de transición vítrea (Tg).	88
3.2.4.1.2 Entalpía de fusión (ΔH_m).	90
3.2.4.2 Permeabilidad al vapor de agua (PVA) de las películas de almidón de yuca modificado.	91
3.3 PRUEBA DE INHIBICIÓN MICROBIANA DE PELÍCULAS ACTIVAS	94
4. CONCLUSIONES	98
5. RECOMENDACIONES.....	100
BIBLIOGRAFÍA.....	101
ANEXOS.....	114

LISTA DE CUADROS

Cuadro 1. Diseño experimental aplicado: factorial 2^3	43
Cuadro 2. Composición en amilosa y amilopectina de los almidones	48
Cuadro 3. Porcentaje de cristalinidad de las variedades de almidón de yuca estudiadas	48
Cuadro 4. Sustitución molar de los almidones de yuca utilizados en esta investigación ..	49
Cuadro 5. Temperaturas de transición vítrea (T_g) en almidón nativo y modificado de yuca.....	53
Cuadro 6. Temperaturas asociadas a la temperatura de fusión (T_m) en almidón nativo y modificado de yuca	54
Cuadro 7. Resultados obtenidos en el análisis Infrarrojo con Transformada de Fourier para los almidones nativos y modificados	59
Cuadro 8. Resultados de la prueba de tensión aplicada a las películas hidroxipropiladas de la variedad CM 7138 – 7	61
Cuadro 9. Resultados de la prueba de tensión aplicada a las películas hidroxipropiladas de la variedad CUMBRE 3	61
Cuadro 10. Resultados de la prueba de tensión aplicada a las películas hidroxipropiladas de la variedad SM 707 -17	61
Cuadro 11. Condiciones de los puntos medios aplicados en el diseño experimental utilizado	62
Cuadro 12. Coeficientes de regresión de los modelos de esfuerzo de películas de almidón modificado de yuca.....	64
Cuadro 13. Resultados del análisis de varianza para la variable esfuerzo para películas de almidón de yuca de la variedad CM 7138 – 7	65
Cuadro 14. Resultados del análisis de varianza para la variable esfuerzo para películas de almidón de yuca de la variedad CUMBRE 3	65
Cuadro 15. Resultados del análisis de varianza para la variable esfuerzo para películas de almidón de yuca de la variedad SM 707-17	65

Cuadro 16. Prueba de Tukey para esfuerzo de películas obtenidas a partir de tres variedades de almidón modificado de yuca	66
Cuadro 17. Coeficientes de regresión de los modelos de elongación de películas de almidón modificado de yuca.....	68
Cuadro 18. Resultados del análisis de varianza para la variable elongación para películas de almidón de yuca de la variedad CM 7138-7	69
Cuadro 19. Resultados del análisis de varianza para la variable elongación para películas de almidón de yuca de la variedad CUMBRE 3	69
Cuadro 20. Resultados del análisis de varianza para la variable elongación para películas de almidón de yuca de la variedad SM 707-17	70
Cuadro 21. Prueba de Tukey para elongación de películas de las tres variedades de almidón de yuca modificado.....	71
Cuadro 22. Coeficientes de regresión de los modelos de módulo de Young de películas de almidón	73
Cuadro 23. Resultados del análisis de varianza para la variable módulo de Young para películas de almidón de yuca de la variedad CM 7138-7	74
Cuadro 24. Resultados del análisis de varianza para la variable módulo de Young para películas de almidón de yuca de la variedad CUMBRE 3	74
Cuadro 25. Resultados del análisis de varianza para la variable módulo de Young para películas de almidón de yuca de la variedad SM 707-17	74
Cuadro 26. Prueba de Tukey para el módulo de Young de películas obtenidas a partir de las tres variedades de almidón de yuca modificado	75
Cuadro 27. Condiciones de los puntos adicionales efectuados para películas de la variedad CM 7138 – 7 modificada.....	77
Cuadro 28. Resultados de las propiedades mecánicas de películas de la variedad CM 7138 – 7 obtenidas por el desarrollo de puntos adicionales.....	77
Cuadro 29. Coeficientes de regresión de los modelos de esfuerzo de películas de la variedad CM 7138 – 7.....	79
Cuadro 30. Tratamiento de películas hidroxipropiladas usadas para MOAR.....	80

Cuadro 31. Tratamientos del diseño experimental factorial con propiedades mecánicas sobresalientes de para cada una de las variedades de almidón de yuca modificado.....	85
Cuadro 32. Resultados obtenidos en el análisis Infrarrojo con Transformada de Fourier para las películas de las tres variedades de almidones modificados.....	86
Cuadro 33. Propiedades térmicas de las películas obtenidas a partir de tres variedades de almidón de yuca modificado luego de 1, 8 y 21 días de obtenidas.....	88
Cuadro 34. Permeabilidad al vapor de agua de películas de almidón modificado de yuca y capsaicina medida en los días 1, 8 y 14 luego de obtenidas.....	92
Cuadro 35. Permeabilidad al vapor de agua de películas comestibles y poliméricas	93
Cuadro 36. Medidas del radio de inhibición de hongos procedentes del fruto del plátano por películas con dos porcentajes de capsaicina	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cambios de los gránulos de almidón durante el procesamiento hidrotérmico ...	19
Figura 2. Modificaciones químicas y biológicas del almidón.....	20
Figura 3. Reacción de hidroxipropilación de almidón	21
Figura 4. Curvas de empastamiento de diferentes almidones.....	23
Figura 5. Estructura de la molécula de capsaicina	26
Figura 6. Partes principales de un extrusor	28
Figura 7. Ejemplo de superficie de respuesta	36
Figura 8. Calorímetro de barrido diferencial	40
Figura 9. Analizador termogravimétrico TGA	41
Figura 10. Extrusor marca Haake PolyLab OS usado en ésta investigación	42
Figura 11. Película soplada de almidón hidroxipropilado	42
Figura 12. Máquina universal de ensayos.....	44
Figura 13. Microscopio óptico de alta resolución.....	45
Figura 14. Curvas de empastamiento de almidón de la variedad CM 7138-7 nativo (○) y modificado (●)	50
Figura 15. Curvas de empastamiento de almidón de la variedad SM 707-17 nativo (○) y modificado (●)	50
Figura 16. Curvas de empastamiento de almidón de la variedad CUMBRE 3 nativo (○) y modificado (●)	51
Figura 17. Termograma de DSC para almidón de yuca variedad CM 7138 -7 nativo y modificado	54
Figura 18. Termograma de DSC para almidón de yuca variedad CUMBRE 3 nativo y	55
Figura 19. Termograma de DSC para almidón de yuca variedad SM 707 - 17 nativo y modificado	55
Figura 20. Termograma de TGA de almidón de yuca nativo variedad CM 7138-7	55
Figura 21. Termograma de TGA de almidón de yuca modificado variedad CM 7138-7....	56

Figura 22. Termograma de TGA de almidón de yuca nativo CUMBRE 3	57
Figura 23. Termograma de TGA de almidón de yuca modificado CUMBRE 3	57
Figura 24. Termograma de TGA de almidón de yuca nativo SM707-17	58
Figura 25. Termograma de TGA de almidón de yuca modificado SM 707-17	58
Figura 26. Espectros FTIR comparativos entre almidón nativo y modificado de la variedad CM 7138 – 7.....	59
Figura 27. Superficie de respuesta para esfuerzo de ruptura de películas de la variedad CM 7138 – 7 modificado con 0,2% de capsaicina	62
Figura 28. Superficie de respuesta para esfuerzo de ruptura de películas de la variedad CUMBRE 3 modificado con 0,2% de capsaicina	63
Figura 29. Superficie de respuesta para esfuerzo de ruptura de películas de la variedad SM 707-17 modificado con 0,2% de capsaicina	63
Figura 30. Superficie de respuesta para elongación de películas de la variedad CM 7138-7 modificado con 0,2% de capsaicina	67
Figura 31. Superficie de respuesta para elongación de películas de la variedad CUMBRE 3 modificado con 0,2% de capsaicina.....	67
Figura 32. Superficie de respuesta para elongación de películas de la variedad SM 707-17 modificado con 0,2% de capsaicina	68
Figura 33. Superficie de respuesta para módulo de Young de películas de la variedad SM 707-17 modificado con 0,2% de capsaicina.....	72
Figura 34. Superficie de respuesta para módulo de Young de películas de la variedad CUMBRE 3 modificado con 0,2% de capsaicina.....	72
Figura 35. Superficie de respuesta para módulo de Young de películas de la variedad CM 7138-7 modificado con 0,2% de capsaicina.....	73
Figura 36. Superficie de respuesta del proceso de optimización para esfuerzo de películas de la variedad CM 7138 – 7 con perfil de temperatura de 115 °C	78
Figura 37. Superficie de respuesta del proceso de optimización para elongación de películas de la variedad CM 7138 – 7 con perfil de temperatura de 115 °C	78

Figura 38. Superficie de respuesta del proceso de optimización para módulo de Young de películas de la variedad CM 7138 – 7 con perfil de temperatura de 115 °C	79
Figura 39. Fotomicrografías tomadas a las películas de la variedad CUMBRE 3 modificada	81
Figura 40. Fotomicrografías tomadas a las películas de la variedad CM 7138 – 7 modificada	83
Figura 41. Fotomicrografías tomadas a las películas de la variedad SM 707 -17 modificada	84
Figura 42. Fotomicrografías tomadas a las películas patrón de comparación	85
Figura 43. Espectro FTIR del película de la variedad CM 7138 – 7 modificada.....	86
Figura 44. Pico endotérmico de fusión de TPS de la variedad SM 707-17 modificado obtenido en el día 1.	91
Figura 45. Termograma para termoplástico de la variedad SM 707-17 modificado obtenido en el día 21	91
Figura 46. Comportamiento de la PVA de películas de almidones modificados más capsaicina en los días 1, 8 y 14 luego de obtenidos.	92
Figura 47. Microorganismos patógenos aislados a partir del fruto del plátano: a) <i>Fusarium</i> , b) <i>Penicillium</i>	94
Figura 48. Inhibición de <i>Fusarium</i> causada por efecto antimicrobiano de la capsaicina...	96
Figura 49. Crecimiento de <i>Penicillium</i> sobre la película de almidón de yuca modificado con capsaicina.	96

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. PROTOCOLO PARA LA DETERMINACIÓN DEL GRADO DE SUSTITUCIÓN MOLAR.....	114
ANEXO B. CUANTIFICACIÓN DEL GRADO DE SUSTITUCIÓN MOLAR DE ALMIDONES MODIFICADOS.....	116
ANEXO C. ESPECTROS FT-IR DE LAS VARIEDADES DE ALMIDÓN SM 707 – 17 Y CUMBRE 3.....	117
ANEXO D. RESULTADOS ARROJADOS POR EL SOFTWARE TRAPEZIUM2 VERSIÓN 2.33 PARA PRUEBAS MECÁNICAS LAS PELÍCULAS MODIFICADAS DE YUCA DE LAS VARIEDADES SM 707 – 17, CUMBRE 3 Y CM 7138 – 7.....	119
ANEXO E. SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA EL ESFUERZO DE PELÍCULAS DE LAS VARIEDADES CM 7138 - 7, CUMBRE 3 Y SM 707-17.....	123
ANEXO F. PROGRAMACIÓN EN MATLAB®.....	128
ANEXO G. CORRELACIÓN DE DATOS PARA ESFUERZO DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN	131
ANEXO H. GRÁFICA DE BARRAS PARA ESFUERZO DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN	132
ANEXO I. SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA LA ELONGACIÓN PELÍCULAS OBTENIDAS A PARTIR DE LAS VARIEDADES CM 7138 - 7, CUMBRE 3 y SM 707-17	133
ANEXO J. CORRELACIÓN PARA ELONGACIÓN DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN DE YUCA MODIFICADO	138
ANEXO K. GRÁFICA DE BARRAS PARA ELONGACIÓN.....	139
ANEXO L. SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA EL MÓDULO DE YOUNG DE PELÍCULAS OBTENIDAS A PARTIR DE LAS VARIEDADES CM 7138 - 7, CUMBRE 3 Y SM 707-17	140
ANEXO M. CORRELACIÓN PARA MÓDULO DE YOUNG DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN MODIFICADO DE YUCA.....	145

ANEXO N. GRÁFICA DE BARRAS PARA MODULO DE YOUNG DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN DE YUCA MODIFICADO	146
ANEXO O. SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA EL ESFUERZO, ELONGACIÓN Y MODULO DE YOUNG DE PELÍCULAS DE LA VARIEDAD CM 7138 – 7 MODIFICADO.....	147
ANEXO P. CORRELACIÓN PARA PUNTOS ADICIONALES DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	150
ANEXO Q. PROGRAMACIÓN EN MATLAB® DE PUNTOS ADICIONALES DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.....	151
ANEXO R. PROPIEDADES TÉRMICAS OBTENIDAS EN LOS DÍAS 1, 8 Y 21 DE PELÍCULAS HECHAS A PARTIR DE LA VARIEDAD CM 7138-7 MODIFICADO.....	153

INTRODUCCIÓN

Los polímeros sintéticos fueron inventados hace aproximadamente 60 años y desde entonces se han hecho numerosos progresos en el campo de sus aplicaciones. Una de sus características es su durabilidad, lo cual constituye una desventaja (Ruiz Avilés, 2001), ya que la mayoría de los materiales plásticos tradicionales son inertes al ataque microbiano (Villada *et al.*, 2008) y son un gran problema para el medio ambiente (García Tejada, 2009) pues al ser un material hidrofóbico, el plástico no permite la acción microbiana demorando centenas de años para descomponerse (Leite *et al.*, 1999). Es por lo anterior que desde hace varias décadas se ha dirigido mucho interés al desarrollo de polímeros biodegradables obtenidos a partir de recursos naturales renovables. Los polímeros naturales son degradables y entre estos el almidón es de interés, puesto que mediante su procesamiento, se convierte en un material termoplástico que posee buenas propiedades mecánicas y de barrera (Xiao *et al.*, 2009). La idea de usar almidón dentro de una matriz polimérica sintética emergió en los años setenta (Lourdin *et al.*, 1995). Las propiedades de los almidones nativos pueden mejorarse por medio de modificaciones químicas como la hidroxipropilación, para facilitar así propiedades de adhesión y formación de películas y a su vez lograr mayor resistencia de los almidones a la disminución de viscosidad por la adición de ácidos, al calor y a la acción mecánica (esfuerzos cortantes durante el procesamiento), tendencia a la retrodegradación en el envejecimiento o almacenamiento y disminución en el carácter iónico hidrofílico (disminuir la capacidad de absorción de agua del almidón).

El proceso de termoplastificación del almidón modificado realizado por extrusores está influenciado por las condiciones de proceso como la temperatura y la cantidad de plastificante (Xiao *et al.*, 2009). El contenido de agua y glicerol en los gránulos del almidón es de gran importancia, dada su acción como lubricantes, que facilitan la movilidad de las cadenas poliméricas y retardan la retrogradación de los productos termoplastificados (Xiao *et al.*, 2009). La prioridad principal de los empaques es la preservación y protección de todo tipo de producto, por ejemplo alimentos y frutos agropecuarios, los cuales requieren ser protegidos por su susceptibilidad a la contaminación generada por microorganismos (bacterias, hongos, entre otros) (Villada *et al.*, 2007). La protección de estos productos actualmente se hace a través de empaques obtenidos de polímeros sintéticos, los cuales son considerados no degradables en su mayoría (Xiao *et al.*, 2009).

El objetivo de esta investigación fue obtener y caracterizar películas activas por extrusión de tornillo simple a partir de tres variedades de almidón de yuca hidroxipropilado, glicerol y capsaicina con el fin de identificar aquella variedad con propiedades potenciales para la elaboración de un empaque biodegradable. Para ello se estudiaron algunas propiedades de los almidones nativos y de los modificados. Luego se aplicó un diseño factorial para obtener películas a partir de los almidones con diferentes temperaturas de proceso, contenido de capsaicina y contenido de glicerol. Se desarrollaron pruebas para determinar las propiedades térmicas y mecánicas (esfuerzo y elongación) de las películas, que ayudaron a estimar las condiciones óptimas de operación.

1. MARCO REFERENCIAL

1.1 GENERALIDADES DE LA YUCA

La yuca (*Manihot esculenta* Crantz), es conocida también con los nombres comunes de tapioca, casava, manioca, y mandioca entre los más comunes (Buitrago, 1990; Ceballos y Ospina, 2002). Se utiliza para el consumo animal, humano e industrial y en la producción de almidón y harina (Villada *et al.*, 2008b).

La yuca se siembra en 92 países (Alarcón y Dufour, 1998). En América latina, la yuca es producida en gran medida por pequeños productores. El 70% de los agricultores que producen yuca poseen extensiones de tierra de menos de 20 Ha y generan 60% de la producción total de la región latinoamericana (Velázquez *et al.*, 2007).

1.2 CARACTERÍSTICAS DEL ALMIDÓN

El almidón es el carbohidrato más importante por su función alimenticia y por sus múltiples aplicaciones en la industria y el comercio (Alarcón y Dufour, 1998). Los almidones están compuestos por dos estructuras poliméricas: la amilosa y la amilopectina, constituidos por unidades de glucosa, además de lípidos, proteínas, agua y iones minerales. Las moléculas de amilosa, están compuestas de aproximadamente 200 a 20.000 moléculas de glucosa unidas por enlaces glicosídicos α -1,4 en cadenas no ramificadas (Badui, 1990).

La estructura de la amilopectina contiene enlaces glicosídicos α -1,4 y α -1,6, los cuales unen las moléculas de glucosa en la cadena principal. Estas moléculas contienen entre 10.000 y 20.000.000 unidades de glucosa (Badui, 1990).

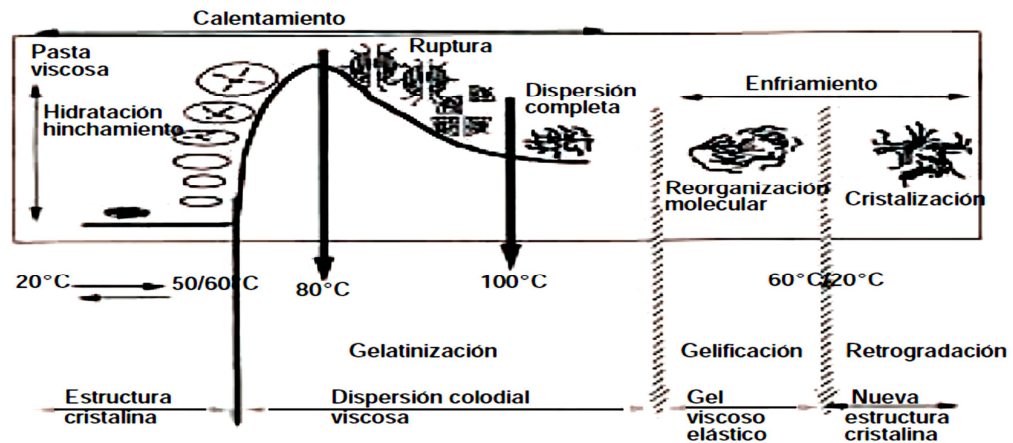
El contenido de amilosa y amilopectina, temperatura de gelatinización, consistencia del gel y textura, comportamiento viscoso y propiedades térmicas, del almidón permiten su utilización en la industria alimenticia como estabilizante, agente de relleno, adhesivo, ligante, enturbiantes, formador de películas, estabilizante de espumas, agente de antienviejecimiento de pan, gelificante, glaseante, humectante y espesante (Villada *et al.*, 2008 b).

1.2.1 Propiedades del almidón. Una de las propiedades más importantes del almidón natural es su semicristalinidad, donde la amilopectina es el componente dominante para la cristalización en la mayoría de los almidones.

Las características funcionales de los almidones son: solubilidad, capacidad de retención de agua, poder de hinchamiento, tendencia a retrogradar, propiedades de la pasta (viscosidad, consistencia, estabilidad del gel, claridad, resistencia al corte y formación de película), digestibilidad enzimática y capacidad de emulsificación (Aristizábal y Sánchez, 2009). Durante un tratamiento hidrotérmico, el almidón sufre una serie de modificaciones

que van a influir sobre su estructura, pasando por tres fases importantes: gelatinización, gelificación y retrogradación, los cuales causan hinchamiento, hidratación, fusión y ruptura de los gránulos de almidón (Figura 1) (Aristizábal y Sánchez, 2009).

Figura 1. Cambios de los gránulos de almidón durante el procesamiento hidrotérmico



Fuente: ARISTIZÁBAL y SÁNCHEZ, 2009.

1.3 ALMIDÓN DE YUCA

El almidón de yuca se obtiene de las raíces de la planta de yuca, la cual se encuentra en las regiones ecuatoriales entre el trópico de cáncer y el trópico de capricornio. La planta recibe diversos nombres dependiendo de la región donde se produzca: yuca en América Central, mandioca o manioca en Brasil, tapioca en India y Malasia, casada o casava en África y sudeste de Asia (BeMiller y Whistler, 2009). Los gránulos de almidón se encuentran en un sistema polimérico semicristalino, donde la cristalinidad varía de 15 a 45%, y es atribuida a las cadenas cortas lineales de la amilopectina, que forman dobles hélices organizadas en una estructura cristalina tridimensional (Betancour-Ancona et al., 2008). Diversos estudios han demostrado que el almidón de yuca posee patrón de cristalinidad tipo A (Rodríguez-Sandoval et al., 2007; Martín y Lopez, 2009; Atikokudomchai et al., 2001). El gránulo de almidón de yuca presenta picos de viscosidad más altos que los de maíz ceroso y trigo, debido a que el almidón de yuca tiene mayor capacidad de absorción de agua, mayor velocidad de hidratación y se desintegran más rápidamente (Aristizábal y Sánchez, 2009). Durante el proceso de gelatinización, el orden molecular dentro de los gránulos es destruido gradual e irreversiblemente, por esto la temperatura de gelatinización es característica para cada tipo de almidón y depende fundamentalmente de la transición vítrea de la fracción amorfa del almidón (Betancour-Ancona et al., 2008). La Figura 2 muestra las curvas de viscosidad de diferentes almidones.

El almidón de yuca gelatiniza a temperaturas relativamente bajas (62 - 73 °C), además, tiene una tendencia baja a la retrogradación y produce un gel de mayor claridad y estabilidad en comparación con el de otros almidones nativos (Aristizábal y Sánchez, 2009).

1.4 ALMIDONES MODIFICADOS

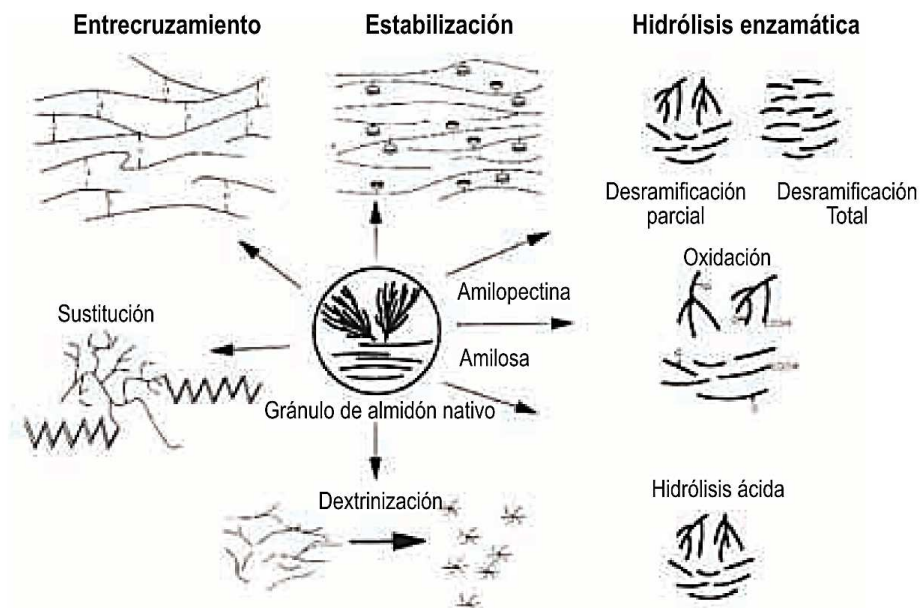
El uso de almidones sin modificar es limitado debido a su fragilidad en el área de empaques, el deterioro de las propiedades mecánicas a condiciones ambientales por la exposición a la humedad y la reducida procesabilidad debido a su alta viscosidad, así como su incompatibilidad con algunos solventes y polímeros (Peñaranda, 2008); por lo tanto, son modificados para mejorar sus propiedades funcionales y tener un amplio rango de aplicaciones industriales (Aristizábal y Sánchez, 2009).

Las películas de almidón de yuca pueden dar una apariencia, brillo y transparencia pero con baja rigidez (Sriroth et al., 2007). Sin embargo, la aplicación de películas de puro almidón de yuca es todavía limitado debido a su fragilidad y solubilidad en agua (Zhong y Xia, 2008).

Se pueden realizar tres procedimientos de modificación como son: reacciones de cambios de tipo físico, químico y microbiano o por una combinación entre estos (Peñaranda, 2008). Los gránulos de almidón son tratados química, física y bioquímicamente para causar la ruptura de algunas o todas las moléculas (Figura 3) (Aristizábal y Sánchez, 2009).

La modificación química del almidón está directamente relacionada con las reacciones de los grupos hidroxilo del polímero de almidón. Reacciones vía éter, formación de ésteres y oxidación, son algunas modificaciones químicas aplicables al almidón (Peñaranda, 2008). Por ejemplo la hidroxipropilación, esterificación y acidificación del almidón son modificaciones químicas que pueden mejorar las características de este (García Tejada, 2009).

Figura 2. Modificaciones químicas y biológicas del almidón

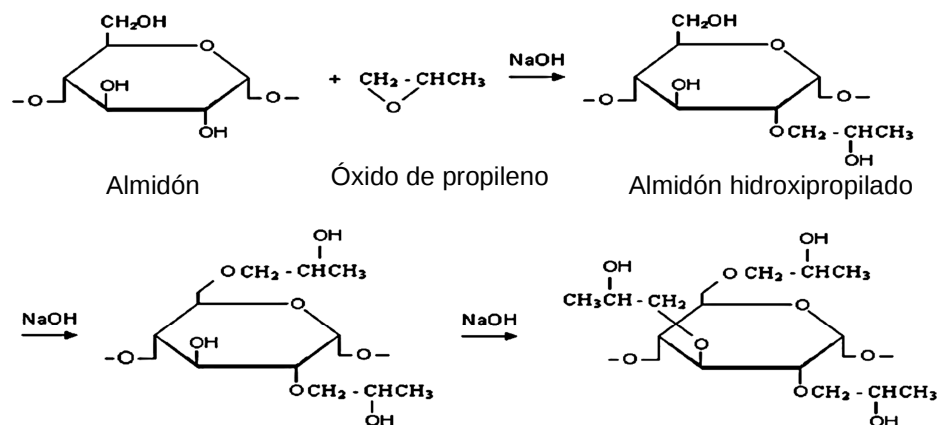


Fuente: ARISTIZÁBAL y SÁNCHEZ, 2009.

La modificación del almidón permite realzar o inhibir propiedades como consistencia, poder aglutinante, estabilidad a cambios en el pH y temperatura y mejorar su gelificación, dispersión o fluidez (Aristizábal y Sánchez, 2009).

1.4.1 Almidón hidroxipropilado. La hidroxipropilación del almidón es un proceso de esterificación logrado mediante el uso de óxido de propileno; es el resultado de la introducción de grupos hidroxipropilo en los polímeros de la cadena del almidón (Lawal *et al.*, 2008 b) en las regiones amorfas, probablemente porque las regiones amorfas son más accesibles al reactivo de la modificación (Singh *et al.*, 2007), sustituyendo el OH de los carbonos 2, 3 y 6 en la molécula anhidroglucosa (Figura 3).

Figura 3. Reacción de hidroxipropilación de almidón



Fuente: MORITA y VAN HUNG, 2005.

El carácter reactivo del óxido de propileno se atribuye a sus tres grupos fuertes de su anillo epóxido, debido a que los ángulos de enlace en el anillo son de 60 ° en promedio, por ello la molécula es muy reactiva. La introducción de grupos hidrófilos hidroxipropilos reduce la temperatura de gelatinización de los almidones. Además, la reacción se lleva a cabo bajo fuertes condiciones alcalinas. La reacción ha de ser llevada a cabo con una inhibición de la hinchazón con Na_2SO_4 para prevenir la gelatinización del almidón (Singh *et al.*, 2007).

Según varias investigaciones la modificación del almidón a través de la esterificación y la oxidación antes del proceso de termoplastificación permite lograr un alto grado de sustitución de grupos hidrofílicos – OH por grupos hidrofóbicos, lo que reduce la sensibilidad al agua y mejora las propiedades mecánicas y de barrera en los materiales termoplásticos (Singh *et al.*, 2007).

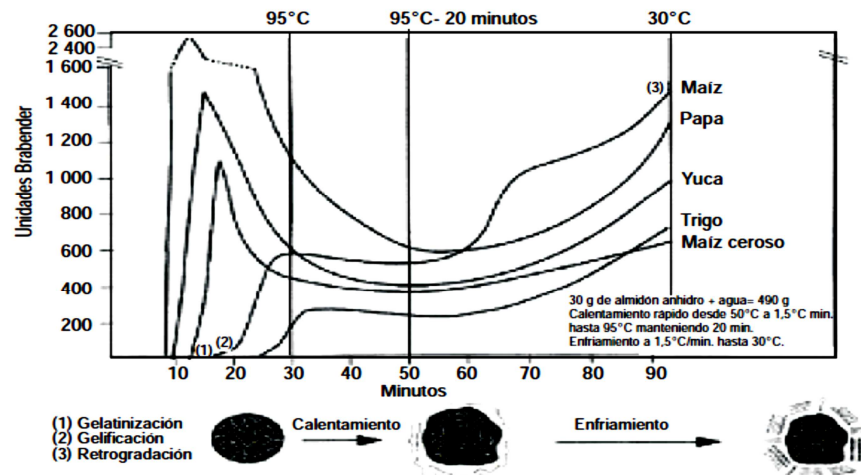
El conocimiento sobre los cambios estructurales en los gránulos de almidón causados por la modificación química, pueden ser de importancia para la comprensión de la alteración en las propiedades funcionales y para el desarrollo químico de almidones y féculas con propiedades deseadas (Singh *et al.*, 2007).

Las características evaluadas en los almidones modificados, han sido principalmente, aquellas que presentan una relación estrecha en su comportamiento con el agua a diferentes temperaturas, como son: solubilidad, capacidad de retención de agua, hinchamiento, temperatura de gelatinización, claridad, estabilidad de los geles cuando son expuestos a temperaturas de refrigeración, comportamiento de la viscosidad de sus pastas durante el ciclo de calentamiento, textura y consistencia de sus geles (Ghanbarzadeh *et al.*, 2010; Lopez *et al.*, 2010; Singh *et al.*, 2007; Perera y Hoover, 1999).

1.5 CURVAS DE EMPASTAMIENTO

Los cambios en el comportamiento reológico de una suspensión de almidón sometida a calentamiento son debidos al hinchamiento del gránulo y solubilización de las moléculas hasta gelatinización (BeMiller y Whistler, 2009). La gelatinización del almidón es el colapso o ruptura del orden molecular del gránulo de almidón manifestando cambio irreversible en las propiedades como hinchamiento granular, fusión de las regiones cristalinas, pérdida de birrefringencia y la solubilización del almidón en agua (Rodríguez-Sandoval *et al.*, 2007). La gelatinización puede estudiarse mediante el monitoreo de los cambios de viscosidad. Los cambios en la viscosidad o consistencia de dispersiones almidón-agua son monitoreados continuamente bajo agitación constante y seguidos de un ciclo de calentamiento-enfriamiento programado. En la Figura 4 pueden observarse curvas de empastamiento de algunos almidones de fuentes comunes.

Figura 4. Curvas de empastamiento de diferentes almidones



Fuente: ARISTIZÁBAL y SÁNCHEZ, 2009

Las curvas de empastamiento son características de cada tipo de almidón, pero en todas las curvas se reconocen seis puntos que se usan para la comparación entre muestras (BeMiller y Whistler, 2009):

- Temperatura de empastamiento (inicio de formación de la pasta)
- Pico de viscosidad, la más alta viscosidad aparente obtenida independiente de la temperatura a la cual es lograda.
- Viscosidad a 95 °C (hace referencia a la facilidad de cocción)
- Viscosidad luego de una hora a 95 °C (hace referencia a la viscosidad de la pasta durante la cocción)
- Viscosidad a 50 °C
- Viscosidad luego de una hora a 50 °C (hace referencia a la estabilidad de la pasta cocida).

La temperatura de empastamiento es usualmente más alta que la temperatura de gelatinización medida por la pérdida en birrefringencia. Los almidones de tubérculos y raíces muestran un incremento más nítido en la viscosidad durante su cocción y tienen un pico de viscosidad más alto que el de los cereales comunes. El pico de viscosidad es una medida del poder de espesamiento de un almidón. Los almidones de papa, yuca y maíz ceroso hinchan en un mayor grado que el de maíz común. Sin embargo, las pastas de almidones de tubérculos y de almidones cerosos sufren rupturas más rápidamente que las de los almidones de cereales. El incremento en la viscosidad durante el enfriamiento de una pasta es una medida de la retrogradación debida a la reasociación de las moléculas de almidón. A partir de las curvas de empastamiento se pueden recolectar datos cuya información permite obtener parámetros tales como (Villada, 2005):

- Temperatura de gelatinización (°C)
- Viscosidad máxima
- Temperatura en el pico de viscosidad máxima (°C)
- Facilidad de cocción
- Índice de inestabilidad del gel
- Índice de estabilidad del gel.

1.6 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS A PARTIR DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES

Es importante definir el término de plásticos biodegradables, como aquellos materiales plásticos completamente asimilables por los microorganismos presentes en un medio biológico activo, que lo utilizan como alimento y fuente de energía (Castellón, 2010). Los polímeros biodegradables tienen un campo de aplicación amplio, siendo empleados en los sectores de la biomédicina, agricultura, industria de alimentos, papelería, y demás (García Tejada, 2009). Los biopolímeros, de acuerdo a su fuente se clasifican como de origen agrícola, microbiano y sintético (también biodegradable). Entre los polímeros más utilizados se encuentran los polisacáridos, tales como la celulosa, el almidón y el quitosán (García Tejada, 2009).

El almidón es totalmente biodegradable en una amplia variedad de entornos. Puede ser hidrolizado en glucosa por microorganismos o las enzimas, y luego se metaboliza en dióxido de carbono y agua. Posteriormente el dióxido de carbono se recicla en almidón nuevamente a partir del proceso de fotosíntesis, donde las plantas y el sol participan (Xiao *et al.*, 2009). La obtención de un material biodegradable a partir de la reacción del almidón con ácidos orgánicos tiene gran interés debido a que puede generar nuevos materiales con propiedades físicas y químicas que podrían utilizarse ampliamente en las diferentes industrias (Peñaranda, 2008). Los termoplásticos presentan varios atributos, además de su biodegradabilidad, son materiales renovables, flexibles y se pueden acondicionar fácilmente a diferentes procesos de termoplastificación, tales como inyección por moldeo, extrusión por soplado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, extrusión de película plana y radiación moldura (Villada *et al.*, 2008).

Para aumentar la flexibilidad del almidón termoplástico (TPS, thermoplastic starch por sus siglas en inglés), se han utilizado una gran variedad de plastificantes como azúcar, polialcoholes, aminoácidos, lípidos, sorbatos y fosfatos; en las formulaciones la cantidad de almidón varía entre el 50 - 90% y la cantidad de aditivos plastificantes entre el 10 - 50% (Villada *et al.*, 2008 a).

Durante los diferentes procesos de termoplastificación la influencia del agua y el glicerol son de gran importancia, dada su acción como lubricantes lo cual facilita la movilidad de las cadenas poliméricas (Villada, 2005). Cuando el almidón se combina con un plastificante como el glicerol, los estudios reportan que el incremento de éste en películas elaboradas por extrusión de almidón de papa, trigo, maíz ceroso y chícharo aumenta el porcentaje de elongación de las mismas (Arvanitoyannis *et al.*, 1998; García Tejada, 2009), además la adición de glicerol hace que las películas sean más maleables (Sriroth, 2010).

Los plastificantes disminuyen la temperatura transición vítrea (T_g) de los polímeros, la cual es importante en las propiedades mecánicas de las películas, ya que por debajo de esta temperatura se tiene una estructura rígida y quebradiza (García Tejada, 2009), además tiene influencia sobre varias propiedades del polímero, entre las cuales se encuentran la rigidez en las cadenas, entrecruzamiento de cadenas, presencia de cristales, incremento de las secciones amorfas, entre otras (Sriroth, 2010). Pero si se logra disminuir la T_g , los enlaces intermoleculares no se rompen. A una mayor proporción de glicerol/almidón, la movilidad de las cadenas aumenta y las moléculas de glicerol debilitan los puentes de hidrógeno (García Tejada, 2009). Otra propiedad de los plastificantes es que tienden a atraer moléculas de agua, como por ejemplo el glicerol favorece la absorción y desorción de agua en las películas de almidón (García Tejada, 2009). A medida que aumenta la concentración de agua y plastificante las propiedades viscoelásticas cambian, el esfuerzo disminuye y la elongación aumenta. Además, el uso de lubricantes (aceites vegetales) en la producción de termoplásticos ayuda a disminuir la degradación térmica del almidón generada por la depolimerización y mejora las condiciones para procesar (Villada *et al.*, 2008 b).

1.7 FACTORES QUE AFECTAN LAS PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS DE ALMIDÓN

El plastificante es una sustancia que al ser añadida a un material como el plástico, genera flexibilidad, resistencia y fácil manejo (Janssen y Moscicki, 2009). Un estudio sobre la influencia de la concentración de glicerol sobre películas de almidón refleja que: “las propiedades de las películas de almidón de yuca son influenciadas por el contenido de glicerol, a medida que aumenta la concentración de plastificante, la permeabilidad al vapor de agua y deformación a la punción aumenta, y el módulo de Young, la tensión a la rotura y la fuerza de punción disminuyen” (Días, 2006). Además el plastificante aumenta la flexibilidad, debido a su capacidad para reducir los enlaces de hidrógeno internos entre las cadenas de polímeros mientras que el espacio molecular aumenta (Mali *et al.*, 2006).

Los plastificantes como glicerol, sorbitol y polietilenglicol, aumentan la flexibilidad debido a su capacidad para reducir las fuerzas intermoleculares de los enlaces de hidrógeno internos entre las cadenas de los polímeros, mientras aumentan el espacio molecular incrementando la movilidad del polímero, implicando con ello la modificación en los valores de permeabilidad al vapor de agua (Mali *et al.*, 2006).

Para hacer posible la fabricación de una película a partir de almidón de yuca, es necesario aportar diferentes reactivos a la mezcla y garantizar ciertas condiciones que permitan su obtención. Los polímeros biodegradables requieren componentes que aporten características de humectación, plasticidad, lubricación, extensión y resistencia, entre otros (Meneses *et al.*, 2007). “En general, el agua y el glicerol son los plastificantes más comúnmente usados. Durante los diferentes procesos de termoplastificación la influencia del agua y el glicerol en los gránulos del almidón son de gran importancia, dada su acción como lubricante lo cual facilita la movilidad de las cadenas poliméricas. Además, retardan la retrogradación de los productos termoplastificados” (Meneses *et al.*, 2007).

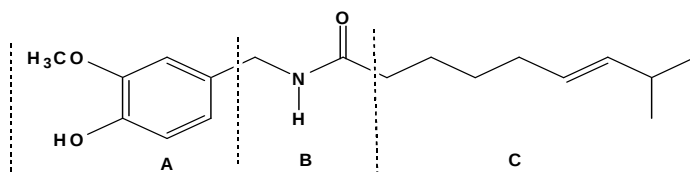
Como plastificante el glicerol reduce las fuerzas intermoleculares entre las cadenas poliméricas del almidón de yuca, e incrementa el volumen libre, en consecuencia existe más espacio para que las moléculas de agua migren. Además, los plastificantes hidrofílicos como el glicerol son compatibles con el material polimérico y aumentan la capacidad de sorción de moléculas polares tales como el agua. La incorporación de plastificante modifica la organización molecular, haciendo la estructura menos densa y como consecuencia más permeable (Bertuzzi *et al.*, 2002).

1.8 GENERALIDADES DE LA CAPSAICINA

“El ají o chile picante es una hortaliza herbácea (Perennial herbáceo) perteneciente a la familia de las Solanáceas y el género *Capsicum*, incluye más de 200 variedades, de las cuales las más cultivadas son *Capsicum annuum* de ajíes moderadamente picantes, *Capsicum frutescens* de ajíes más picantes y ajíes *Capsicum chinense* que son extremadamente picantes” (Silva, 2008). “Los frutos de ají contienen sustancias lipofílicas mono, di y triglicéridos, ácidos grasos libres, pigmentos carotenos y carotenoides, aceites esenciales, resinas ácidas y sus ésteres, terpenos y sus productos de oxidación y polimerización, ceras, esteroides vegetales y capsaicinoides” (Fernández Trujillo, 2007), “estos últimos se encuentran en glándulas o receptáculos de la placenta y septas” (Silvia, 2008). “La composición de los metabolitos depende del genotipo de la variedad, el grado de madurez del fruto, selección natural de las plantas, la interacción genotipo - ambiente y posibles situaciones estresantes” (Contreras-Padilla y Yahia, 1998).

La capsaicina y otras sustancias relacionadas se denominan capsaicinoides y se producen como un metabolito secundario en diversas plantas del género *Capsicum*, lo que probablemente les impide ser consumidas por animales herbívoros. Las aves en general no son sensibles a los capsaicinoides (Fernández Trujillo, 2007). “La capsaicina, es un pseudoalcaloide, nombrado por la IUPAC como N-[(4-hidroxi-3-metoxifenil)metil]-8-metil-6-nonenamida (Figura 5)” (Walpole *et al.*, 2008). “Este compuesto es el principal componente activo, responsable de la pungencia de las plantas del género capsicum, derivado de la vainillilamina y el ácido E-8-metilnon-6-enoico. Su peso molecular es 305.199 g/mol, es insoluble en agua y soluble en aceite mineral y vegetal, éter, acetona y etanol. En su forma pura es un cristal monocíclico, lipofílico, inodoro translucido que funde a 64.5 °C y ebulle a 210 – 220 °C” (Alpizar *et al.*, 2008). “La capsaicina presenta en su estructura un grupo amido (región B), un anillo aromático hidrofílico (región A) y una cadena carbonada lipofílica (Silvia, 2008). La capsaicina es utilizada como insecticida, bactericida, fungicida y repelente contra perros, pájaros, venados, conejos, osos y ardillas; También se le ha otorgado la clasificación de pesticida bioquímico por la EPA en 1991” (Sternier *et al.*, 2002).

Figura 5. Estructura de la molécula de capsaicina



Fuente: SILVA, 2008.

“El grupo amido está asociado con su baja volatilidad y la ausencia de olor. Su larga cadena hidrocarbonada que permite a la molécula desplazarse por membranas celulares ricas en lípidos y además es responsable del fuerte enlazamiento con la lipoproteína receptor VR1, la cual tiene una cadena similar y es responsable de la percepción del intenso sabor y la sensación persistente de ardor” (Silva, 2008).

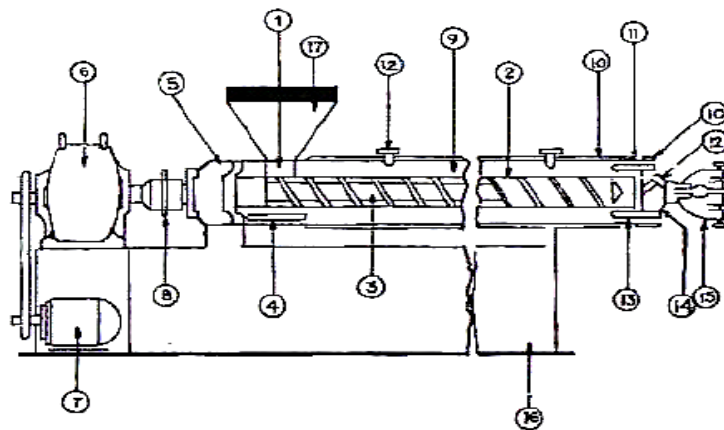
Los terpenos tienen actividad antimicrobiana contra bacterias, hongos, virus y protozoos. Estudios han demostrado que la adición de la adición de chile picante y dulce a la carne de res prolongó de forma significativa la vida útil de la misma, limitando la oxidación y por tanto aumentando su conservabilidad (Colivet *et al.*, 2006). El extracto de capsaicina se usa o maneja comúnmente por medio de tres solventes obteniéndose así extracto acuoso, extracto etanólico y/o extracto etéreo (Colivet *et al.*, 2006).

1.9 EXTRUSIÓN

La extrusión se define como un proceso continuo, en que la resina es fundida por la acción de temperatura y fricción, siendo forzada al pasar por un dado que le proporciona una forma definida, y finalmente es enfriada para evitar deformaciones permanentes. En la extrusión el material plástico, por lo general en forma de polvo o granulado, se almacena en una tolva y luego se alimenta en una larga cámara de calefacción, a través de la cual se mueve el material por medio del empuje generado por la acción giratoria de un husillo sin fin (tornillo de Arquímedes) que gira concéntricamente en la cámara a temperaturas controladas, al final de la cámara el plástico fundido es forzado a salir en forma continua y a presión a través de una boquilla (hilera, dado) preformada, la configuración transversal del dado determina las formas de la pieza. “A medida que el plástico extruido pasa por la boquilla, es recogido por un sistema de arrastre de velocidad variable, que le proporciona las dimensiones finales mientras se enfría, generalmente por ventiladores o por inmersión en agua” (Montalvo, 2007). “Con éste procedimiento se obtiene un perfil geométrico preestablecido, donde se producen piezas como tubos, láminas, películas, manguera, filamentos, pellets, entre otros.” (Sáenz, 2006).

1.9.1 Extrusores de un solo husillo. Los extrusores más comunes utilizan un solo husillo en el cañón. Este husillo tiene comúnmente una cuerda, pero puede tener también dos y éste forma canales en los huecos entre los hilos y el centro del husillo, manteniendo el mismo diámetro desde la parte externa del hilo en toda la longitud del husillo en el cañón. La división más común para extrusores de un solo husillo consiste en cuatro zonas, desde la alimentación hasta la salida por el dado del material (Figura 6) (Reséndiz, 2007).

Figura 6. Partes principales de un extrusor



Partes principales de un extrusor. 1: Garganta de alimentación, 2: Barril o cañón, 3: Tornillo o husillo, 4: Camisa de refrigeración de tolva de alimentación, 5: Cojinete de empuje, 6: Engranaje reductor, 7: Motor, 8: Acoplamiento ajustable, 9: Pared cilíndrica, 10: Elemento de calefacción, 11: Mallas, 12: Termopar, 13: Plato rompedor, 14: Cabezal, 15: Boquilla, 16: Soporte, 17: Tolva.

Fuente: Reséndiz, 2007.

1.9.2 Funcionamiento del extrusor. Los principios de operación de un extrusor forman la base para varios procesos de fabricación de artículos de plástico. Un extrusor funde, comprime, mezcla y bombea el material plástico en la sección de formado. El material plástico es alimentado por gravedad en una tolva a través de una abertura en el cilindro, cañón en cuyo interior se aloja un husillo o tornillo de Arquímedes que accionado por un motor y transmisión, gira y recoge el material de la tolva de alimentación, avanzando a lo largo del cilindro y sometándose a esfuerzo de cizalla (corte) a la vez que se comprime en la zona de compresión, generando calor por efecto de fricción, que se mantiene mediante resistencias blindadas; el material se mezcla íntimamente y a medida que es conducido a la zona de dosificación, se plastifica totalmente (es decir adquiere las propiedades de un plástico), de ésta manera se ejerce una presión mayor a la entrada del dado y que le da forma al extruido. Para un transporte (bombeo) eficiente en la zona de alimentación, los gránulos deben adherirse a la pared del barril y mostrar un alto grado de deslizamiento en la pared del canal del husillo (Reséndiz, 2007).

1.9.2.1 Fusión del polímero. El polímero funde por acción mecánica en combinación con la elevación de su temperatura por medio de calentamiento del cañón. La acción mecánica incluye los esfuerzos de corte y el arrastre, que empuja el polímero hacia la boquilla e implica un incremento en la presión. La primera fusión que se presenta en el sistema ocurre en la pared interna del cañón, en forma de una delgada película, resultado del incremento en la temperatura del material y posteriormente también debida a la fricción. Cuando esta película crece, es desprendida de la pared del cañón por el giro del husillo, en un movimiento de ida y vuelta y luego un barrido, formando un patrón

semejante a un remolino, o rotatorio sin perder el arrastre final. Esto continúa hasta que se funde todo el polímero (Sáenz, 2006).

1.9.2.2 Fusión y arrastre. Si el material se adhiere al husillo y resbala sobre la pared del cañón, entonces el arrastre es cero, y el material gira con el husillo. Si en cambio, el material no resbala con la pared del cañón y resbala con el husillo, entonces el arrastre es máximo y el transporte de material ocurre. En la realidad el polímero experimenta fricción tanto en la pared del cañón como en el husillo, las fuerzas de fricción determinan el arrastre que sufrirá el polímero. Algunos polímeros funden exactamente en el sentido opuesto debido a sus características moleculares, esto ha dado origen al diseño de algunos husillos específicos (Reséndiz, 2007).

1.9.2.3 Temperatura de extrusión. El principal efecto de la modificación de la temperatura de extrusión es la viscosidad del polímero (su resistencia al flujo). La selección de la temperatura de extrusión debe hacerse de manera tal que permita reducir el consumo de potencia del motor de la extrusora a valores tales que estén en el intervalo de trabajo del equipo y, adicionalmente, se alcance una viscosidad del polímero adecuada para su procesamiento. La temperatura óptima de extrusión de cada resina dependerá de su distribución de pesos moleculares, representado desde el punto de vista reológico por su viscosidad y, más comúnmente, por su índice de fluidez, éste último de baja precisión. Los efectos de la temperatura de extrusión se observan más allá de la salida de la boquilla. Los principales efectos de la temperatura de extrusión resultan reflejados en las características de la superficie del material extruido y el grado de cristalización del mismo. Una de las propiedades más afectada por la modificación de la temperatura de extrusión es la resistencia al impacto en los productos (Cedeño, 2006).

1.9.2.4 La velocidad del tornillo. Es una variable particularmente útil en el proceso, ya que es fácilmente alterada durante la operación de extrusión. Esta variable controla la cantidad de trabajo realizado en el material durante el proceso de transformación, afecta el grado de degradación del almidón y también altera su reología.

1.9.3 Ventajas y restricciones. Presenta alta productividad y es el proceso más importante de obtención de formas plásticas en volumen de producción. Su operación es de las más sencillas, una vez establecidas las condiciones de operación su producción continúa sin problemas siempre y cuando no exista un disturbio mayor. El costo de la maquinaria de extrusión es moderado, en comparación con otros procesos como inyección, soplado o calandreo, y con una buena flexibilidad para cambios de productos sin necesidad de hacer inversiones mayores (Pascual y Pérez, 2006).

La restricción principal es que los productos obtenidos por extrusión deben tener una sección transversal constante en cualquier punto de su longitud (tubo, lámina) o periódica (tubería corrugada); quedan excluidos todos aquellos con formas irregulares o no uniformes. La mayor parte de los productos obtenidos de una línea de extrusión requieren de procesos posteriores con el fin de habilitar adecuadamente el artículo, como en el caso del sellado y cortado, para la obtención de bolsas a partir de película tubular o la formación de la unión o socket en el caso de tubería (Pascual y Pérez, 2006).

En el proceso de extrusión, el gránulo de almidón absorbe agua y la temperatura en el extrusor se va incrementando por la transformación de la energía mecánica en calor en el

mismo cañón del extruder, siendo su configuración la que asegura las condiciones de fricción y cizallamiento adecuado y en el instante de salida del almidón de la matriz de la extrusora, el agua sometida a presión pasa a la forma de vapor y el almidón sufre un proceso de alineamiento, rizado y rotura. El agua presente en el almidón es sometida a temperaturas muy superiores a las de su vaporización, pero permanece en estado líquido porque se encuentra sometida a elevadas presiones (varias decenas de atmósferas). En el momento en que el producto sale por el agujero de la matriz, el agua que está íntimamente mezclada con el producto sufre un brusco cambio de presión y se evapora instantáneamente. Es por ello que el producto sufre una expansión y las cadenas proteicas así como las de almidón son modificadas, aumentando la superficie y siendo más susceptible a ataques enzimáticos, con lo que el producto se hace más degradable (Valls Porta, 1993).

1.10 PELLET

La producción de pellets de plásticos se inicia con la polimerización. La polimerización es el proceso mediante el cual pequeñas moléculas de una sola unidad (conocidas como monómeros) o de unas cuantas unidades (oligómeros) se unen químicamente para crear moléculas gigantes. Por lo común, la polimerización comienza con la producción de largas cadenas en las cuales los átomos están fuertemente unidos mediante un enlace covalente (Askeland, 1998)

1.10.1 Extrusión de pellets. La pelletización consiste básicamente en un proceso de extrusión con un dado especial a base de un plato perforado con orificios de 1 a 5 mm, por ellos fluye el plástico fundido y homogenizado para posteriormente ser cortado. Cuando el corte se realiza por medio de cuchillas a la cabeza del dado se denomina pelletizado en caliente y cuando se forman tiras que se enfrían en tinas de agua y posteriormente se cortan se denominan pelletizado en frío. La tecnología de pelletizado difiere principalmente en el tipo de diseño de husillos de extrusión y particularmente todas las firmas que fabrican extrusores ofrecen líneas para pelletizado (Resendiz, 2007).

1.11 PELÍCULAS Y EMPAQUES ACTIVOS

El empaque activo puede considerarse como aquel que cambia las condiciones del empaque para extender la vida útil, mejorar la seguridad o propiedades sensoriales mientras mantiene las propiedades de calidad del alimento. Entre los empaques activos más comunes que se han desarrollado se encuentran (Devlieghere *et al.*, 1999):

- Empaques que absorben O₂. cuando se empaca al vacío o se usan atmósferas modificadas queda una cierta cantidad residual de O₂ la cual puede ser removida o atrapada mediante métodos de oxidación de acero, de ácido ascórbico, oxidación enzimática, uso de ácidos grasos insaturados, entre otros.

- Empaques que controlan al etileno. Capaces de controlar el nivel de ésta sustancia que actúa como una hormona. Para ello se usa comúnmente el permanganato de potasio (KMnO_4), sílica gel, carbón activado, entre otros.
- Empaques que controlan el CO_2 . De acuerdo con el tipo de alimento, es deseable la presencia o no del CO_2 . Para ello se usan algunas sustancias que pueden estar presentes mediante su encapsulación o en la película o en simplemente dentro de una pequeña bolsa o sobrecito, siendo de las más comunes el óxido de calcio (CaO) y el hidróxido de calcio (Ca(OH)_2).
- Reguladores de humedad. Muchos alimentos son susceptibles a las altas humedades debido a que el agua puede generar cambios en su estructura o favorecer el crecimiento microbiano. Para controlar la humedad se usan sustancias desecantes cuyo principal objetivo es disminuir la actividad de agua (a_w). Se usan comúnmente cloruro de sodio (NaCl), sales de poliacrilato, sílica gel, óxido de calcio (CaO) y algunas arcillas naturales como montmorillonita.
- Empaques antimicrobianos. Para el control de microorganismos indeseables algunas sustancias pueden incorporarse a los materiales de empaque. El principio de acción consiste en la liberación gradual de la sustancia antimicrobiana incorporada, la cual interactúa con el metabolismo de los microorganismos. Algunas de estos agentes antimicrobianos pueden representar riesgo al consumidor si no se controla la cantidad liberada. Entre las sustancias que se usan para tal fin incluyen a las zeolitas, ácidos orgánicos, algunos tipos de enzimas y de metales, fungicidas y algunas sustancias derivadas de algunas plantas tales como la capsaicina o el aceite de romero.
- Empaques con liberación de antioxidantes. Usados para el empaque de alimentos con un contenido de grasa representativo o de fácil deterioro (oxidación). Para ello se utilizan materiales encerados o con incorporación de butilhidroxitolueno (BHT).
- Empaques que regulan olores y sabores. El uso de sustancias como acetato de celulosa, ácidos orgánicos, sales de hierro y otros.

1.12 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

Para el desarrollo de la presente investigación se llevó a cabo la caracterización de los pellets por medio de la evaluación térmica, mecánica y estructural de los termoplásticos elaborados a partir de almidón modificado de yuca.

1.12.1 Pruebas mecánicas. El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a las respuestas de un cuerpo cuando se le somete a una fuerza externa de compresión, tensión, flexión, impacto, cíclicas o de fatiga o fuerzas a altas temperaturas, las cuales generan relaciones de tipo tensorial con la deformación que sufre este material. De los diferentes ensayos existentes, el más empleado es el ensayo de tensión el cual entrega la mayoría de los datos relevantes para un primer estudio mecánico de materiales (Palza, 2006).

1.12.1.1 Prueba de tensión. La tensión es la reacción que se produce en el interior de un sólido cuando sobre él se aplican cargas axiales que tienden a alargarlo, esta tensión es siempre de la misma magnitud y de sentido contrario a la carga aplicada (Brindis, 2006).

El ensayo de tensión se utiliza para evaluar varias propiedades mecánicas de los materiales que son importantes en el diseño, dentro de las cuales se destaca la resistencia a la tensión. En este ensayo la muestra se deforma usualmente hasta la fractura incrementando gradualmente una tensión que se aplica uniaxialmente a lo largo del eje longitudinal de la muestra. Las muestras normalmente tienen sección transversal circular, aunque también se usan especímenes rectangulares.

Durante la tensión, la deformación se concentra en la región central más estrecha, la cual tiene una sección transversal uniforme a lo largo de su longitud. La muestra se sostiene por sus extremos en la máquina por medio de soportes o mordazas que a su vez someten la muestra a tensión a una velocidad constante. La máquina al mismo tiempo mide la carga aplicada instantáneamente y la elongación resultante (usando un extensiómetro). Un ensayo de tensión normalmente dura pocos minutos y es un ensayo destructivo, ya que la muestra es deformada permanentemente y usualmente fracturada (Guede y Caamaño, 2006).

El método estándar para las propiedades de tensión de los plásticos según la norma ASTM D-638, cubre la determinación de las propiedades de la resistencia a la tensión de los plásticos reforzados y no reforzados, ésta prueba se realiza bajo condiciones definidas de temperatura, humedad y velocidad de la máquina. Este método puede ser utilizado para ensayar materiales con un espesor entre 1.0mm (0.04 in) a 14 mm (0.55 in). Para las pruebas de láminas delgadas con un grosor menor a 1.0 mm (0.04 in) se prefiere el método de ensayo ASTM D-882, y para materiales con un grosor superior a 14 mm debe ser reducido mecánicamente. Las propiedades de tracción pueden variar con la preparación de la muestra y con la velocidad y el medio ambiente de la prueba. Este método de ensayo está diseñado para producir datos de las propiedades de resistencia a la tracción para el control y la especificación de los materiales plásticos (ASTM D-638, 2008).

1.12.1.2 Módulo de Young o módulo de elasticidad. Es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en su región elástica, este módulo está relacionado con la energía de los átomos. Una pendiente muy acentuada o abrupta en la gráfica fuerza-distancia en la zona de equilibrio indica que se requieren de grandes fuerzas para separar los átomos y hacer que el material se deforme elásticamente. Por lo tanto el material tiene un módulo de elasticidad alto.

El módulo es una medida de la rigidez del material, un material rígido, con un alto módulo de elasticidad, conserva su tamaño y su forma incluso al ser sometido a una carga en la región elástica (Askeland, 1998).

1.12.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta técnica es aplicada para medir el calor de gelatinización de los almidones y sus componentes (amilosa, amilopectina). Se indica que es la forma más exacta de medir el fenómeno de gelatinización, ya que tiene como principio detectar los cambios de flujo de calor asociados con transiciones de primer orden como es la fusión y de segundo orden como es la transición vítrea de materiales poliméricos. Es la técnica de mayor empleo para la determinación de este tipo de transiciones de fase de los materiales, ya sea orgánicos, poliméricos y también alimenticios (Aparicio, 2007).

La calorimetría diferencial de barrido es un análisis térmico que ha permitido identificar en un sistema compuesto de almidón y agua las transiciones y modificaciones de la estructura del gránulo de almidón, verificar la asociación de fragmentos de amilosa y amilopectina e identificar los cambios en sus características térmicas como consecuencia de tratamientos combinados de calor y humedad (Rodríguez Sandoval *et al.*, 2005).

La aplicación del DSC ha permitido la identificación de estructuras que son consecuencia de las condiciones de procesamiento como las generadas durante la transición vítrea, la gelatinización y la retrogradación del almidón, al igual que las modificaciones térmicas por los tratamientos combinados de calor y humedad, los cuales cambian las propiedades fisicoquímicas del almidón.

1.12.3 Análisis Termogravimétrico (TGA). El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica ampliamente empleada para evaluar la estabilidad térmica del almidón y las mezclas de este con otros componentes (Tian *et al.*, 2011). Este análisis permite además estudiar la tasa de descomposición de los almidones. En los termogramas que arroja el equipo de TGA se presentan algunas fases donde la primera fase representa a la evaporación del agua. El porcentaje de pérdida de peso en esta fase depende del contenido de humedad de las muestras de almidón.

La pérdida de peso en la segunda fase corresponde a la descomposición térmica que comienza en torno a 300 °C. La deshidratación y descomposición por lo general han sido consideradas como dos procesos separados asociados con los mecanismos de degradación del almidón en el sistema abierto. Todo el trabajo experimental de TGA se ha llevado a cabo bajo la presión atmosférica (Liu *et al.*, 2009)

1.12.4 Espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). El FTIR es una de las pocas técnicas de análisis que proporciona información sobre el enlace químico o la estructura molecular de los materiales. Es una técnica que se ha usado para

el análisis de materiales por más de setenta años; un espectro infrarrojo representa una huella de la muestra con picos de absorción que corresponden a las frecuencias o vibraciones entre los enlaces de los átomos que componen al material. Debido a que cada material es una combinación única de átomos, dos compuestos no pueden producir el mismo espectro infrarrojo (Singh et al., 2011).

El FTIR está basado en el principio del interferómetro de Michel son que permite medir distancias con una precisión muy alta. Su funcionamiento se basa en un haz coherente de luz en un divisor, en dos haces que recorren caminos diferentes y luego convergen nuevamente en un mismo punto cuando son reflejados sobre otros dos espejos, uno móvil dispuesto frente a la trayectoria del haz original y otro fijo el cual esta perpendicular al haz. Por lo tanto la diferencia en el tiempo recorrido de los dos haces de luz da un interferograma. En esta trayectoria se dispone la muestra y a continuación el detector de espectroscopia infrarroja (IR). El haz que pasa por la muestra pasa tiempo en recorrer el camino. Una vez obtenido el gráfico del interferograma este se almacena en la memoria del equipo donde se analiza matemáticamente por medio de una transformada de Fourier (FTIR) (Melgar, 2009).

La señal que recibe el interferómetro de Michel son corresponde a la trasformada de Fourier de la distribución espectral de la fuente infrarroja en estudio. Contiene la absorción completa de la muestra analizada para cada longitud de onda por la correspondiente disminución de la intensidad luminosa y es convertido por el equipo basándose en la inversa de la trasformada de Fourier (Melgar, 2009).

El FTIR modula cada longitud de onda infrarroja y permite que todas las longitudes de onda alcancen el detector durante el tiempo de medida. Las transiciones que participan en la absorción infrarrojo están asociadas con cambios vibracionales dentro de la molécula. Normalmente, se pueden categorizar los cambios en vibraciones de tensión y deformación. Esta técnica permite determinar de una forma cualitativa la modificación de almidones, ya que las variaciones en los espectros de los almidones modificados con respecto a los almidones nativos varían en alguna manera, indicando cambios en la estructura del almidón una vez se ha llevado a cabo su modificación (Melgar, 2009).

1.12.5 Microscopía óptica de alta resolución (MOAR). La microscopía es la técnica de producir imágenes visibles de estructuras o detalles demasiado pequeños para ser vistos a simple vista. En esta técnica se requiere de un microscopio óptico compuesto, donde el área observada está ampliamente iluminada y los objetos que se estudian aparecen más oscuros que el fondo. Normalmente alcanzan hasta unos 1000 aumentos, aunque con oculares poderosos esta cifra puede llegar a incrementarse en dos veces. El límite útil de este aumento es de 2000 y la razón de este límite de amplificación, se debe al poder de resolución, entendiendo como la capacidad de distinguir dos puntos adyacentes como distintos y separados. Este poder de resolución se da en función de la longitud de onda de la luz utilizada y de la apertura numérica que posea el sistema de lentes empleado. Así puede afirmarse que no siempre las amplificaciones mayores son las de más utilidad, ya que pueden no ser tan claras como otras menores (Arraíza et al., 2007).

1.12.6 Permeabilidad al vapor de agua (PVA). Es la cantidad de vapor de agua transmitida por unidad de superficie de un material plano por unidad de espesor por unidad de tiempo, inducida por la diferencia de presión de vapor entre dos superficies

específicas a determinadas condiciones de temperatura y humedad (American Society for Testing and Materials E96, 2005).

Los resultados de la rapidez de la transmisión de agua se pueden determinar graficando la ganancia en peso del montaje en función del tiempo, la pendiente de esta recta será la transmisión de vapor de agua que debe tener como mínimo 10 puntos de medición o monitoreo y puede ser calculada según la siguiente expresión (American Society for Testing and Materials E96, 2005).

$$WVT = \frac{G}{tA} = \frac{\frac{G}{t}}{A}$$

Dónde:

G = cambio de peso (a partir de la línea recta), g,

t = tiempo en horas

G/t = pendiente de la línea recta, g/h

A = área de la prueba (área de la boca del plato o celda), m², y

WVT = Rapidez de la transmisión de vapor de agua, g/ h.m²

1.12.7 Prueba de inhibición microbiana. Existen sustancias de origen natural cuya efectividad biológica no puede ser determinada por sus propiedades químicas o fisicoquímicas. Para esto se debe recurrir a métodos de dosificación biológica en las cuales se compara cuantitativamente el efecto de una muestra sobre un sistema biológico con el efecto producido por una preparación estándar en las mismas condiciones. Los dos métodos de uso común son el método turbidimétrico o ensayo en tubo y el método de difusión en placa (Díaz y Salas, 2007).

El primero se basa en la incubación de un medio de cultivo líquido inoculado con un microorganismo sensible al antibiótico en presencia de una concentración conocida del agente antimicrobiano. Luego de un tiempo adecuado se detiene el crecimiento y se evalúa el mismo por medidas turbidimétricas. El uso de un espectrofotómetro o un fotocolorímetro para medir los cambios de densidad óptica en base a la mayor o menor turbidez producida por el crecimiento microbiano, evita la posible subjetividad de lecturas en una escala nefelométrica de McFarland. La base cuantitativa del ensayo es la relación entre la concentración del antibiótico y la densidad óptica del medio de cultivo en donde hubo crecimiento microbiano (Díaz y Salas, 2007).

El segundo método ha sido utilizado por más de 70 años en los laboratorios de microbiología. Alexander Fleming utilizó una variante de ésta técnica cuando trabajaba con la penicilina en los años 50 (Cavalieri, 2008). La prueba consiste en que una vez se han aislado colonias de un organismo considerado como patógeno potencial se procede a seleccionar las colonias, preparar una suspensión del inóculo, estandarizar la suspensión del inóculo, inocular la placa, colocar discos de antimicrobiano, incubar la placa, medir la zonas de inhibición y medir los resultados (Cavalieri, 2008).

1.13 OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS MEDIANTE LA APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

La Metodología de Superficies de Respuesta (MSR) es un conjunto de técnicas matemáticas utilizadas en el tratamiento de problemas en los que una respuesta de interés está influida por varios factores de carácter cuantitativo. El propósito inicial de estas técnicas es encontrar rangos para las variables del proceso (factores) en los cuales se obtenga la respuesta de interés (propiedades o resultados deseados del proceso) y, a continuación, determinar el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos obtenidos.

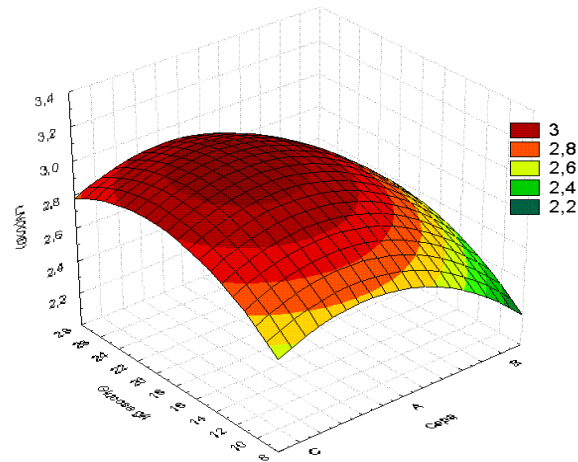
A menudo, la estimación inicial de las condiciones de operación está alejada del óptimo real, así que el objetivo es, usando un método lo más simple y menos costoso posible, moverse rápidamente hacia las cercanías del óptimo (Kuehl, 2001). Se dificulta en la práctica encontrar un modelo único, por lo que se intenta aproximar las relaciones de forma local a través de funciones polinómicas de primer y segundo orden y que al ser analizadas permiten localizar la región óptima de una manera secuencial (Prat *et al.*, 1998; Montgomery, 2005).

Los polinomios usados más frecuentemente como funciones de aproximación son los de órdenes uno y dos, que proporcionan, respectivamente los siguientes modelos:

$$\begin{aligned} \text{▪ } \textit{modelo de primer orden} &\equiv Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \varepsilon \\ \text{▪ } \textit{modelo de segundo orden} &\equiv Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \end{aligned}$$

La MSR utiliza la experimentación para lograr la construcción de un modelo capaz de explicar la relación existente entre una respuesta seleccionada y determinados factores en una región de interés, localizar las condiciones óptimas de los factores de experimentación para la respuesta y realizar un estudio geométrico de la relación existente entre la respuesta y los factores en la región óptima, por medio del análisis canónico del modelo estimado (Prat, *et al.*, 1998). Por lo general la superficie de respuesta se representa gráficamente como se observa en la Figura 7. Para ayudar a visualizar la forma de una superficie de respuesta con frecuencia se grafican los contornos de la superficie de respuesta (ver Figura 7).

Figura 7. Ejemplo de superficie de respuesta para un modelo de segundo orden



Fuente: RUBIO et al., 2008

1.13.1 Diseños factoriales 2k. En un diseño factorial 2k, para cada factor se consideran dos niveles, que pueden codificarse en los valores +1 (para el más alto) y -1 (para el más bajo). Considerando todas las posibles combinaciones de los niveles de los k factores, se obtiene una matriz de diseño de 2k filas, cada una de las cuales representa un tratamiento.

Los diseños factoriales 2k presentan el inconveniente de que, salvo que se repitan algunas observaciones, no permiten la estimación del error experimental. Una técnica habitual para incluir repeticiones consiste en aumentar el diseño con algunas observaciones en el centro, pues esto no influye sobre las estimaciones de los parámetros y no altera la ortogonalidad del diseño, aunque como resultado, la estimación de β_0 es la media de todas las observaciones.

El objetivo final es establecer los valores de los factores que optimizan el valor de la variable respuesta (Kuehl, 2001).

2. METODOLOGÍA

En este proyecto se utilizaron tres variedades de yuca (*Manihot sculenta* Crantz) identificadas por el programa de mejoramiento genético de yuca del CIAT. Éstas fueron la variedad CM 7138-7, la variedad CUMBRE 3 y la variedad SM 707-17, las cuales fueron modificadas químicamente por hidroxipropilación. Se hicieron pruebas de análisis para los almidones nativos y modificados con el fin de determinar cambios en las propiedades fisicoquímicas de éstos debidas al proceso de modificación. Cada una de las pruebas fisicoquímicas se realizó por duplicado. El almidón de cada variedad se mezcló con glicerol y se obtuvieron pellets por extrusión. Adicionalmente las muestras contenían capsaicina la cual se usó como compuesto activo antimicrobiano. Los pellets fueron extruidos para obtener películas y tanto los almidones nativos como modificados fueron evaluados con diversas técnicas de análisis.

Los almidones de yuca de las tres variedades usados en este estudio se sometieron a una serie de etapas de adecuación, con el objetivo de garantizar una homogeneidad en el producto final, de lo contrario pueden presentar una alta variabilidad en características del producto final. Inicialmente se realizó una reducción de tamaño del almidón con un mortero y posteriormente se utilizó una malla 60 de la Tamizadora marca MAXTECH con timer modelo TH3D para homogenizar.

2.1 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE ALMIDONES NATIVOS Y MODIFICADOS

2.1.1 Modificación del almidón nativo de yuca mediante hidroxipropilación - oxidación. La modificación de los almidones se llevó a cabo con el fin de obtener películas con propiedades mecánicas superiores, disminuir la tendencia a la retrogradación y mejorar las propiedades de barrera frente al agua, así como disminuir la temperatura de gelificación y viscosidad del gel, respecto a las películas obtenidas con almidones nativos. Los almidones nativos se modificaron con óxido de propileno (> 99% de pureza, Merck) en presencia de NaOH (> 99% de pureza, Merck) y Na₂SO₄ (> 99% de pureza, Merck) a pH 11,3, procedimiento seguido por Kaur, Singh y Singh (Kaur *et al.*, 2004). Inicialmente se agregó agua destilada (500 mL) en un beaker esterilizado de 1000 mL, alcanzando una temperatura de 40 °C. Para llevar a cabo la reacción, se adicionó Na₂SO₄ (40 g) y posteriormente se agregó 200 g de almidón nativo, se agitó levemente y se ajustó el pH a 11,3 con una solución al 0,5 N de NaOH, finalmente se adicionaron 32 mL de óxido de propileno (equivalente al 16%) a la solución de almidón. La solución preparada con cada almidón se agitó levemente por 8 horas y la temperatura se mantuvo constante a 40 °C a través de un baño maría (HYTHRMCO PENNSAUKEN). Después del tiempo de reacción se llevaron las suspensiones de almidón a un pH de 5,5 con una solución de HCl 0,1 N y a continuación se dejó precipitar. A las muestras de almidón hidroxipropilado obtenidas se le realizaron lavados con agua destilada durante la filtración al vacío en filtro de porcelana; posteriormente se secaron en un horno (BINDER) a temperatura de 40 °C hasta obtener una humedad entre el 10% y el 12%. Estos análisis se realizaron en el laboratorio de Biotecnología de la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad del Cauca.

2.1.2 Determinación del grado de sustitución molar por espectrofotometría de absorción UV– VIS. La sustitución molar obtenida en cada ensayo se determinó a través del contenido de grupos hidroxipropil en el almidón; este contenido se calculó mediante el principio empleado por Jones y Riddick (1954) para determinar propilenglicol y/o polioxipropileno, el cual fue adaptado para la determinación del grupo hidroxipropil en almidón esterificado (Pal y Singhal, 1999) (ver Anexo A).

La concentración de propilenglicol en el almidón se calculó de la curva estándar convirtiendo a grupos hidroxipropil equivalente usando la ecuación 1:

$$\text{Grupos hidroxipropil (\%)} = \frac{C \times 0.7763 \times 10 \times f}{w} \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde C es la cantidad de propilenglicol en la solución de muestra ($\mu\text{g/ml}$), f es el factor de dilución (si es necesaria una dilución adicional) y w es el peso de la muestra.

La sustitución molar se calculó mediante la ecuación 2:

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

Donde MS es la sustitución molar, W es la cantidad de grupos hidroxipropil equivalentes en 100 g de almidón y M es el peso molecular del óxido de propileno ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

2.1.3 Curvas de empastamiento. Se desarrollaron curvas de empastamiento de las tres variedades de almidones tanto nativos como modificados, con el fin de determinar los cambios en la temperatura de gelatinización y en la viscosidad final del gel formado debidos al proceso y efecto de la modificación. Para ello se utilizó un reómetro marca TA Instruments modelo 1500 EX. El procedimiento aplicado consistió en pesar 25 g de almidón en base seca los cuales se dispersaron en 25 ml de agua destilada; se agitó la mezcla y se introdujo en la celda de análisis del equipo. A continuación se llevó a cabo una etapa de acondicionamiento a una temperatura de 50 °C durante un tiempo de 30 segundos y con una velocidad angular de la geometría de 78,53 rad/s. Posteriormente se inició una rampa de calentamiento a una velocidad de 12,2 °C/min hasta que la muestra alcanzó 90 °C de temperatura y se mantuvo constante durante un tiempo de 2 minutos y 30 segundos. A continuación se ejecutó una rampa de enfriamiento a una velocidad de 12,2 °C/min hasta que la temperatura de la muestra fue 50 °C; se mantuvo constante ésta temperatura durante 2 minutos y finalmente la muestra fue enfriada hasta 30 °C, momento en el que terminó la prueba.

2.1.4 Valoración de las propiedades térmicas por calorimetría de barrido diferencial (DSC). La determinación de las transiciones de fase, la temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de fusión (T_m), se realizó para almidones nativos y modificados granulares. Se utilizó un equipo modulado de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) [TA Instrument, Q20 series] (Figura 8) bajo la norma ASTM D 3418-08 (ASTM D 3418-08, 2010), previamente calibrado bajo la norma ASTM D 968 (ASTM D 968, 2008). Las

pruebas se realizaron en atmósferas inertes tras usar un flujo de nitrógeno a 50 mL/min como gas de purga.

Se midió el contenido de agua presente en cada muestra con ayuda de una balanza de humedad [PRECISA modelo XM 60 d = 0,001 g], luego sobre un recipiente de aluminio (Tzero® Hermetic Lid) se pesaron las muestras de material termoplástico y de almidones nativos y modificados con ayuda de una microespátula, cada muestra se pesó en una microbalanza [RADWAG® modelo XA 110/X] con 0,00001 g de precisión donde el peso no debía ser menor de 5 mg ni mayor de 10 mg. Con ayuda de una pinza metálica, se colocó una tapa de aluminio sobre el platillo que contenía la muestra y con la misma pinza se llevó el conjunto a la prensa (Tzero press) para sellarlo y posteriormente se ubicó dentro de la cámara térmica del DSC. Se realizó un barrido desde -150°C hasta una temperatura de 250°C. Se utilizó otro recipiente de las mismas características completamente vacío como referencia.

Figura 8. Calorímetro de barrido diferencial



2.1.5 Análisis Termogravimétrico (TGA). Se determinaron las curvas termogravimétricas de los almidones nativos y modificados, empleando un analizador termogravimétrico MODULE TGA Q50 W/MFC (Figura 9). El análisis se realizó en el laboratorio de Reología, Textura y Empaque de la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad del Cauca.

El procedimiento establecido por la norma ASTM E 1131 – 08 (ASTM E 1131–08, 2010) se aplicó para el análisis termogravimétrico, donde lo primero que se hizo para emplear el equipo fue usar nitrógeno como gas inerte, posteriormente se taró la balanza y se pesaron las muestras de almidón nativo e hidroxipropilado, entre 10 y 20 mg, y con cuidado se colocó en el soporte de la muestra. Inmediatamente se colocó el sensor de temperatura cerca de la muestra y se registró la masa inicial. Se inició el programa de calefacción desde una temperatura ambiente hasta 650 °C y se registró el cambio de masa durante este intervalo de temperatura.

Figura 9. Analizador termogravimétrico TGA



Cabe resaltar que algunos componentes combustibles no fueron degradados, porque el ensayo se realizó con nitrógeno y para descomponer los combustibles por encima de 650 °C hasta 1000 °C.

2.1.6 Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR). Se determinaron los espectros infrarrojos con transformada de Fourier [FTIR-8400, Shimadzu, Japón] de los almidones nativos y modificados en el Laboratorio de Catálisis del Departamento de Química, de la Universidad del Cauca. Se hicieron pastillas de almidones nativos de yuca (2 mg) con bromuro de potasio (KBr) (Uvasol®, Merck, < 50 micras) y se introdujeron directamente en la celda del infrarrojo. Los espectros se trabajaron con 120 escaneos cada uno.

2.2 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS ACTIVAS

La caracterización de las películas termoplásticas se realizó por medio de técnicas como la deformación por tensión, calorimetría de barrido diferencial (DSC), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y microscopía óptica de alta resolución (MOAR).

2.2.1 Producción de pellets y películas. El proceso de extrusión fue desarrollado usando un extrusor de tornillo simple compacto, marca Haake PolyLab OS, Alemania (Figura 10), el cual consta de un tornillo sin fin de 475 mm de longitud (L) y 19 mm de diámetro (D) con una relación L/D 25:1. El barril del extrusor posee tres zonas independientes de calentamiento y/o enfriamiento. La relación de compresión del tornillo fue de 5:1.

Figura 10. Extrusor marca Haake Polylab OS usado en ésta investigación



Se realizó una medición de humedad de los almidones de cada una de las variedades empleando una balanza (PRECISA modelo XM 60 d = 0,001 g), buscando que el porcentaje en peso de agua permaneciera constante en los almidones modificados (15 – 20%). Luego el almidón fue acondicionado con glicerol (DISAN S.A, Cali, Colombia, 99.7% pureza, se adicionó en g por cada 100 g de almidón seco de acuerdo con el diseño experimental) y oleoresina de capsicum (*Capsicum chinense*), (Capsacorp, Cali, Colombia, se adicionó en g por cada 100 g de almidón seco de acuerdo con el diseño experimental) para poder obtener pellets en el extrusor (orificio en la boquilla del dado 1 mm) a una velocidad de alimentación constante (40 rpm) y temperaturas de proceso en la zona 1, zona 2, zona 3 y el dado de 100 °C, 110 °C, 110 °C, 90 °C respectivamente; posteriormente el cordón termoplástico fue cortado manualmente en forma de pellets. Éstos fueron extruidos de nuevo para obtener películas las cuales fueron estudiadas. La velocidad de alimentación en el extrusor se mantuvo constante (80 rpm) y el diámetro del orificio de la boquilla del dado de soplado fue de 35 mm (Figura 11).

Figura 11. Película soplada de almidón hidroxipropilado



A los pellets obtenidos a partir de cada variedad de almidón de yuca se les aplicó un diseño factorial 2^k con tres factores para obtener películas por extrusión soplado, donde las variables de temperatura (A), contenido de capsaicina (B) y contenido de glicerol (C) tuvieron dos niveles (Cuadro 1). Las variables de respuesta fueron esfuerzo (MPa), elongación (%) y módulo de Young (MPa).

Los resultados obtenidos a partir de este diseño se sometieron al método de superficie de respuesta para propiedades mecánicas. Se utilizó una notación “-1” y “1” para representar los niveles bajo y alto respectivamente y para los puntos centrales se utilizó “0”. Los tratamientos realizados se observan en el Cuadro 1. El método de superficie de respuesta sirvió para la optimización del proceso.

Para determinar la relación entre la respuesta y las variables independientes se realizó una aproximación mediante un modelo de primer orden, también se utilizó un polinomio de segundo orden para obtener un incremento del R^2 . Los valores de los coeficientes (β), y los gráficos de superficie fueron obtenidos mediante el uso del programa MATLAB®, versión 7.6.0.3.324 (R2008a), de MathWorks, Inc. Adicional a esto se realizó una prueba de regresión múltiple para determinar si existe una relación lineal entre la variable de respuesta y el subconjunto de coeficientes de regresión.

Cuadro 1. Diseño experimental aplicado: factorial 2^3

TRATAMIENTO	TEMPERATURA (A)	CAPSAICINA (B)	GLICEROL (C)	TEMPERATURA (°C) (zona 1/zona 2/ zona 3/ dado)	% CAPSAICINA (g/100 g almidón)	% GLICEROL (g/100 g almidón)
1	-1	-1	-1	100/110/110/100	0,1	25
2	1	-1	-1	110/120/120/110	0,1	25
3	-1	1	-1	100/110/110/100	0,2	25
4	1	1	-1	110/120/120/110	0,2	25
5	-1	-1	1	100/110/110/100	0,1	30
6	1	-1	1	110/120/120/110	0,1	30
7	-1	1	1	100/110/110/100	0,2	30
8	1	1	1	110/120/120/110	0,2	30
Punto central	0	0	0	105/115/115/105	0.15	27,5

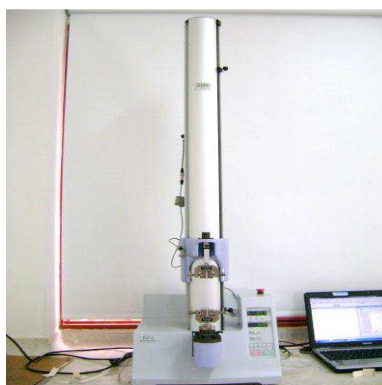
El proceso de extrusión se realizó en el laboratorio de Reología, textura y empaque de la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad del Cauca.

2.2.2 Evaluación de las propiedades mecánicas de las películas obtenidas. Las propiedades mecánicas de las películas obtenidas fueron evaluadas mediante la prueba de tracción.

Esta prueba se realizó en la máquina universal de ensayo de pruebas mecánicas (SHIMADZU EZ-L) (Figura 12) y se siguió el procedimiento establecido por la norma ASTM D882 (ASTM D882, 2009) para evaluar las películas elaboradas. Una vez obtenidas las películas de termoplásticos fueron acondicionadas a una temperatura de 23

°C y una humedad relativa de 50 +/- 10%, de acuerdo a la misma norma anterior, por 48 horas, en una cámara climática (BINDER), estas películas fueron posteriormente cortadas en probetas de 10 cm de largo por 2 cm de ancho según lo especificado por la norma en mención y el espesor de cada una de las probetas fue medido 6 veces con un micrómetro modelo 549 (TESTING MACHINES). Pasado este tiempo las probetas fueron sometidas a la prueba de tracción con una velocidad de cabezal de 50 mm/min y una tasa de recolección de datos de 500 ms. Se empleó una celda con una carga de 500 N. El análisis se realizó en el laboratorio de Reología, Textura y Empaque de la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad del Cauca.

Figura 12. Máquina universal de ensayos



El módulo de Young (E) (módulo de elasticidad) se obtuvo calculando la pendiente de la parte lineal de las curvas de esfuerzo y deformación, como lo indica la ecuación 1.

$$E = \sigma_v / \epsilon_v \text{ (Ec. 3)}$$

Donde E es el módulo de elasticidad (MPa), σ_v es la variación de la curva de esfuerzo y ϵ_v es la variación de la curva de deformación.

2.2.3 Determinación morfológica por microscopía óptica de alta resolución (MOAR).

Para este estudio se usó un microscopio óptico de Alta Resolución (Nikon Japan ECLIPSE 80i) (Figura 13), adaptado a una cámara digital SIGHT DS-2Mv. Para el análisis de las imágenes se usó el software ImagePro® Analyzer 6.3w. El análisis se realizó en la Unidad de Microscopía Electrónica, de la Universidad del Cauca. La preparación de las muestras se realizó de la siguiente forma: las películas de almidón modificado se colocaron sobre un portaobjetos y se procedió a tomar las fotomicrografías con los objetivos de 4x y 10x para cada variedad.

2.2.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) de películas.

Para obtener los espectros de las películas se usó un equipo de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier acoplado con un accesorio de fotoacústica (NICOLET)

Protegé 460 con la técnica de ATR para determinar los espectros infrarrojos de los termoplásticos modificados y se trabajó con 32 escaneos cada uno.

Figura 13. Microscopio óptico de alta resolución



2.2.5 Cambios en las películas debidos al envejecimiento. A partir del punto óptimo encontrado en el proceso de optimización, se obtuvieron películas de cada variedad de almidón modificado de yuca y se estudiaron los cambios en las propiedades térmicas y en la permeabilidad al vapor de agua.

2.2.5.1 Calorimetría de barrido diferencial (DSC) de películas. Para las películas hechas a partir de cada una de las tres variedades modificadas, capsaicina y glicerol, se realizó un estudio para determinar el cambio en las propiedades térmicas de éstas, con el fin de identificar posibles efectos debidos a la variedad. Para esto, luego de realizar la optimización del proceso de extrusión, se obtuvieron películas con las tres variedades modificadas objeto de estudio, a las condiciones de proceso optimizadas. Las películas fueron acondicionadas a 25 °C y 50% de humedad relativa. Se hicieron análisis de calorimetría a los días 1, 8 y 21 de obtenidas las películas. El procedimiento consistió en pesar entre 5 y 10 mg de muestra de película y se ingresa en una cápsula de aluminio la cual se selló herméticamente. Se hizo un descenso de la temperatura de la muestra hasta -20 °C a una velocidad de 10 °C/min y posteriormente se incrementó la temperatura hasta 250 °C a la misma velocidad para hacer borrado térmico del material. Posteriormente se hizo un descenso de la temperatura a igual velocidad hasta -20 °C y se incrementó hasta 250 °C. Finalmente la temperatura fue disminuida hasta 40 °C. La temperatura de fusión (T_m) y entalpía de fusión (ΔH) se obtuvieron en el primer ciclo de calentamiento. La temperatura de transición vítrea (T_g) se midió en el segundo ciclo.

2.2.5.2 Permeabilidad al vapor de agua (PVA). La prueba de permeabilidad al vapor de agua se realizó con base a la norma ASTM E96 método de adsorción; las muestras se cortaron con unas dimensiones de 10 x 10 cm permitiendo una mayor comodidad al momento de sujetarlas a las cápsulas, estas muestras se mantuvieron almacenadas en una cámara ambiental a condiciones de 23 ± 2 °C de temperatura y una humedad relativa de $50 \pm 2\%$. Siguiendo la metodología propuesta por la norma cada muestra fue sujeta a una capsula de vidrio que tiene una abertura de aproximadamente 3900 mm², posteriormente, fue sellada con un banda de goma y vinipel para garantizar la ausencia de fugas y así generar una diferencia de presiones. Se usaron 3 cápsulas para cada

medida y en el interior de cada cápsula se agregaron 35 g de sílica gel para proporcionar una distancia adecuada entre la muestra y el desecante; en el desecador se agregó una solución saturada de agua y sal [1] la cual proporcionó un $50\% \pm 2$ de humedad relativa; las cápsulas se llevaron al desecador donde el transporte de vapor de agua es determinado por el peso que gana cada cápsula en un periodo de tiempo de 8 horas, tomando medidas de peso de manera constante cada hora según ensayos preliminares. Para medir los pesos se usó una balanza analítica marca Radwag XA 110/x con una capacidad máxima de 100 g y una precisión de 0,0001 g; el peso ganado por cada hora se ajustó de manera lineal siendo ideal una correlación R ($R > 0.95$), de esta manera se obtuvo la pendiente de la recta, la cual es necesaria para desarrollar en las fórmulas propuestas por la norma para el cálculo del coeficiente de permeabilidad. Este procedimiento se realizó para los días 1, 8, y 21 posteriores a la producción del material.

2.3. PRUEBA DE INHIBICIÓN MICROBIANA DE LAS PELÍCULAS ACTIVAS

Se determinó la capacidad antimicrobiana de las películas activas debida a la capsaicina incorporada. Para ello se realizó un aislamiento microbiano siguiendo la metodología de Hoyos¹ y posteriormente se ejecutó una prueba de inhibición de acuerdo con la metodología propuesta por García² con algunas modificaciones. La prueba consistió en realizar un aislamiento de microorganismos patógenos propios del fruto del plátano, siembra e incubación y posteriormente evaluación de la inhibición de las películas frente a los microorganismos seleccionados.

2.3.1 Aislamiento de microorganismos. A partir de un fruto de plátano (*Musa paradisiaca*) con evidencias de ataques microbianos se hizo un raspado de los microorganismos que fueron más evidentes, los cuales fueron de carácter fúngico, con coloraciones verde y blanco respectivamente. Se hizo un raspado del hongo (3 a 5 raspados) y se colocaron las muestra en agua peptonada (10 ml). Se hizo homogenización de la muestra en un agitador. Se hicieron 6 disoluciones a partir de la original. Debido a que se trataba de microorganismos fúngicos, se escogió el cultivo PDA (marca Oxoid, Reino Unido) para sembrarlos. A continuación se agregaron de 10 a 15 ml de cultivo en cada caja de petri; se tomó 1 ml de cada disolución de agua peptonada con hongos y se agregó a las cajas con el cultivo. Cada disolución se sembró por triplicado, para un total de 18 cajas para cada hongo (6 disoluciones x 3 siembras de cada dilución = 18 cajas inoculadas).

Posteriormente cada una de las cajas fue cubierta con papel vinipel y se incubaron a una temperatura de 30 °C durante 48 horas o más, dependiendo de la evolución observada. Luego de esto se escogieron aquellas cajas en las cuales se observó crecimiento o desarrollo pleno de cada hongo. A partir de éstas, se hizo una nueva siembra en PDA de dos diluciones en las que se presentó mejor desarrollo microbiano; se sembraron 5 cajas para cada dilución y se llevaron a incubación a 30 °C durante 48 horas. A continuación, se escogieron aquellas cajas de petri en las cuales se observó crecimiento adecuado de los

¹ Guía de laboratorio. Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Agropecuarias, 2008.

² GARCÍA, Fernando. Método de difusión con disco en agar [en línea]. Disponible desde internet: www.netropica.org/bacteriologia/DifusionKB.pdf

hongos sin que hubiera signos de esporulación ni contaminación. De nuevo se hizo siembra por triplicado de cada hongo y se incubaron a las condiciones antes mencionadas.

2.3.2 Prueba de inhibición. Para realizar la prueba se inició obteniendo una muestra de película activa. El tamaño de la muestra fue de 1 cm cuadrado. Se obtuvieron muestras de películas con un contenido de capsaicina de 0,2%. Posteriormente obtuvieron películas con 0,5 y 0,8% de extracto de capsaicina, en las cuales se evaluó la capacidad de inhibición. A continuación cada muestra de película se depositó en el centro de una caja de Petri que contenía cultivo PDA. Se hizo siembra del hongo seleccionado en 4 puntos longitudinales alrededor de la película. Se sembró de este modo el hongo verde, el hongo blanco y una tercera prueba en la cual se evaluó la interacción de los dos hongos, sembrando dos puntos de cada hongo alrededor de la película, de modo tal que quedaran encontrados, es decir, uno frente al otro. Se hizo siembra de 5 cajas para cada hongo y la interacción de estos, para un total de 15 cajas para cada contenido de capsaicina evaluado. A continuación se inocularon las muestras a temperatura de 30 °C durante 48 horas. Finalmente se observó y se midió el radio de inhibición con un micrómetro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE ALMIDONES NATIVOS Y MODIFICADOS

Con el fin de justificar algunos de los resultados obtenidos en esta investigación, se presentan a continuación el contenido de amilosa (Cuadro 2) y el porcentaje de cristalinidad (Cuadro 3) de cada una de las variedades de almidón de yuca nativas estudiadas, obtenidos en otra investigación.

Cuadro 2. Composición en amilosa y amilopectina de los almidones

Variedad de almidón de yuca	Contenido de amilosa (g/100 g de almidón)	Contenido de amilopectina (g/100 g de almidón)
CM 7138-7	24,09	75,27
SM 707-17	22,58	76,85
CUMBRE 3	21,58	77,83

Fuente: Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, Producción y caracterización de películas flexibles biodegradables por extrusión de tornillo simple a partir de almidón de yuca, plastificante y PLA. 2011.

Cuadro 3. Porcentaje de cristalinidad de las variedades de almidón de yuca estudiadas

Variedad	% Cristalinidad
CM 7138-7	35,68
SM 707-17	42,74
CUMBRE 3	42,79

Fuente: Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, Producción y caracterización de películas flexibles biodegradables por extrusión de tornillo simple a partir de almidón de yuca, plastificante y PLA. 2011.

3.1.1 Cuantificación del grado de sustitución molar. La cuantificación molecular o determinación del grado de sustitución en el almidón modificado de las variedades analizadas, se realizó mediante el principio empleado por Jones y Riddick (1954) para determinar propilenglicol y/o polioxipropileno, el cual fue adaptado para la determinación del grupo hidroxipropil en almidón esterificado (ver Anexo A).

En este caso, se cuantificó el grado de sustitución del almidón modificado de yuca de las variedades SM 707 – 17, CUMBRE 3 y CM 7138 – 7 al 16% de óxido de propileno durante un tiempo de reacción de 8 horas. El valor de la sustitución molar (SM) se presenta en el Cuadro 4 (ver Anexo B).

Cuadro 4. Sustitución molar de los almidones de yuca utilizados en esta investigación

Variedad	Sustitución Molar (SM)	Desviación
CM 7138-7	0,008	$\pm 3,294 \times 10^{-4}$
CUMBRE 3	0,007	$\pm 2,9927 \times 10^{-5}$
SM 707-17	0,010	$\pm 2,0698 \times 10^{-3}$

Esta reacción ocurre principalmente en las regiones amorfas del gránulo del almidón y la eficiencia de la hidroxipropilación está fuertemente influenciada por los reactivos usados, ya que una alta difusión del catalizador alcalino (NaOH) permite la penetración del óxido de propileno fácilmente dentro del gránulo; esta difusión está influenciada por la temperatura de reacción (Pal y Singhal, 1999).

Para almidón de maíz y amaranto hidroxipropilado se reportan resultados de sustitución molar de 0,133 y 0,142 respectivamente a condiciones de proceso para el maíz de relación almidón (g) / agua (mL) entre 25:45, volumen de óxido de propileno 6 mL y tiempo de reacción 8 h a 40 °C; para el amaranto la relación almidón (g) / agua (mL) fue de 25:30, el volumen de óxido de propileno 6 mL y el tiempo de reacción 8 h a 40 °C (Pal y Singhal, 1999). Como se puede observar el nivel de modificación del almidón de yuca es inferior a lo reportado anteriormente, esto quiere decir que hay poca cantidad de grupos hidroxipropil en su estructura; estas diferencias en el grado de modificación están sujetas a variaciones en la susceptibilidad al óxido de propileno de cada almidón. Dicha susceptibilidad está influenciada por diversos factores asociados no solo con el origen botánico del almidón sino también con la variedad, en cuanto a tamaño, química, arquitectura del gránulo y distribución de tamaño (Tester *et al.*, 2004).

Durante el proceso de modificación pudo presentarse volatilización de parte del óxido de propileno ya que su punto de ebullición a presión atmosférica es de 34,2 °C y la reacción se realizó a 40 °C durante 8 horas, lo cual pudo ser causante del bajo grado de modificación.

3.1.2 Curvas de empastamiento. De acuerdo con las curvas de empastamiento obtenidas, todas las variedades nativas presentaron dos picos de viscosidad, o el fenómeno denominado como hombro. Dicho fenómeno podría atribuirse a una distribución amplia de tamaños de gránulos de almidón, es decir, la variabilidad en el tamaño de éstos es probablemente el causante de tal comportamiento de la viscosidad (Thitipraphunkul *et al.*, 2003). Dicho hombro desapareció en todas las variedades de almidón luego del proceso de modificación de los almidones.

El almidón de yuca de la variedad nativa CM 7138-7 fue el que presentó mayor viscosidad (1,1 Pa*s) entre los almidones de las tres variedades nativas (ver Figuras 14, 15 y 16). Esto puede atribuirse a la relación amilosa/amilopectina, pues se ha demostrado que la viscosidad aumenta al incrementar dicha relación. Almidones con mayor contenido de amilosa presentan mayor estabilidad estructural e inciden directamente en el aumento de la viscosidad debido a que existe mayor atracción de las cadenas poliméricas dada la alta estabilidad de los enlaces α -1,4 (Villada, 2005). En el Cuadro 2 pudo notarse que la variedad CM 7138-7 es la que tuvo mayor contenido de amilosa entre las variedades estudiadas.

Figura 14. Curvas de empastamiento de almidón de la variedad CM 7138-7 nativo (○) y modificado (●)

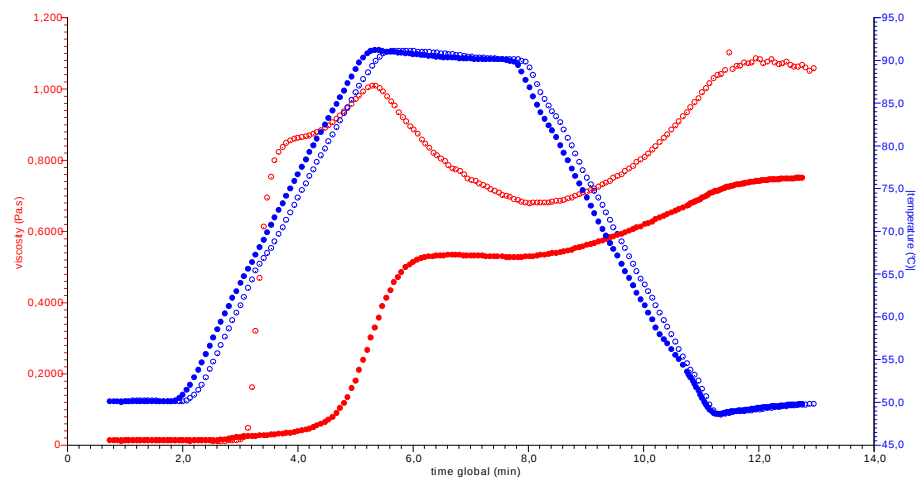


Figura 15. Curvas de empastamiento de almidón de la variedad SM 707-17 nativo (○) y modificado (●)

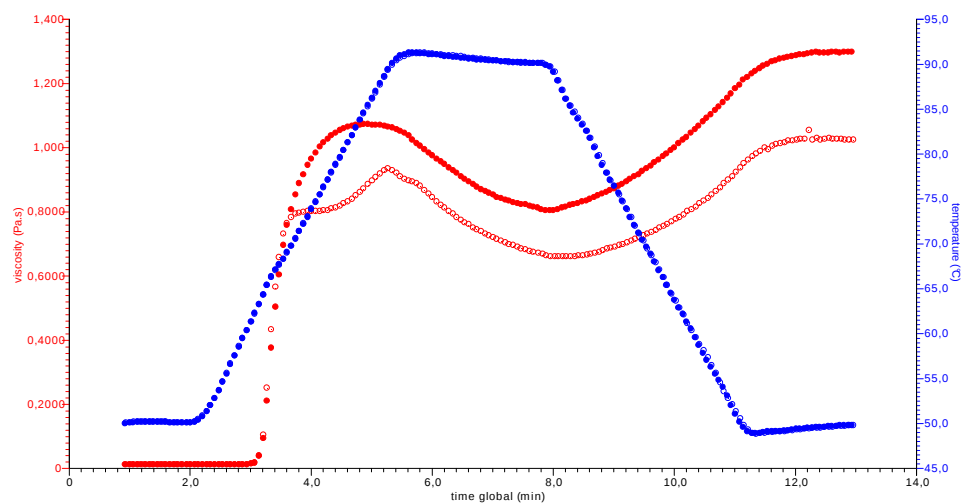
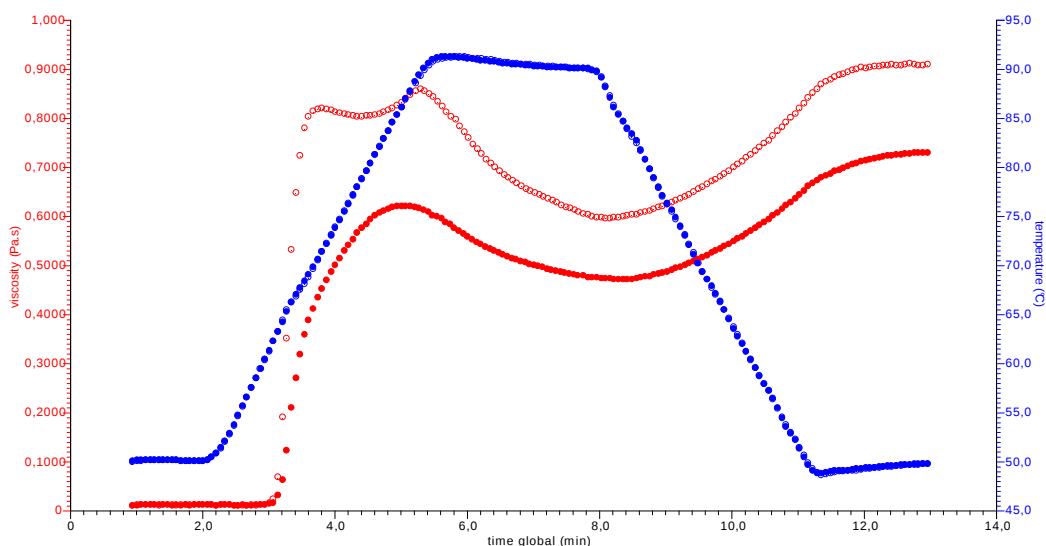


Figura 16. Curvas de empastamiento de almidón de la variedad CUMBRE 3 nativo (○) y modificado (●)



Al analizar cada una de las curvas de empastamiento de las tres variedades modificadas, se encontró que dos de las variedades disminuyeron su pico máximo de viscosidad y la temperatura a la cual se logró éste, mientras que una de éstas tuvo incrementos en ambos parámetros respecto al almidón nativo. La variedad CM 7138-7 fue la que logró menor pico de viscosidad y temperatura (0,527 Pa*s y 67,25 °C respectivamente) de las tres variedades modificadas, seguida de la variedad modificada CUMBRE 3 (0,642 Pa*s y 76 °C respectivamente) y la variedad SM 707-17 (1,07 Pa*s y 83,5 °C) siendo ésta última la única variedad que luego de la modificación incrementó el pico de viscosidad respecto a la variedad nativa. Cuando se modifica un almidón por hidroxipropilación disminuye la temperatura de empastamiento de éste e incrementa el pico de viscosidad de los almidones (Morita y Van Hung, 2005). El tratamiento térmico usado para la modificación permite aumentar la temperatura de gelatinización y la estabilidad de la pasta. Esto es debido a que se produce hinchamiento del gránulo y lixiviación de la amilosa, lo cual hace que los gránulos alcancen un pico de viscosidad más alto, aunque se debilitan estructuralmente permitiendo que se desintegre a alta temperatura, generando una rápida pérdida de viscosidad. En cuanto a las variedades CM 7138-7 y CUMBRE 3, la disminución del pico máximo de viscosidad del almidón luego de la modificación es el resultado de un debilitamiento de los gránulos de almidón durante el proceso de modificación. Éste debilitamiento se refiere a un debilitamiento de los enlaces inter e intramoleculares tales como los puentes de hidrógeno, reorganización estructural de la mayoría del componente amorfo y parte de la región cristalina, lo que sucede particularmente bajo un medio alcalino como el usado para la modificación del almidón por hidroxipropilación (Lawal, 2011). Con respecto a la variedad SM 707-17, es posible que la adición de Na_2SO_4 en el proceso de modificación incrementara el pico de viscosidad máxima y disminuyera la lixiviación de cadenas poliméricas (Corke y Gunaratne, 2007). Al parecer las diferencias en los comportamientos de la temperatura y

la viscosidad luego del proceso de modificación podrían atribuirse a los diferentes tipos de cristales presentes en los almidones. Morita y Van Hung (2005), modificaron por hidroxipropilación almidón de trigo con cristales tipo A y B, encontrando en las curvas de empastamiento de éstos, que las propiedades del almidón de cristales tipo A (a su vez con mayor contenido en amilosa) como pico máximo de viscosidad y temperatura de empastamiento fueron superiores que su respectivo almidón nativo.

Estudios han demostrado que el hinchamiento del gránulo causado por la hidroxipropilación reduce la energía requerida para gelatinizar, puede deberse a que en el proceso de derivatización, el agente reactivo penetra en las regiones más amorfas derivatizando a ésta primero, pudiendo por consiguiente hinchar los gránulos por apertura de la región cristalina, permitiendo más acceso al agente reactivo. Éste causa disrupción de los cristallitos y reorientación de las dobles hélices de la amilopectina. Mayor derivatización causa mayor interrupción de puentes de hidrógeno en la región cristalina, por consecuencia, éste requerirá menos energía para destruir la región cristalina durante la gelatinización (Corke y Gunaratne, 2007). La disminución de las temperaturas de empastamiento en almidones con bajo grado de sustitución molar también ha sido reportada para almidón de papa (Kim, 2003; Perera *et al.*, 1997), almidón de maíz y de amaranto (Pal y Singhal, 1999). Así mismo, en las Figuras 14, 15 y 16 se nota que las zonas de “colapso” y de “setback” mostraron diferencias entre las variedades estudiadas tanto nativas como modificadas. La viscosidad y temperaturas de setback fueron menores en dos de las tres variedades estudiadas. Esto indica que la retrogradación determinada por la asociación de cadenas de amilosa fue sustancialmente reducida por la hidroxipropilación; el volumen de las moléculas de los grupos hidroxipropilos pudo haber prevenido el alineamiento de las cadenas de almidón durante la agregación y cristalización (Uttapap, 2006).

De acuerdo con los resultados anteriores, la variedad de almidón CM 7138-7 modificado, sería la más adecuada para la elaboración de películas desde el punto de vista del consumo de energía necesario en el proceso de gelatinización, pues puede notarse que el pico máximo de viscosidad se logra a menor temperatura que las otras dos variedades modificadas estudiadas.

3.1.3 Calorimetría de barrido diferencial (DSC) de almidón nativo y modificado de yuca. Los termogramas obtenidos por medio de las pruebas de DSC permitieron determinar las propiedades térmicas para cada una de las tres variedades de yuca analizadas, presentando transiciones vítreas y endotermas de fusión diferentes. A continuación se presenta el análisis hecho para los resultados obtenidos de temperatura de transición vítrea (Tg) y temperatura de fusión (Tm).

3.1.3.1 Temperatura de transición vítrea (Tg). En el Cuadro 5 se reportan los datos del comportamiento de la Tg que presentaron las variedades de almidón nativo y modificado. De acuerdo a los resultados obtenidos anteriormente los valores de la Tg para todas las variedades tanto nativas como modificadas se encuentran por encima de la temperatura ambiente, indicando que los almidones se comportan como materiales vítreos a estas condiciones de almacenamiento (Perdomo *et al.*, 2009).

Cuadro 5. Temperaturas de transición vítrea (Tg) en almidón nativo y modificado de yuca

Variedad	Temperatura de transición vítrea Tg (°C)	
	Almidón nativo	Almidón modificado
CM 7138 – 7	137,58	129,54
CUMBRE 3	141,16	124,16
SM 707 - 17	127,63	124,85

El almidón modificado a pesar de su reducido grado de modificación presentó un cambio en las propiedades térmicas como se puede observar en el Cuadro 5 y en las Figuras 17, 18 y 19. Durante el proceso de modificación lo que se hace es cambiar la estructura de la amilosa y la amilopectina, los grupos hidroxipropil que se introducen en las cadenas debilitan y desorganizan la estructura interna de las cadenas, perturbando los enlaces de hidrógeno inter e intra- moleculares en el polímero (Boursier, 1994; Lee y Yoo, 2011), de esta manera al incorporar grupos laterales (grupos hidroxipropil) en los posibles sitios de sustitución de las unidades de anhidroglucosa, se amplían los espacios entre las cadenas aumentando el volumen libre entre estas, lo cual influye en la reducción de la temperatura de transición vítrea (Tran *et al.*, 2007).

La Tg está definida como la temperatura a la cual el material cambia de un estado vítreo a gomoso a una tasa de calentamiento dada (Perdomo *et al.*, 2009). Por lo tanto la Tg depende de la flexibilidad o rigidez de la cadena del polímero (Liu *et al.*, 2009), siendo más flexible cuando el valor de la Tg es menor. Además como la transición vítrea se refiere a la fase amorfa (principalmente las regiones de ramificación de la amilopectina y la mayoría de las cadenas de amilosa) (Maache *et al.*, 2008), estas regiones amorfas dan lugar a facilitar el movimiento entre las cadenas del almidón.

3.1.3.2 Temperatura de fusión (Tm). Las tres variedades estudiadas reportan sus temperaturas de fusión en el Cuadro 6 para almidón nativo y modificado. Los valores de Tm presentaron igual comportamiento que la Tg para las variedades CM 7138 – 7 y CUMBRE 3, es decir que disminuyeron. Esto se puede deber a que durante la modificación se presenta una reducción de las interacciones entre las cadenas de almidón (Lee y Yoo, 2011), la presencia de grupos sustituyentes de origen hidrofílico logran un aumento en el volumen libre de la molécula y como estos grupos son grandes, esto hace que las cadenas se muevan fácilmente causando una disminución en la temperatura necesaria para fundir los cristales y alterar la estructura del almidón (Lee y Yoo, 2011). Estos almidones modificados a pesar de disminuir su temperatura de fusión presentaron un aumento en su entalpía, como se puede ver en las Figuras 17, 18 y 19; este aumento pudo deberse a que al incorporar los nuevos grupos funcionales en la cadena, posiblemente se formó algún tipo de enlaces secundarios requiriendo mayor energía para su desorganización. Por otro lado también se pudo presentar mayor estabilidad de los cristales después de la modificación logrando un incremento en la entalpía (Paredes *et al.*, 2004).

El área del pico endotérmico de la Tm para unas variedades aumentó y para otras disminuyó, lo cual podría indicar la heterogeneidad de tamaños y pesos moleculares en

aquellas variedades con mayor amplitud, y una mayor uniformidad para aquellas con un intervalo más estrecho (Tenia *et al.*, 2009). La variedad SM 707 – 17 presentó aumento en su temperatura de fusión y la entalpía en el almidón modificado, donde posiblemente se deba a que la estructura cristalina es más estable y sus cadenas pueden ser más fuertes, lo cual demanda mayor energía para fundir (Kaur *et al.*, 2004). A su vez, éste comportamiento coincide con los resultados encontrados en la curvas de empastamiento respecto a la gelatinización de cada variedad de almidón de yuca modificado. En la Figura 15 se observó que el proceso de modificación incrementó la temperatura de gelatinización de esta variedad, lo cual podría relacionarse directamente con el incremento en la temperatura de fusión encontrado en éste estudio.

Cuadro 6. Temperaturas asociadas a la temperatura de fusión (Tm) en almidón nativo y modificado de yuca

VARIEDAD	Almidón nativo		Almidón modificado	
	Tm (°C)	ΔH_f (J/g)	Tm (°C)	ΔH_f (J/g)
CM 7138 – 7	158,44	243,1	144,33	284,6
CUMBRE 3	178,02	221,1	142,61	266,9
SM 707 – 17	134,04	255,1	147,03	259,7

Figura 17. Termograma de DSC para almidón de yuca variedad CM 7138 -7 nativo y modificado

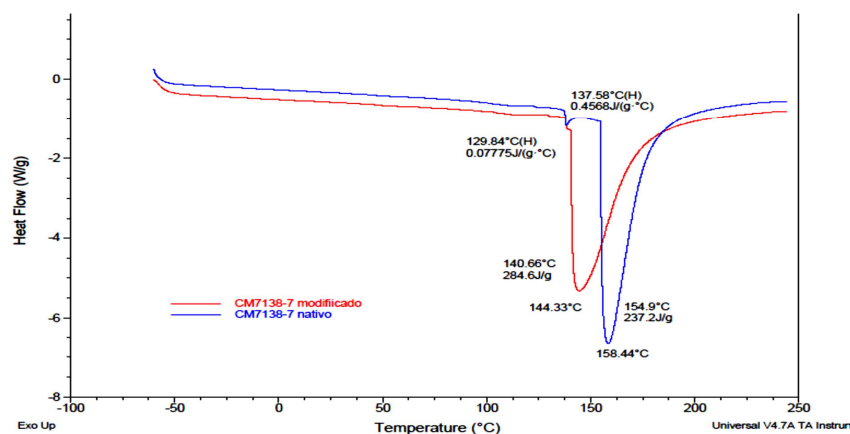


Figura 18. Termograma de DSC para almidón de yuca variedad CUMBRE 3 nativo y modificado

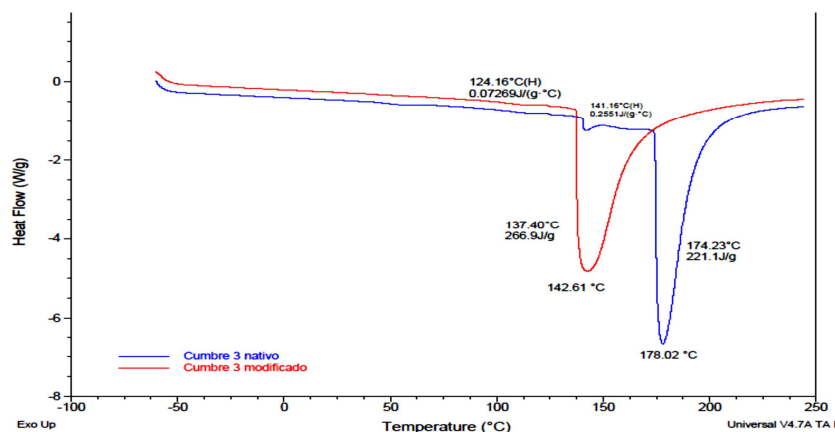
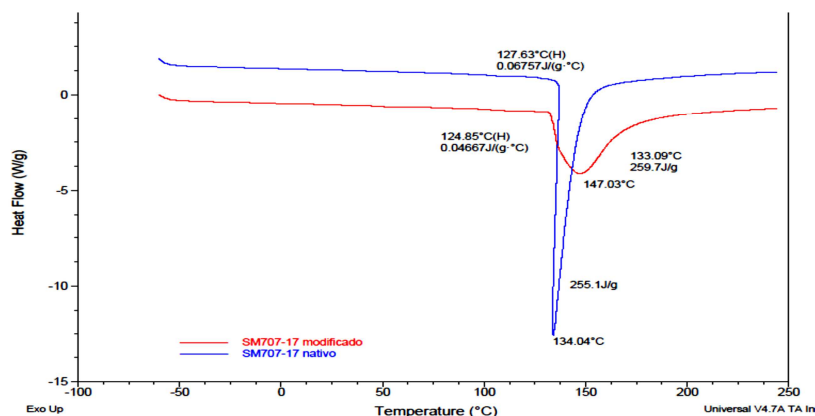
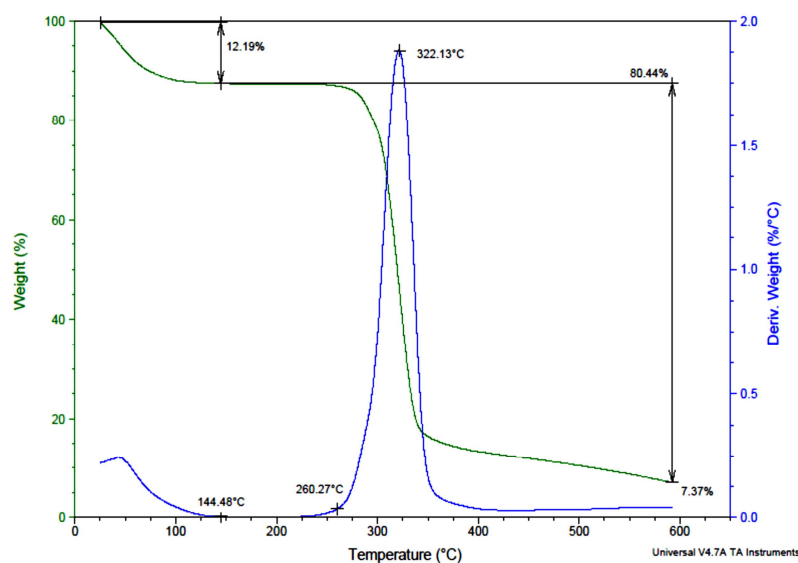


Figura 19. Termograma de DSC para almidón de yuca variedad SM 707 - 17 nativo y modificado



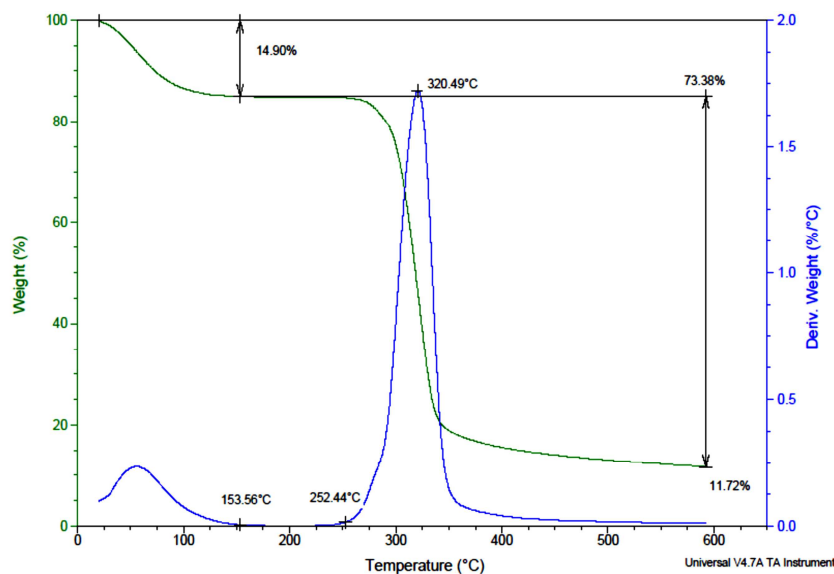
3.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA) de almidones nativos y modificados. Los resultados obtenidos de los análisis termogravimétricos para el almidón nativo y modificado de las diferentes variedades se observan desde la Figura 20 hasta la 25. En los termogramas correspondiente al almidón nativo y modificado se puede observar un cambio en el inicio de la temperatura para alcanzar la máxima tasa de degradación de los almidones. Para la variedad CM 7138 – 7 y la variedad CUMBRE 3 (ver Figuras 21 a 24) se presentó una disminución en la temperatura, pasando de 260,27 °C a 252,27 °C para la variedad CM 7138 -7 y de 254,97 °C a 249,67 para la variedad CUMBRE 3. La variedad SM 707 -1 7 presentó un aumento en esta temperatura pasando de 246,70 °C a 260,64 °C, indicando mayor estabilidad con respecto a las otras variedades.

Figura 20. Termograma de TGA de almidón de yuca nativo variedad CM 7138-7



Para cada una de las variedades se alcanza a observar que la temperatura asociada a la degradación del almidón es similar en todas las muestras. En los almidones modificados (CM 7138-7, CUMBRE 3, SM 707-17) se observa que las muestras son estables hasta aproximadamente 252.44 °C, 249.67 °C, 260.64 °C par a cada una de las variedades respectivamente.

Figura 21. Termograma de TGA de almidón de yuca modificado variedad CM 7138-7



Entre 590 °C y 600 °C aproximadamente ocurre una descomposición de una estructura entrecruzada del almidón o posibles anillos aromáticos formados por descomposición térmica, la cual se inicia por condensación entre los grupos hidroxilo que forman uniones éter y deshidratación de los hidroxilos vecinos en el anillo de la glucosa que causan ruptura del anillo y/o formación de enlaces dobles (Ruiz, 2006).

Figura 22. Termograma de TGA de almidón de yuca nativo CUMBRE 3

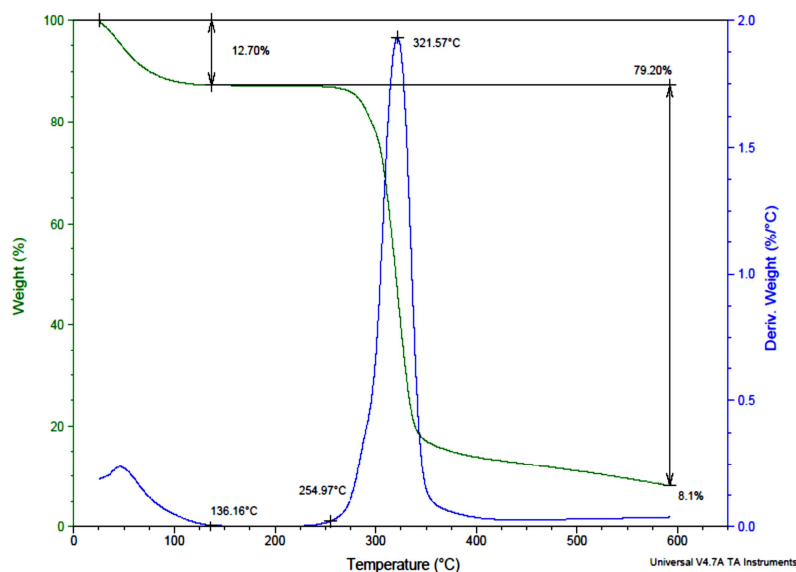


Figura 23. Termograma de TGA de almidón de yuca modificado CUMBRE 3

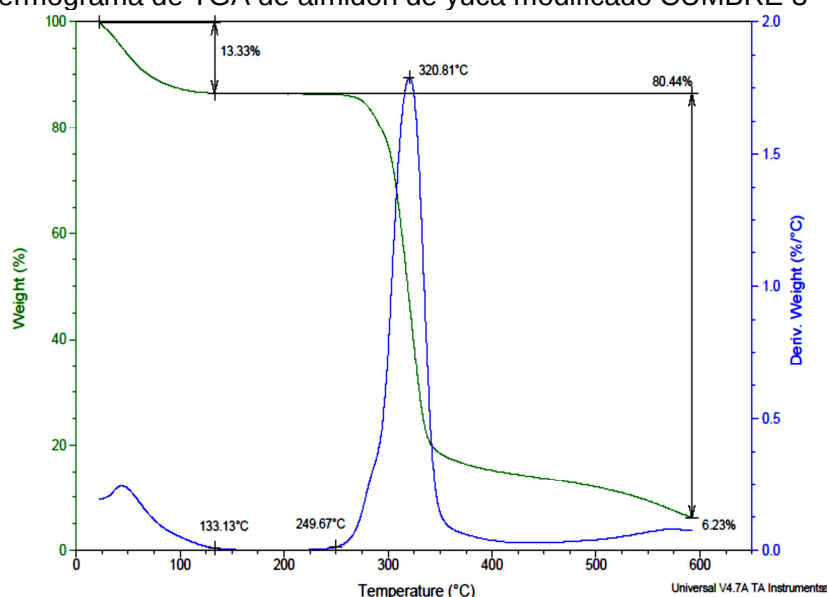


Figura 24. Termograma de TGA de almidón de yuca nativo SM707-17

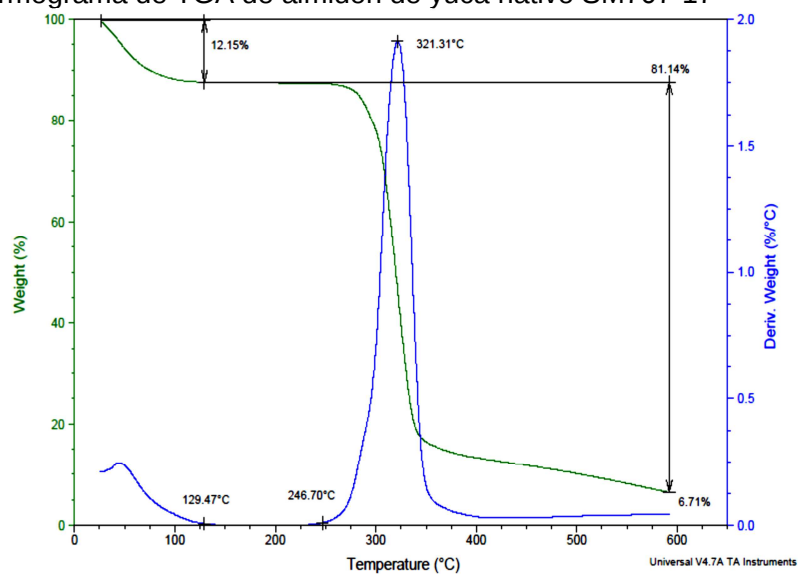
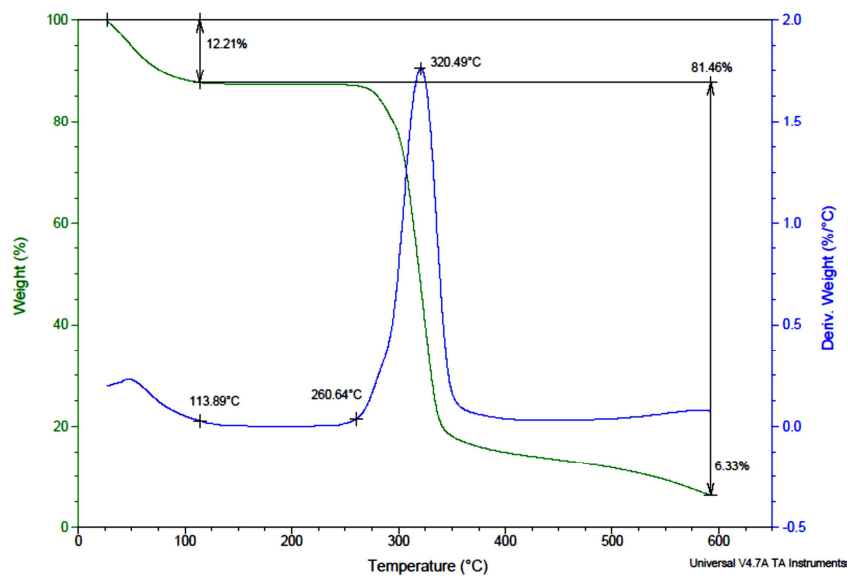
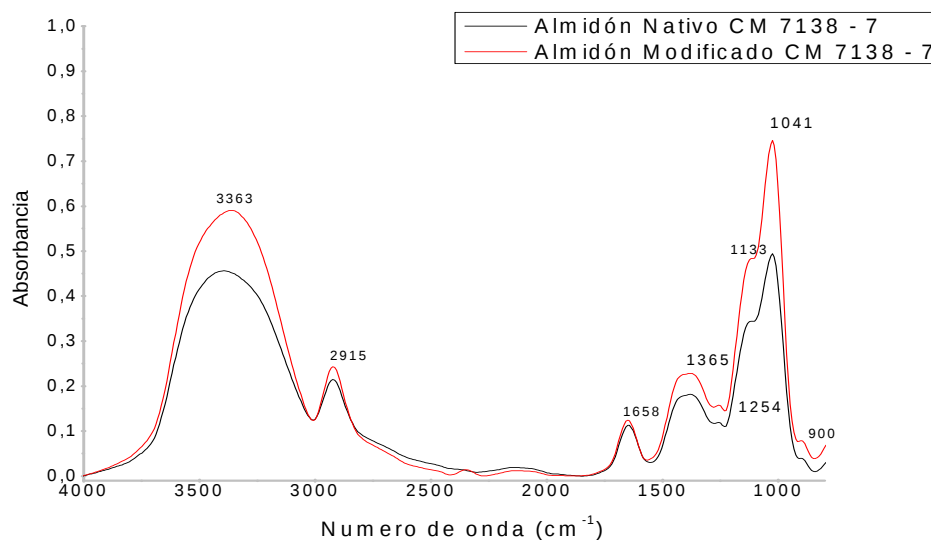


Figura 25. Termograma de TGA de almidón de yuca modificado SM 707-17



3.1.5 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier de almidones nativos y modificados (FT-IR). A continuación el Cuadro 7 muestra la asignación de las principales bandas de absorción para los almidones nativos y modificados de las tres variedades de almidón de yuca y la Figura 26 muestra los espectros de una variedad de almidón nativo y modificado.

Figura 26. Espectros FTIR comparativos entre almidón nativo y modificado de la variedad CM 7138 – 7



Cuadro 7. Resultados obtenidos en el análisis Infrarrojo con Transformada de Fourier para los almidones nativos y modificados

Absorbancias a números de ondas (cm ⁻¹)			ASIGNACIÓN
SM 707 -17	CUMBRE 3	CM 7138 -7	
3394	3370	3363	Alargamiento O-H
2931	2923	2915	Alargamiento C-H
1650	1658	1658	Flexión O-H y C-O
1349	1364	1365	Flexión C-H
1257	-	1254	Flexión O-H
1149	1126	1133	Alargamiento de los grupos C-O del C-OH y C-O-C
1040	1042	1041	Estiramiento C-O-C
902	902	900	C-O unido al alargamiento C-C

La comparación entre los espectros infrarrojos de los almidones nativos y modificados de las variedades de yuca mostraron una similitud entre sus bandas. Se presentó un intervalo de absorción de una banda ancha y fuerte entre 3363 cm⁻¹ y 3394 cm⁻¹ (ver Cuadro 7); estas bandas corresponden a los alargamientos de los grupos OH (Ruiz, 2006) de los grupos hidroxilo libres enlazados intra e intermolecularmente presentes en las unidades de anhidroglucosa de la amilosa y la amilopectina, estructuras propias del almidón (Athawale y Lele, 2000). Se considera que la estructura del grupo hidroxipropil se adhiere a una molécula de almidón sustituyendo un grupo hidroxilo de una unidad de anhidroglucosa después del proceso de modificación, por lo anterior el grupo metileno (-CH₂-) es la única característica distintiva, ya que el otro conjunto de grupos funcionales como el acetal y el éter que también se presentan en el almidón hidroxipropilado no se

detectan fácilmente, debido a que se manifiestan en regiones espectrales que se encuentran saturadas por la fuerza de absorción de otros componentes estructurales del almidón, lo cual hace poco probable que una característica de absorción del grupo hidroxipropil se pueda encontrar. Por lo tanto, la región espectral considerada para el estudio fue limitada a un rango de longitudes de onda comprendido entre 2850 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} (alargamiento CH), donde se genera el fenómeno de absorción específico para el grupo metileno. En este caso, si el almidón ha sido modificado, la banda a 2931 cm^{-1} para SM 707-17, 2923 cm^{-1} para CUMBRE 3 y 2915 cm^{-1} para CM 7138-7 corresponde a este grupo funcional ya que se observa claramente un elevamiento de la banda en la frecuencia de estiramiento de este grupo, debido a la adición de óxido de propileno (Forrest y Cove, 1992). Lo anterior se puede apreciar en las Figura 26 y en el Anexo C. El comportamiento de los gráficos coincide con la identificación cualitativa de modificación de almidones presentada por Forrest y Cove, en el cual se analiza cualitativamente la hidroxipropilación de almidón de maíz Waxy, presentándose los picos más relevantes en una franja comprendida entre 1885 y 2974 cm^{-1} , valores equivalentes a longitudes de onda.

Rindlav Westling y colaboradores (1998) plantearon que de acuerdo a la absorbancia de una banda aguda ubicada en la región $1075 - 1020\text{ cm}^{-1}$, se puede llegar a determinar el grado de cristalización de un almidón; para los almidones nativos y modificados se ubica en 1040 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} y 1041 cm^{-1} para SM 707 -17, CUMBRE 3 y CM 7138 - 7, respectivamente. Al comparar la banda correspondiente a las zonas cristalinas en los almidones modificados se observa una mayor intensidad de esta, causado por la eterificación del almidón, ya que el uso de almidones sustituidos, permite mejorar la estabilidad estructural de los materiales (López *et al.*, 2010) por la introducción de grupos bloqueadores monofuncionales sustituyentes en la molécula del almidón, tales como el hidroxipropil (Flores *et al.*, 2004). Además este procedimiento incrementa las características termoplásticas de los almidones, como la estabilidad térmica y la cristalinidad.

3.2 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS ACTIVAS

3.2.1 Análisis de las propiedades mecánicas. En la máquina universal de ensayos, se evaluó el comportamiento mecánico de las películas hidroxipropiladas de yuca, a partir de la resistencia a la tensión, elongación y módulo de Young; elaboradas según el diseño experimental factorial de dos niveles con tres factores (2^3) para tres variedades de almidón. Los resultados arrojados por el software se reportan en el Anexo D y fueron tomados para realizar el análisis de varianza (ANOVA) y la prueba de Tukey en el software SPSS versión 17. Los resultados de la prueba de tensión en las películas modificadas de yuca de las variedades CM 7138 - 7, CUMBRE 3 y SM 707 - 17 se reportan en los Cuadros resumen 8, 9 y 10 respectivamente.

Cuadro 8. Resultados de la prueba de tensión aplicada a las películas hidroxipropiladas de la variedad CM 7138 – 7

Tratamiento	Esfuerzo (MPa)		Elongación (%)		Módulo de Young (MPa)	
	Promedio	Coefficiente de variación	Promedio	Coefficiente de variación	Promedio	Coefficiente de variación
1	1,382	0,180	159,205	0,227	2,476	0,319
2	1,356	0,108	194,998	0,193	1,180	0,762
3	1,272	0,158	175,774	0,200	2,824	0,144
4	1,434	0,076	159,921	0,107	3,900	0,202
5	0,781	0,219	153,325	0,261	0,660	0,673
6	0,949	0,169	172,534	0,197	0,849	0,306
7	0,585	0,063	109,932	0,162	1,247	0,222
8	0,881	0,151	149,924	0,196	1,158	0,105

Cuadro 9. Resultados de la prueba de tensión aplicada a las películas hidroxipropiladas de la variedad CUMBRE 3

Tratamiento	Esfuerzo (MPa)		Elongación (%)		Módulo de Young (MPa)	
	Promedio	Coefficiente de variación	Promedio	Coefficiente de variación	Promedio	Coefficiente de variación
1	0,826	0,278	164,986	0,330	0,893	0,097
2	0,859	0,080	203,357	0,117	1,135	0,113
3	1,054	0,151	179,193	0,089	1,501	0,182
4	0,944	0,183	184,143	0,160	0,833	0,278
5	0,485	0,210	201,751	0,139	0,388	0,119
6	0,526	0,268	157,506	0,210	0,531	0,079
7	0,614	0,099	135,081	0,298	0,626	0,167
8	0,721	0,096	208,279	0,083	0,423	0,528

Cuadro 10. Resultados de la prueba de tensión aplicada a las películas hidroxipropiladas de la variedad SM 707 -17

Tratamiento	Esfuerzo (MPa)		Elongación (%)		Módulo de Young (MPa)	
	Promedio	Coefficiente de variación	Promedio	Coefficiente de variación	Promedio	Coefficiente de variación
1	1,120	0,024	205,285	0,082	1,587	0,203
2	0,884	0,077	191,207	0,065	1,162	0,088
3	0,967	0,078	172,278	0,197	2,026	0,163
4	1,117	0,191	178,645	0,115	1,572	0,287
5	0,656	0,265	157,719	0,239	0,695	0,512
6	0,519	0,138	138,508	0,081	0,615	0,294
7	0,388	0,195	148,527	0,148	0,580	0,172
8	0,729	0,081	181,956	0,050	0,974	0,126

El Cuadro 11 muestra los puntos medios realizados para cada una de las variedades de almidón hidroxipropilado, necesarios para aplicar la metodología de superficie de respuesta.

Cuadro 11. Condiciones de los puntos medios aplicados en el diseño experimental utilizado

	PUNTOS MEDIOS					
	Esfuerzo (MPa)		Elongación (%)		Módulo de Young (MPa)	
CM 7138 - 7	0.560	0.675	135.769	171.577	0.742	1.206
CUMBRE 3	0.7026	0.719	179.975	175.780	1.083	1.090
SM 707 - 17	1.041	0.875	169.009	169.009	1.292	1.050

A continuación se presenta el análisis para cada una de las variables de respuesta (esfuerzo, elongación y módulo de Young) para los distintos tratamientos.

3.2.1.1 Esfuerzo. Las Figuras 27, 28 y 29 y el Anexo E muestran los resultados del análisis realizado por superficie de respuesta para cada una de las variedades CM7138 - 7, CUMBRE 3 y SM 707-17.

Figura 27. Superficie de respuesta para esfuerzo de ruptura de películas de la variedad CM 7138 – 7 modificado con 0,2% de capsaicina

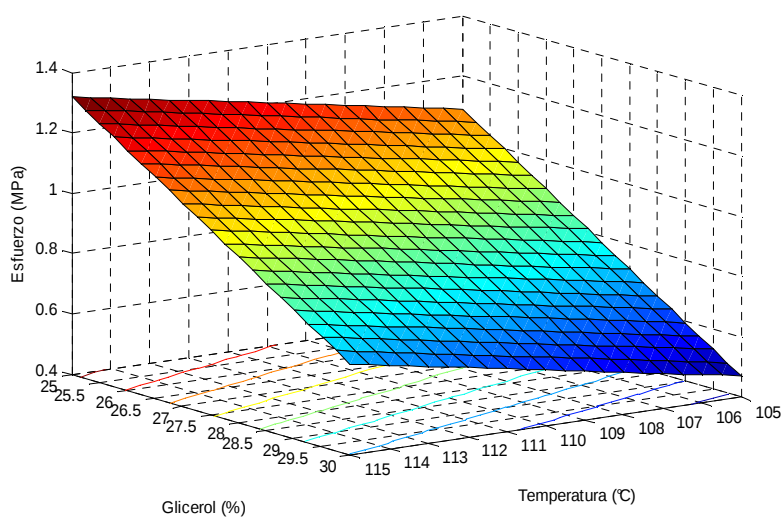
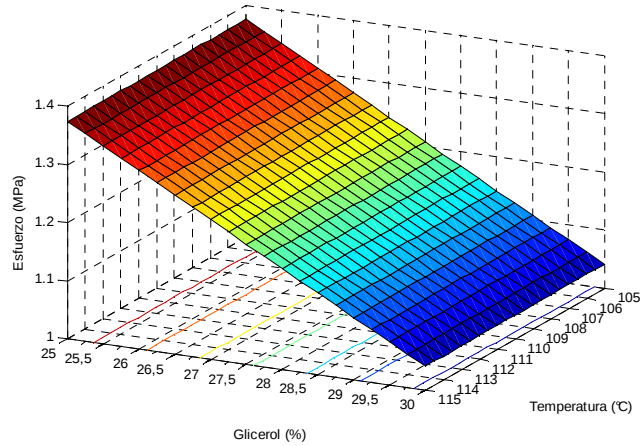
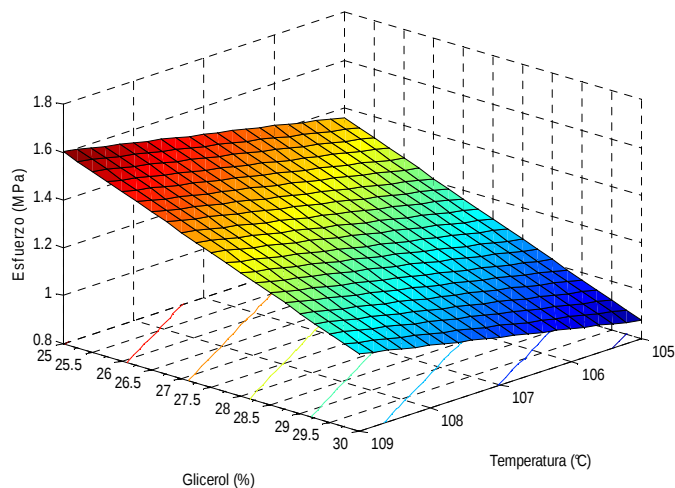


Figura 28. Superficie de respuesta para esfuerzo de ruptura de películas de la variedad CUMBRE 3 modificado con 0,2% de capsaicina



Para determinar la relación entre la respuesta y las variables independientes se realizó una aproximación mediante un modelo de segundo orden para las tres variedades con el fin de lograr una mayor correlación de los datos. Para la variedad SM 707 – 17 se aplicó el modelo $Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_3^2 + \beta_5 X_1 X_2 + \beta_6 X_1 X_3 + \beta_7 X_2 X_3$, para CM 7138 – 17 el modelo $Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_3^2 + \beta_5 X_1 X_2 + \beta_6 X_1 X_3 + \beta_7 X_2 X_3$ y para CUMBRE 3 el modelo $Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_3^2 + \beta_5 X_1 X_2 + \beta_6 X_1 X_3 + \beta_7 X_1 X_2 X_3$ en el programa MATLAB®, donde X_1 , X_2 , X_3 son factores cuantitativos que corresponden a las variables temperatura, capsaicina y glicerol respectivamente (ver Anexo F).

Figura 29. Superficie de respuesta para esfuerzo de ruptura de películas de la variedad SM 707-17 modificado con 0,2% de capsaicina



En el Cuadro 12 se presentan los coeficientes de regresión de estos modelos para cada una de las variedades. La correlación del modelo de segundo orden (R^2) para esfuerzo de las películas de almidón modificado, presentó un valor de 0,9934 para películas hechas de la variedad CM 7138 – 7, de 0,9995 para aquellas a partir de la variedad CUMBRE 3 y de 0,9738 para películas hechas a partir de la variedad SM 707 – 17 (ver Anexo G).

Cuadro 12. Coeficientes de regresión de los modelos de esfuerzo de películas de almidón modificado de yuca

	CM 7138 – 7	CUMBRE 3	SM 707 – 17
β_0	0.6175	0.7108	0.9580
β_1	0.0749	0.0089	0.0147
β_2	-0.0371	0.0796	0.0028
β_3	-0.2811	-0.1671	-0.2245
β_4	0.4624	0.0428	-0.1605
β_5	0.0394	-0.0096	0.1080
β_6	0.0409	0.0281	0.0363
β_7	-0.0291	0.0261	-0.0173
MODELO	$Y = 0.6175 + 0.0749 * X_1 - 0.0371 * X_2 - 0.2811 * X_3 + 0.4624 * X_1^2 + 0.0394 * X_1 * X_2 + 0.0409 * X_1 * X_3 - 0.0291 * X_2 * X_3$	$Y = 0.7108 + 0.0089 * X_1 + 0.0796 * X_2 - 0.1671 * X_3 + 0.0428 * X_3^2 - 0.0096 * X_1 * X_2 + 0.0281 * X_1 * X_3 + 0.0261 * X_1 * X_2 * X_3$	$Y = 0.9580 + 0.0147 * X_1 + 0.0028 * X_2 - 0.2245 * X_3 - 0.1605 * X_1^2 + 0.1080 * X_1 * X_2 + 0.0363 * X_1 * X_3 - 0.0173 * X_2 * X_3$

Las superficies de respuesta de todas las variedades muestran que el factor que más influencia presentó sobre el esfuerzo fue el contenido de glicerol e igualmente el análisis de varianza (ANOVA) (ver Cuadros 13, 14 y 15) muestra que los tratamientos con un contenido de glicerol bajo (25%) presentaron un esfuerzo alto, así mismo, se observó que al aumentar el contenido de glicerol (30%), la resistencia a la tensión disminuyó; esto es ocasionado por la cantidad de plastificante que reduce las fuerzas intermoleculares, debidas a los puentes de hidrógeno haciendo el material más flexible y menos resistente (García, 2009), ya que la inserción de moléculas de plastificante en la matriz polimérica modifica la organización y la energía involucrada en la estructura tridimensional del polímero (Bertuzzi *et al.*, 2002).

Otro factor que se puede observar que afecta el esfuerzo es el contenido de capsaicina (ver Anexo H), esto se debe a que la capsaicina utilizada se encuentra incorporada en una oleoresina, lo cual contribuye a actuar como otro plastificante causando un efecto como el explicado anteriormente para el glicerol. El esfuerzo experimental de las películas de almidón de yuca hidroxipropilado varió entre 0.39 MPa y 1.12 MPa para la variedad SM 707-17; entre 0.48 MPa y 1.05 MPa para la variedad CUMBRE 3 y entre 0.58 MPa y 1.43 MPa para la variedad CM 7138 - 7. El esfuerzo de las películas disminuyó a medida que el contenido de plastificante incrementó.

Cuadro 13. Resultados del análisis de varianza para la variable esfuerzo para películas de almidón de yuca de la variedad CM 7138 – 7

Origen de las variaciones	Suma los de Cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	F calculado	F teórico (0.05)
Temperatura	0.225	1	0.225	8.572	4,149
Capsaicina	0.055	1	0.055	2.096	4,149
Glicerol	3.157	1	3.157	120.386	4,149
Temperatura x capsaicina	0.063	1	0.063	2.384	4,149
Temperatura x glicerol	0.067	1	0.067	2.561	4,149
Capsaicina x glicerol	0.034	1	0.034	1.286	4,149
Temperatura x capsaicina x glicerol	0.002	1	0.002	0.089	4,149
ERROR	0.839	32	0.026		
TOTAL	51.086	39			

Cuadro 14. Resultados del análisis de varianza para la variable esfuerzo para películas de almidón de yuca de la variedad CUMBRE 3

Origen de las variaciones	Suma los de Cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	F calculado	F teórico (0.05)
Temperatura	0,003	1	0,003	0,164	4,149
Capsaicina	0,254	1	0,254	13,446	4,149
Glicerol	1,114	1	1,114	58,910	4,149
Temperatura x capsaicina	0,004	1	0,004	0,198	4,149
Temperatura x glicerol	0,032	1	0,032	1,688	4,149
Capsaicina x glicerol	7,134E-5	1	7,134E-5	0,004	4,149
Temperatura x capsaicina x glicerol	0,028	1	0,028	1,456	4,149
ERROR	0,605	32	0,019		
TOTAL	24,762	39			

Cuadro 15. Resultados del análisis de varianza para la variable esfuerzo para películas de almidón de yuca de la variedad SM 707-17

Origen de las Variaciones	Suma los de Cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	F calculado	F teórico (0.05)
Temperatura	0,009	1	0,009	0,546	4,149
Capsaicina	0,000	1	0,000	0,020	4,149
Glicerol	2,017	1	2,017	127,178	4,149
Temperatura x capsaicina	0,465	1	0,465	29,351	4,149
Temperatura x glicerol	0,052	1	0,052	3,286	4,149
Capsaicina x glicerol	0,012	1	0,012	0,760	4,149
Temperatura x capsaicina x glicerol	0,005	1	0,005	0,344	4,149
ERROR	0,507	32	0,016		
TOTAL	28,511	39			

Para películas de almidón de yuca modificado por acetilación (micropulverizado, marca Expandex) se reportan resultados de esfuerzo de 1.47 MPa y 0.38 MPa con porcentajes de glicerol entre el 24% y 35% (Ruiz, 2006), por lo anterior los datos obtenidos en el presente trabajo son similares a los reportados en la literatura, indicando resultados positivos para la investigación.

La prueba de comparación múltiple de Tukey (ver Cuadro 16) realizada en la variedad SM 707 - 17 presentó cinco subconjuntos para el esfuerzo de las películas, mostrando que no existen diferencias significativas ($\alpha=0,05$) entre los tratamientos 1 y 4, pero así mismo este grupo de tratamientos no presentaron diferencia significativa ($\alpha=0,05$) con respecto a los tratamientos 2 y 3, pero ellos si presentaron diferencias significativas ($\alpha=0,05$) con los demás. Dado que los tratamientos 1 y 4 corresponden a los porcentajes de glicerol bajo por lo tanto la influencia de este factor influye en la movilidad de las cadenas poliméricas haciendo que esta se reduzca y de acuerdo a esto se presente una reducción entre las fuerzas intermoleculares lográndose un mayor esfuerzo (Galdeano *et al.*, 2009). Para la variedad CUMBRE 3 la prueba de Tukey originó cuatro subconjuntos donde el tratamiento 3 no presentó diferencia significativa ($\alpha=0,05$) con los tratamientos 1, 2 y 4 pero si con los demás tratamientos y, como puede observarse, presentó el mismo comportamiento descrito anteriormente para la variedad SM 707 - 17. Este mismo comportamiento se presentó para la variedad CM 7138 - 7 dado que entre los tratamientos 1, 2, y 4, no presentaron diferencia significativa ($\alpha=0,05$) entre ellos ni con el tratamiento 3, pero ellos si presentaron diferencias significativas ($\alpha=0,05$) con los demás tratamientos.

Cuadro 16. Prueba de Tukey para esfuerzo de películas obtenidas a partir de tres variedades de almidón modificado de yuca

SM 707 - 17		CUMBRE 3		CM 7138 - 7	
Tratamiento	Media estimada	Tratamiento	Media estimada	Tratamiento	Media estimada
Capsaicina x glicerol	0,3881 ^a	5	0,4852 ^a	7	0.5850 ^a
Temperatura x glicerol	0,5188 ^{ab}	6	0,5263 ^a	5	0.7810 ^{ab}
Glicerol	0,6563 ^{bc}	7	0,6143 ^{ab}	8	0.8807 ^{ab}
Temperatura x capsaicina x glicerol	0,7288 ^{bcd}	8	0,7215 ^{abc}	6	0.9491 ^{bc}
Temperatura	0,8844 ^{cde}	1	0,8257 ^{bcd}	3	1.2716 ^{cd}
Capsaicina	0,9674 ^{de}	2	0,8587 ^{bcd}	2	1.3556 ^d
Temperatura x capsaicina	1,1170 ^e	4	0,9436 ^{cd}	1	1.3820 ^d

a, ab, abc, bc, bcd, cd, cde, d, de y e son los subconjuntos arrojados por la prueba de Tukey

3.2.1.2 Elongación. Los resultados del análisis realizado por superficie de respuesta para las variedades CM 7138 - 7, CUMBRE 3 y SM 707-17 con respecto a la elongación se muestran en las Figuras 30, 31 y 32 y se presentan las demás gráficas en el Anexo I. Se ingresó un modelo de segundo orden, $Y=\beta_0+\beta_1X_1+\beta_2X_2+\beta_3X_3+\beta_4X_3^2+\beta_5X_1X_3+\beta_6X_2X_3+\beta_7X_1X_2X_3$ para la variedad CM 7138 - 7, el modelo $Y=\beta_0+\beta_1X_1+\beta_2X_2+\beta_3X_3+\beta_4X_3^2+\beta_5X_1X_2+\beta_6X_2X_3+\beta_7X_1X_2X_3$ para la variedad SM 707 - 17 y el modelo $Y=\beta_0+\beta_1X_1+\beta_2X_2+\beta_3X_3+\beta_4X_1X_2+\beta_5X_1X_2X_3$ para la variedad CUMBRE 3. En el Cuadro 17 se presentan los coeficientes de regresión de estos modelos para cada una de las variedades. La

correlación del modelo de segundo orden (R^2) presentó un valor para la variedad CM 7138 – 7 de 0,856, para la variedad SM 707 – 17 de 0.992 y para la variedad CUMBRE 3 de 0.998 (ver Anexo J).

Figura 30. Superficie de respuesta para elongación de películas de la variedad CM 7138-7 modificado con 0,2% de capsaicina

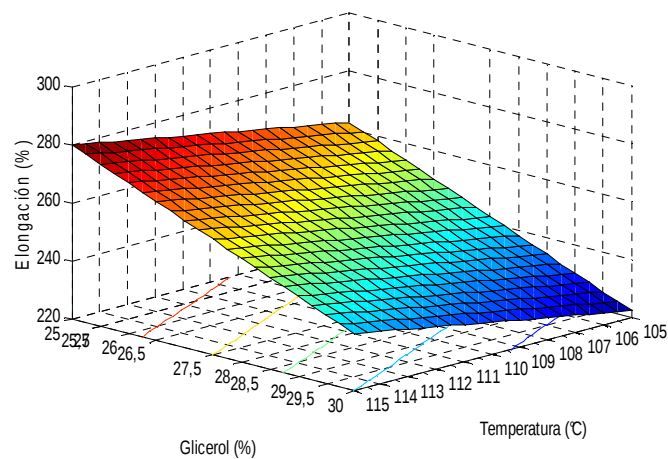


Figura 31. Superficie de respuesta para elongación de películas de la variedad CUMBRE 3 modificado con 0,2% de capsaicina

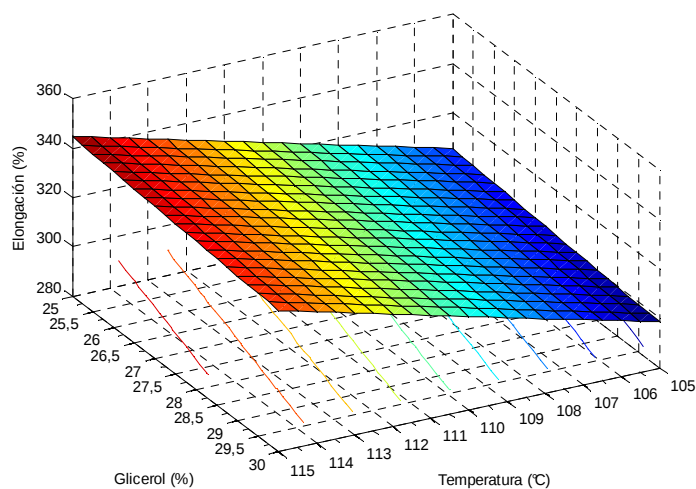
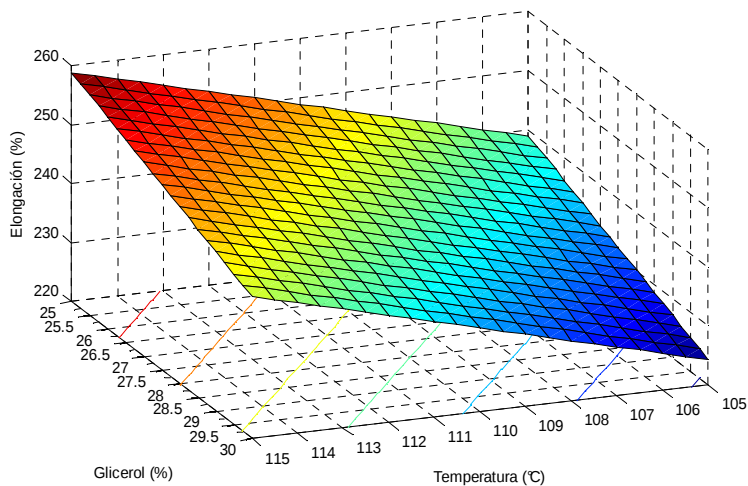


Figura 32. Superficie de respuesta para elongación de películas de la variedad SM 707-17 modificado con 0,2% de capsaicina



Cuadro 17. Coeficientes de regresión de los modelos de elongación de películas de almidón modificado de yuca

	CM 7138 - 7	CUMBRE 3	SM 707 – 17
β_0	153.6730	179.0051	168.8400
β_1	8.7796	9.0343	5.2670
β_2	-5.7550	-2.6130	-1.8000
β_3	-8.2140	-3.6328	-15.4740
β_4	0.9698	10.5027	3.3115
β_5	6.0206	18.8580	4.6820
β_6	-11.8436		9.679
β_7	7.3917		8.1355
MODELO	$Y = 153.6730 + 8.7796 * X_1 - 5.7550 * X_2 - 8.2140 * X_3 + 0.9698 * X_3^2 + 6.0206 * X_1 * X_3 - 11.8436 * X_2 * X_3 + 7.3917 * X_1 * X_2 * X_3$	$Y = 179.0051 + 9.0343 * X_1 - 2.6130 * X_2 - 3.6328 * X_3 + 10.5027 * X_1 * X_2 + 18.8580 * X_1 * X_2 * X_3$	$Y = 168.8400 + 5.2670 * X_1 - 1.8000 * X_2 - 15.4740 * X_3 + 3.3115 * X_3^2 + 4.6820 * X_1 * X_2 + 9.6790 * X_1 * X_3 + 8.1355 * X_2 * X_3$

En las gráficas obtenidas por superficie de respuesta mencionadas anteriormente, se puede observar que el contenido de glicerol tiene una alta influencia sobre el porcentaje de deformación de la película, esto se debe a que una mayor concentración de plastificante permite movilizar o desplazar a las moléculas de mayor peso molecular que están en contacto eleva el contenido de humedad en la película, a causa de su gran higroscopicidad, lo cual también contribuye a la reducción de fuerzas entre macromoléculas, lo que mejora el porcentaje de elasticidad (Sobral y Habitante, 2001). Sin embargo, un exceso en el contenido de plastificante puede ocasionar pérdida de

elasticidad del material, debido a por las moléculas de menor peso molecular del plastificante generan discontinuidad de las moléculas de alto peso molecular (Rosas y Zambrano, 2006). Este fenómeno, denominado efecto antiplastificante, puede observarse en las Figuras 30, 31 y 32 cuando el contenido de glicerol se incrementó desde 25 hasta 30%. Con relación a los resultados del análisis de varianza (ANOVA) (ver Cuadros 18, 19 y 20) para cada uno de los tratamientos se observa que el contenido de glicerol tiene una alta influencia, así como también el contenido de capsaicina afecta dicha elongación; esto se debe a que la capsaicina está contenida en una oleoresina actuando como un plastificante, como se había mencionado anteriormente. Sin embargo se puede observar que los altos porcentajes de plastificantes influyen en la reducción de la elongación (ver Anexo K), generando termoplásticos con textura frágil debido a que el exceso de plastificante (glicerol) provee una alta fragilidad por la disipación de las fuerzas que se dan entre los enlaces de la nueva matriz polimérica (Acosta *et al.*, 2004), por lo anterior se presentó una mejor elongación para los tratamientos con un contenido de glicerol de 25%.

Cuadro 18. Resultados del análisis de varianza para la variable elongación para películas de almidón de yuca de la variedad CM 7138-7

Origen de las variaciones	Suma los de Cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	F calculado	F teórico (0.05)
Temperatura	3914.482	1	3914.482	3.817	4,149
Capsaicina	4463.776	1	4463.776	4.353	4,149
Glicerol	6783.811	1	6783.811	6.615	4,149
Temperatura x capsaicina	595.313	1	595.313	0.581	4,149
Temperatura x glicerol	963.352	1	963.352	0.939	4,149
Capsaicina x glicerol	1409.883	1	1409.883	1.375	4,149
Temperatura x capsaicina x glicerol	3278.834	1	3278.834	3.197	4,149
ERROR	32815.914	32	1025.497		
TOTAL	1071218.193	39			

Cuadro 19. Resultados del análisis de varianza para la variable elongación para películas de almidón de yuca de la variedad CUMBRE 3

Origen de las variaciones	Suma los de Cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	F calculado	F teórico (0.05)
Temperatura	3264,653	1	3264,653	3,091	4,149
Capsaicina	273,147	1	273,147	0,259	4,149
Glicerol	527,911	1	527,911	0,500	4,149
Temperatura x capsaicina	4412,121	1	4412,121	4,178	4,149
Temperatura x glicerol	129,007	1	129,007	0,122	4,149
Capsaicina x glicerol	74,117	1	74,117	0,070	4,149
Temperatura x capsaicina x glicerol	14224,929	1	14224,929	13,469	4,149
ERROR	33796,553	32	1056,142		
TOTAL	1342456,649	39			

Cuadro 20. Resultados del análisis de varianza para la variable elongación para películas de almidón de yuca de la variedad SM 707-17

Origen de las variaciones	Suma los de Cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	F calculado	F teórico (0.05)
Temperatura	26,479	1	26,479	0,051	4,149
Capsaicina	80,007	1	80,007	0,155	4,149
Glicerol	9106,000	1	9106,000	17,649	4,149
Temperatura x capsaicina	3338,349	1	3338,349	6,470	4,149
Temperatura x glicerol	300,584	1	300,584	0,583	4,149
Capsaicina x glicerol	3982,639	1	3982,639	7,719	4,149
Temperatura x capsaicina x glicerol	647,840	1	647,840	1,256	4,149
ERROR	16510,060	32	515,939		
TOTAL	1'214.128,468	39			

Para la prueba de elongación el perfil de temperatura también tuvo una importante influencia, lo cual puede notarse en las Figuras 30, 31 y 32. Esto está relacionado con la organización molecular de las cadenas poliméricas que rompen sus enlaces y disminuyen las fuerzas de atracción en los anillos de las moléculas de glucosa, generando una disminución en el esfuerzo y aumentando la elongación, esto se debe a que pequeñas moléculas de los plastificantes penetran al interior de los gránulos del almidón a altas condiciones de temperatura, presión y velocidad de cizalla (Acosta *et al.*, 2004).

Según estudios realizados las mezclas con menor contenido de almidón y mayor contenido de glicerol presentan una deformación en el punto de fractura más alta, hasta 81% para películas de almidón de yuca modificado (micropulverizado, marca Expandex) (Ruiz, 2006) y un valor medio de la elongación entre 52,6% y 34,1% para almidón agrio de yuca (Villada, 2005); los resultados de elongación obtenidos en laboratorio para los dos niveles de glicerol se encuentran entre 109,93% y 208,28%, observándose una elongación superior a la reportada en la literatura.

La prueba de promedios de Tukey (ver Cuadro 21) para la elongación de la variedad SM 707-17 presentó tres subconjuntos, donde el tratamiento 1 presenta diferencia significativa ($\alpha=0,05$) con el tratamiento 6, debido a la variación en el contenido de glicerol y temperatura, ya que el alto porcentaje de plastificante influyen en la reducción de la elongación porque provee una alta fragilidad en la película por la disipación de las fuerzas que se dan entre los enlaces de la nueva matriz polimérica (Acosta *et al.*, 2004); además por el efecto de la temperatura se da una organización molecular de las cadenas poliméricas que rompen sus enlaces y disminuyen las fuerzas de atracción en los anillos de las moléculas de glucosa (Acosta *et al.*, 2004). Para las variedades CUMBRE 3 y CM 7138 – 7 Tukey originó dos subconjuntos. Para CUMBRE 3, los tratamientos temperatura, glicerol y la interacción entre la temperatura x capsaicina x glicerol, presentaron diferencias significativas ($\alpha=0,05$) con la interacción capsaicina x glicerol; esto debido a que la temperatura en conjunto con el porcentaje de plastificante (glicerol o capsaicina) afectó la organización molecular de la estructura presentándose así mayores

elongaciones para los tratamientos con un perfil de temperatura alto. Para CM 7138 – 7 los tratamientos temperatura y capsaicina presentaron diferencias significativas ($\alpha=0,05$) con la interacción capsaicina x glicerol, observándose un efecto sobre la elongación a causa al contenido de glicerol como se explicó anteriormente para la variedad SM 707 – 17.

Cuadro 21. Prueba de Tukey para elongación de películas de las tres variedades de almidón de yuca modificado

SM 707 – 17		CUMBRE 3		CM 7138 – 7	
Tratamiento	Media estimada	Tratamiento	Media estimada	Tratamiento	Media estimada
Temperatura x glicerol	138,5084 ^a	Capsaicina x glicerol	135,0810 ^a	Capsaicina x glicerol	109.9320 ^a
Capsaicina x glicerol	148,5266 ^{ab}	Temperatura x glicerol	157,5064 ^{ab}	Temperatura x capsaicina x glicerol	149.9240 ^{ab}
Glicerol	157,7186 ^{ab}	Capsaicina	179,1934 ^{ab}	Glicerol	153.3254 ^{ab}
Capsaicina	172,2776 ^{ab} c	Temperatura x capsaicina	184,1426 ^{ab}	Temperatura x capsaicina	159.9210 ^{ab}
Temperatura x capsaicina	178,6446 ^{ab} c	Glicerol	201,7508 ^b	Temperatura x glicerol	172.5336 ^{ab}
Temperatura x capsaicina x glicerol	181,9564 ^{ab} c	Temperatura	203,3574 ^b	Capsaicina	175.7742 ^b
Temperatura	191,2074 ^{bc}	Temperatura x capsaicina x glicerol	208,2786 ^b	Temperatura	194.9980 ^b

a, ab, abc, b, bc y c.

Son los subconjuntos arrojados por la prueba de Tukey

3.2.1.3 Módulo de Young. Las Figuras 33, 34 y 35 y el Anexo L muestran los resultados del análisis realizado por superficie de respuesta para cada una de las variedades SM 707-17, CUMBRE 3 y CM 7138 - 7, con respecto al módulo de Young. Se trabajó con un modelo de segundo orden para las tres variedades para CM 7138 - 7 y SM 707 -17 se utilizó el siguiente modelo: $Y=\beta_0+\beta_1X_1+\beta_2X_2+\beta_3X_3+\beta_4X_3^2+\beta_5X_1X_2+\beta_6X_1X_3+\beta_7X_2X_3$ y para CUMBRE 3 este modelo: $Y=\beta_0+\beta_1X_1+\beta_2X_2+\beta_3X_3+\beta_4X_3^2+\beta_5X_1X_2+\beta_6X_1X_3+\beta_7X_1X_2X_3$. En el Cuadro 22 se presentan los coeficientes de regresión de este modelo para cada una de las variedades. La correlación del modelo de segundo orden (R^2) para las películas de la variedad CM 7138 – 7, CUMBRE 3 y SM 707 – 17, presentó un valor de 0.905, 0.591 y 0.969 respectivamente (ver Anexo M).

En las superficies se muestra que el factor que más influencia tiene sobre las películas hidroxipropiladas es el contenido de glicerol. Se puede observar que los tratamientos con una alta cantidad de glicerol reportan un módulo de Young bajo, así como también se presentó para el análisis de varianza de cada una de las variedades (ver Cuadros 23, 24 y 25). Este comportamiento podría estar relacionado con las modificaciones estructurales en la red de almidón cuando es incorporado un plastificante, que hace que la matriz de la película de almidón se vuelva menos densa y facilite los movimientos en el polímero y por lo tanto mejore la flexibilidad (Galdeano *et al.*, 2009). A medida que el contenido de glicerol aumentó, las películas fueron más elásticas pero hasta cierto contenido del plastificante, pues el incremento en el glicerol generó efecto antiplastificante (Javanmard y

Golestan, 2008) para algunos de los tratamientos de las películas obtenidas (experimento 7 para CM7138-7, experimento 2 para CUMBRE 3 y experimento 7 para SM 707-17), efecto que también se generó cuando se incrementó el contenido de capsaicina (ver Anexo N) causando una disminución en la resistencia a la tensión y el módulo de Young.

Figura 33. Superficie de respuesta para módulo de Young de películas de la variedad SM 707-17 modificado con 0,2% de capsaicina

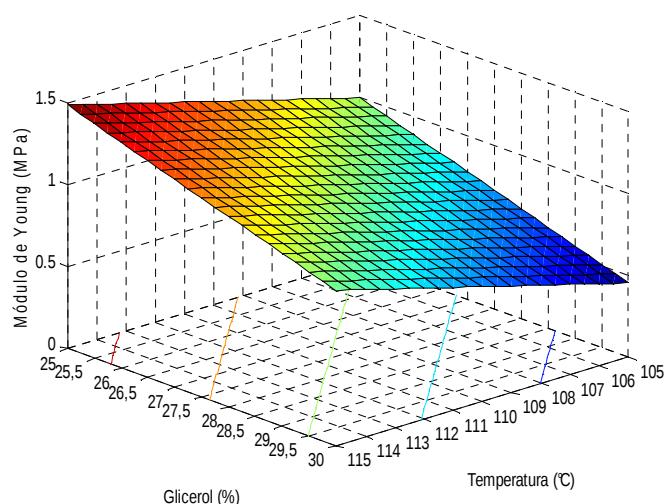


Figura 34. Superficie de respuesta para módulo de Young de películas de la variedad CUMBRE 3 modificado con 0,2% de capsaicina

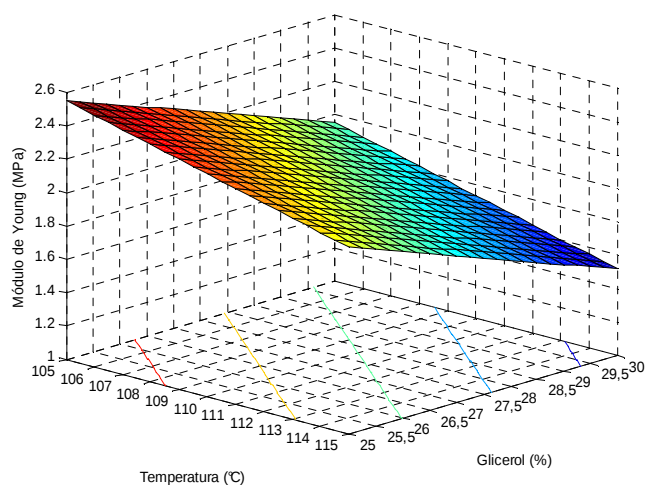
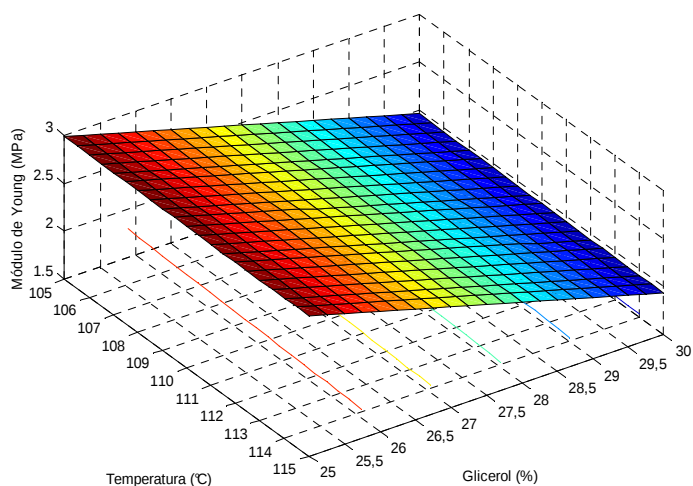


Figura 35. Superficie de respuesta para módulo de Young de películas de la variedad CM 7138-7 modificado con 0,2% de capsaicina



Cuadro 22. Coeficientes de regresión de los modelos de módulo de Young de películas de almidón

	CM 7138 – 7	CUMBRE 3	SM 707 - 17
β_0	0.9740	0.7108	1.1710
β_1	-0.0150	0.0089	-0.0706
β_2	0.4955	0.0796	0.1366
β_3	-0.8082	-0.1671	-0.4354
β_4	0.8127	0.0428	-0.0196
β_5	0.2617	-0.0096	0.0556
β_6	0.0400	0.0281	0.1491
β_7	-0.2715	0.0261	-0.0756
MODELO	$Y = 0.9740 - 0.0150 * X_1 + 0.4955 * X_2 - 0.8082 * X_3 + 0.8127 * X_1^2 + 0.2617 * X_1 * X_2 + 0.0400 * X_1 * X_3 - 0.2715 * X_2 * X_3$	$Y = 0.7108 + 0.0089 * X_1 + 0.0796 * X_2 - 0.1671 * X_3 + 0.0428 * X_3^2 - 0.0096 * X_1 * X_2 + 0.0281 * X_1 * X_3 + 0.0261 * X_1 * X_2 * X_3$	$Y = 1.1710 - 0.0706 * X_1 + 0.1366 * X_2 - 0.4354 * X_3 - 0.0196 * X_1^2 + 0.0556 * X_1 * X_2 + 0.1495 * X_1 * X_3 - 0.0756 * X_2 * X_3$

Cuadro 23. Resultados del análisis de varianza para la variable módulo de Young para películas de almidón de yuca de la variedad CM 7138-7

Origen de las variaciones	Suma de Cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	F calculado	F teórico (0.05)
Temperatura	0.009	1	0.009	0.029	4,149
Capsaicina	9.819	1	9.819	30.493	4,149
Glicerol	26.140	1	26.140	81.176	4,149
Temperatura x capsaicina	2.741	1	2.741	8.511	4,149
Temperatura x glicerol	0.064	1	0.064	0.199	4,149
Capsaicina x glicerol	2.948	1	2.948	9.156	4,149
Temperatura x capsaicina x glicerol	4.391	1	4.391	13.635	4,149
ERROR	10.305	32	0.322		
TOTAL	184.111	39			

Cuadro 24. Resultados del análisis de varianza para la variable módulo de Young para películas de almidón de yuca de la variedad CUMBRE 3

Origen de las variaciones	Suma de Cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	F calculado	F teórico (0.05)
Temperatura	0,147	1	0,147	5,441	4,149
Capsaicina	0,119	1	0,119	4,399	4,149
Glicerol	3,584	1	3,584	132,362	4,149
Temperatura x capsaicina	0,984	1	0,984	36,335	4,149
Temperatura x glicerol	0,084	1	0,084	3,088	4,149
Capsaicina x glicerol	0,019	1	0,019	0,701	4,149
Temperatura x capsaicina x glicerol	0,119	1	0,199	7,337	4,149
ERROR	0.866	32	0,027		
TOTAL	31,043	39			

Cuadro 25. Resultados del análisis de varianza para la variable módulo de Young para películas de almidón de yuca de la variedad SM 707-17

Origen de las variaciones	Suma de Cuadrados	Grados libertad	Cuadrados medios	Factor F calculado	Factor F teórico (0.05)
Temperatura	0,200	1	0,200	2,616	4,149
Capsaicina	0,748	1	0,748	9,794	4,149
Glicerol	7,583	1	7,583	99,241	4,149
Temperatura x capsaicina	0,124	1	0,124	1,627	4,149
Temperatura x glicerol	0,891	1	0,891	11,654	4,149
Capsaicina x glicerol	0,230	1	0,230	3,004	4,149
Temperatura x capsaicina x glicerol	0,158	1	0,158	2,070	4,149
ERROR	2,445	32	0,076		
TOTAL	65,409	39			

En el caso de la variedad SM 707-17 y CUMBRE 3 se observa cómo el perfil alto de temperatura en el proceso de extrusión, tiene influencia sobre el módulo de Young. Para las películas de la variedad CUMBRE 3, esto se puede entender ya que al aumentar la temperatura los enlaces de las cadena poliméricas se rompen, disminuyendo las fuerzas de atracción en los anillos de la molécula y destruyendo la estructura cristalina del almidón generando así una disminución en el esfuerzo y un aumento en la elongación y por ende disminuyendo el módulo de Young (Villada, 2005). Para las películas de la variedad SM 707-17, se notó un efecto contrario, al incrementar la temperatura se incrementó el módulo de Young.

La prueba de Tukey (ver Cuadro 26) para el módulo de Young de películas obtenidas de la variedad SM 707-17 presentó cuatro subconjuntos, donde los tratamientos 3 y 7 presentan diferencias significativas ($\alpha=0,05$), pero el tratamiento 3 no presenta diferencias significativas ($\alpha=0,05$) con los tratamientos 1 y 4 de la misma manera que el tratamiento 7 no presenta diferencia significativas ($\alpha=0,05$) con los tratamientos 5, 6 y 8, esto es ocasionado por glicerol debido a que al aumentar su porcentaje, las películas son más elásticas, pero más débiles (Javanmard y Golestan, 2008) causando así una disminución en el módulo de Young. Para la variedad CUMBRE 3 Tukey originó 5 subconjuntos, donde los tratamientos 2 y 3 presentan diferencia significativa ($\alpha=0,05$) entre ellos, así como también presentan diferencias significativas con los tratamientos 5 y 8, para esta variedad se presenta una gran influencia en el módulo de Young debido al contenido de glicerol como se explicó anteriormente. Para la variedad CM 7138 -7 Tukey arrojó 3 subconjuntos donde el experimento “temperatura x capsaicina” presenta diferencias significativas con los demás tratamientos (excepto con “capsaicina”), pero éstos tratamientos no presentan diferencias significativas ($\alpha=0,05$) entre ellos, observándose de nuevo la misma tendencia de las otras dos variedades de almidón de que a medida que aumenta el contenido de glicerol el módulo de Young se reduce.

Cuadro 26. Prueba de Tukey para el módulo de Young de películas obtenidas a partir de las tres variedades de almidón de yuca modificado

SM 707 - 17		CUMBRE 3		CM 7138 - 7	
Tratamiento	Media estimada	Tratamiento	Media estimada	Tratamiento	Media estimada
Capsaicina x glicerol	0,5799 ^a	Glicerol	0,3877 ^a	Glicerol	0.6600 ^a
Temperatura x glicerol	0,6149 ^{ab}	Temperatura x capsaicina x glicerol	0,4234 ^a	Temperatura x glicerol	0.8487 ^a
Glicerol	0,6951 ^{ab}	Temperatura x glicerol	0,5305 ^{ab}	Temperatura x capsaicina x glicerol	1.1576 ^a
Temperatura x capsaicina x glicerol	0,9742 ^{ab}	Capsaicina x glicerol	0,6260 ^{abc}	Temperatura	1.1799 ^a
Temperatura	1,1615 ^{bc}	Temperatura x capsaicina	0,8332 ^{bcd}	Capsaicina x glicerol	1.2470 ^a
Temperatura x capsaicina	1,5723 ^{cd}	Temperatura	1,1357 ^d	Capsaicina	2.8242 ^{bc}
Capsaicina	2,0264 ^d	Capsaicina	1,5006 ^e	Temperatura x capsaicina	3.8999 ^c

a, ab, abc, b, bc, bcd, c, cd, d y e.

son los subconjuntos arrojados por la prueba de Tukey

En este estudio se buscó que las películas tuvieran alto esfuerzo pero sin tener una fuerte reducción en la elongación, el tratamiento que presentó esta característica para la variedad CM 7138 – 7 fue el 4, para CUMBRE 3 el 3 y para SM 707 - 17 el 1. Es importante resaltar que la variedad CM7138 – 7 fue la que presentó el esfuerzo más sobresaliente de 1,434 MPa en comparación con las otras dos variedades. Con relación a la elongación la variedad CM 7138 – 7 en el tratamiento 4 no obtuvo la elongación más alta (159,921%) con relación a las variedades CUMBRE 3 (179,193%) y SM 707 – 17 (205,285%), pero según lo reportado por Ruiz (2006), en películas modificadas (acetilación) se han logrado tener un porcentaje de elongación del 81% y se puede observar la variedad CM 7138 – 7 presenta una elongación no menor a este valor.

Para poder estimar si hay una mejora en la tensión a la fractura después del proceso de modificación, se determinó comparar la variedad CM7138 – 7 (presentó mayor esfuerzo) con el almidón nativo de esta variedad a las mismas condiciones de tratamiento 4 debido a que en este tratamiento se obtuvo el mayor esfuerzo. El tratamiento 4 para el almidón hidroxipropilado reportó un esfuerzo de 1.434 y para el almidón nativo de 1.186, con relación a la elongación no se observó una gran variación entre los datos ya que el almidón nativo reportó un valor de 160.703% y el almidón modificado de 159.921%. Este aumento de la tensión a la fractura para almidones modificados, en relación con los nativos, se debe a la eterificación del almidón, ya que el uso de almidones sustituidos, permite mejorar la estabilidad estructural de los materiales termoplásticos (López *et al.*, 2010) por la introducción de grupos bloqueadores monofuncionales sustituyentes en la molécula del almidón, tales como el hidroxipropil (Flores *et al.*, 2004). Además este procedimiento incrementa las características termoplásticas de los almidones, como la estabilidad térmica y la cristalinidad, por lo tanto mejora la resistencia de las películas obtenidas a partir de ellos (Vilpous y Averous, 2002), esta afirmación concuerda con lo planteado por Zamudio (2009) quien afirma que la modificación de almidones nativos aumenta el esfuerzo de tensión de la película, por la introducción de grupos funcionales a la molécula de glucosa disminuye el carácter hidrofílico del almidón y aumenta el carácter hidrofóbico; así, los grupos hidrofóbicos en los almidones modificados producen una interacción con el agente plastificante incrementando las propiedades mecánicas (Hoover *et al.*, 1988; Kim & Eliasson, 1993).

Al relacionar los resultados de las propiedades mecánicas con respecto a la relación amilosa/amilopectina de cada uno de los almidones, se encontró que las películas de la variedad CM 7138-7 modificado, obtuvieron propiedades superiores respecto a las películas obtenidas a partir de las otras dos variedades modificadas. Cabe anotar que el contenido de amilosa del almidón de esta variedad fue superior en comparación con las otras dos variedades estudiadas. Esto se atribuye a que cuando los gránulos de almidón se calientan en presencia de agua y un plastificante, éstos comienzan a hincharse, se rompen y colapsan liberando amilosa y amilopectina. Las cadenas ramificadas de la amilopectina en solución, presentan una pequeña tendencia a interactuar y, por consecuencia, los geles de amilopectina son débiles, cohesivos y flexibles. Las cadenas lineales de la amilosa en solución presentan una alta tendencia a interactuar mediante puentes de hidrógeno y, en consecuencia, los geles y películas de amilosa son más fuertes que los de amilopectina (Mali *et al.*, 2006).

Las propiedades mecánicas de las películas pueden relacionarse con las propiedades térmicas de los almidones. Era de esperarse que la variedad más elástica fuera Cumbre

3, por presentar una Tg menor con respecto a las demás, logrando además un esfuerzo máximo de 1,054 MPa y elongación en el punto de rotura de 208,279%, por su parte la variedad CM 7138-7 presentó una Tg mayor, alcanzando un esfuerzo de 1,434 MPa y a su vez un porcentaje de deformación menor (194,998%). Por otro lado la variedad SM 707-17 presentó una temperatura de transición vítrea intermedia entre las dos variedades logrando un esfuerzo intermedio (1,120 MPa), y así mismo un valor de porcentaje de elongación (205,285%)

Por lo anterior se determinó optimizar el proceso con la variedad CM 7138 – 7 que presentó los resultados sobresalientes en propiedades mecánicas.

3.2.1.4 Optimización del proceso de mediante superficie de respuesta. Para poder optimizar el proceso de extrusión fue necesario correr unos puntos adicionales para la variedad CM 7138 - 7, cuyas condiciones de operación se establecieron teniendo en cuenta la tendencia de los resultados obtenidos en las superficie de respuesta anteriores. Las nuevas condiciones de operación se establecieron con base en el valor alto de esfuerzo obtenido en el experimento 4 y en el alto valor de elongación obtenido en el experimento 2. De acuerdo a esto y buscando un aumento en las propiedades de tracción pero sin sacrificar el porcentaje a la deformación se determinaron los puntos adicionales presentados en el Cuadro 27.

Cuadro 27. Condiciones de los puntos adicionales efectuados para películas de la variedad CM 7138 – 7 modificada

Punto adicional	Condición del factor			Notación factor		
	A	B	C	A	B	C
1	110/120/120/110	0.25%	20%	1	2	-3
2	110/120/120/110	0.2%	22.5%	1	1	-2

En el primer punto adicional se aumentó el contenido de capsaicina y se redujo el contenido de glicerol y en el segundo punto solo se redujo el contenido de glicerol; para los 2 puntos adicionales se mantuvo el perfil de temperatura en el nivel alto ya que este fue el que siempre presentó los mejores resultados para las propiedades mecánicas. El promedio de los resultados obtenidos en la corrida de los puntos adicionales se presenta en el Cuadro 28.

Cuadro 28. Resultados de las propiedades mecánicas de películas de la variedad CM 7138 – 7 obtenidas por el desarrollo de puntos adicionales

Tratamiento	Esfuerzo (MPa)	Desviación Estándar	Elongación (%)	Desviación Estándar	Módulo de Young (Mpa)	Desviación Estándar
	Promedio		Promedio		Promedio	
1	1.841	0,6245	146.578	32,5088	9.495	5,3996

2	2.393	0.377	148.256	23.301	11.341	5,0887
---	-------	-------	---------	--------	--------	--------

Las Figuras 36, 37 y 38 y el Anexo O muestran los resultados del análisis realizado por superficie de respuesta para la optimización de proceso para la variedad CM7138 - 7. Para obtener las mejores correlaciones de las variables con respecto a las variables de respuesta (esfuerzo, elongación y módulo de Young) se aplicó el modelo de segundo orden $y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_1^2 + \beta_5 x_2^2 + \beta_6 x_3^2 + \beta_7 x_1 x_2 + \beta_8 x_1 x_3 + \beta_9 x_2 x_3$ (ver Anexo P). En el Cuadro 29, se presentan los coeficientes de regresión de este modelo para cada una de las variables. La correlación del modelo de segundo orden (R^2) presentó un valor para esfuerzo de 0.9979, elongación de 0.7494 y para módulo de Young de 0.993 (ver Anexo Q).

Figura 36. Superficie de respuesta del proceso de optimización para esfuerzo de películas de la variedad CM 7138 – 7 con perfil de temperatura de 115 °C

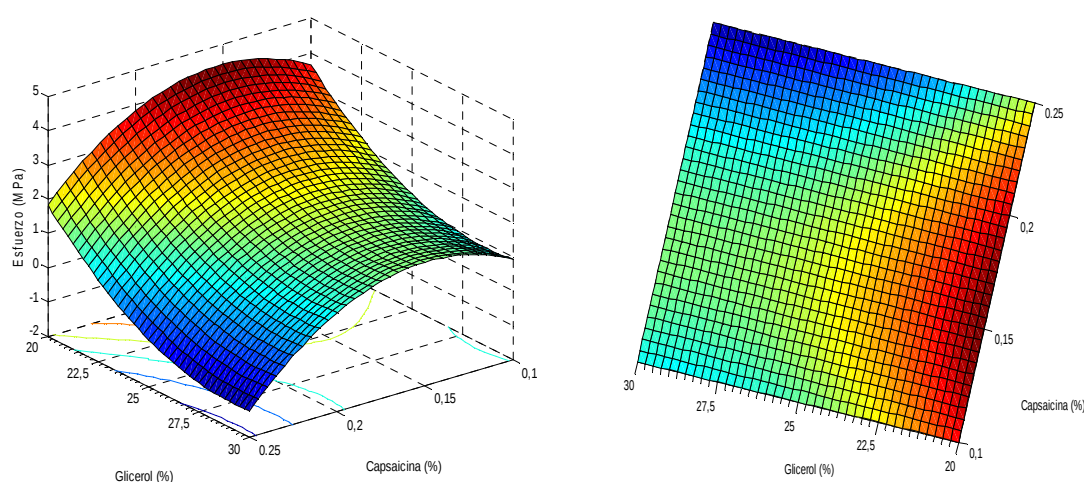


Figura 37. Superficie de respuesta del proceso de optimización para elongación de películas de la variedad CM 7138 – 7 con perfil de temperatura de 115 °C

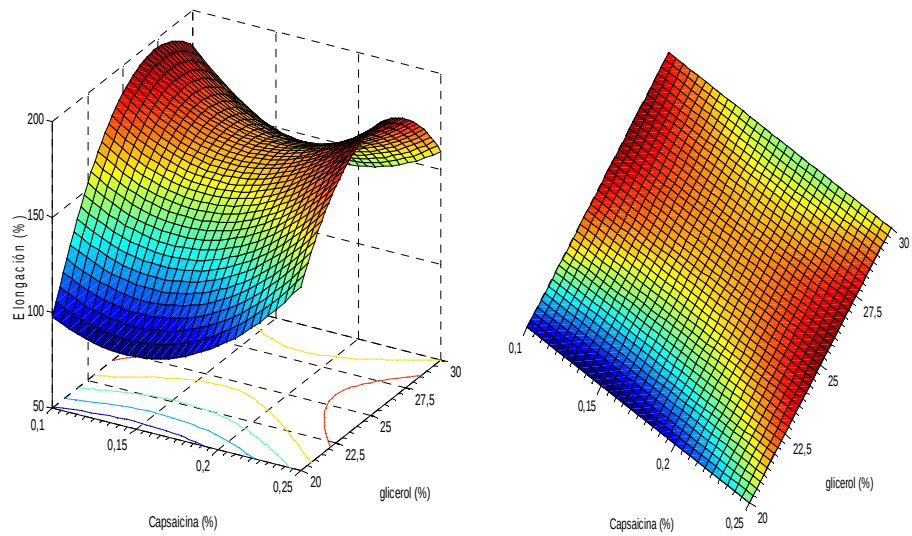
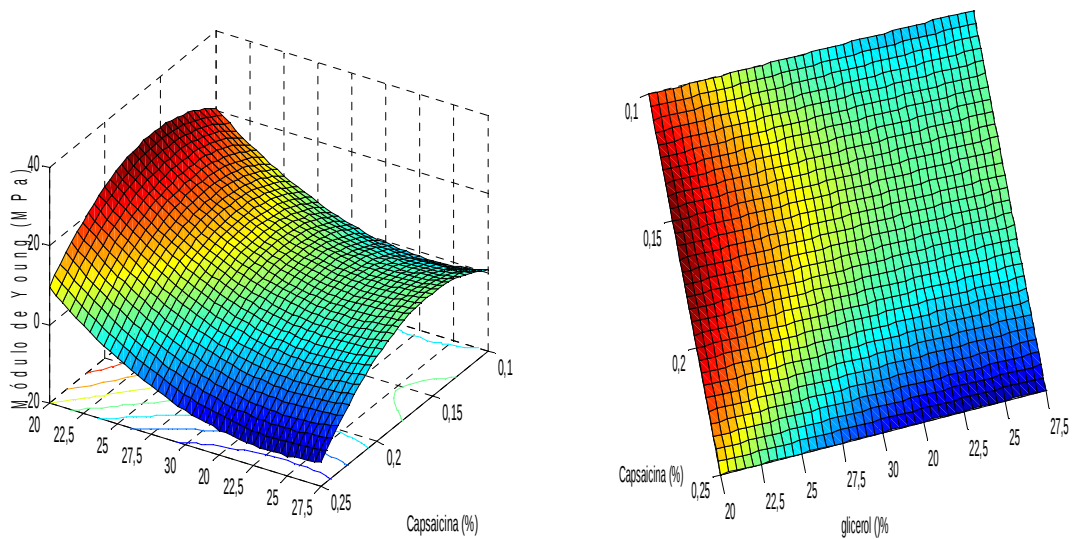


Figura 38. Superficie de respuesta del proceso de optimización para módulo de Young de películas de la variedad CM 7138 – 7 con perfil de temperatura de 115 °C



Cuadro 29. Coeficientes de regresión de los modelos de esfuerzo de películas de la variedad CM 7138 – 7

	Esfuerzo	Elongación	Módulo de Young
β_0	0.6175	153.6730	0.9740
β_1	0.0749	9.8926	- 0.0150

β_2	-0.0371	-10.5639	0.4955
β_3	-0.2811	-13.0229	-0.8083
β_4	0.9210	4.4248	3.7946
β_5	-0.6910	12.9441	-5.2259
β_6	0.2324	-11.5903	2.2441
β_7	0.0394	-3.8579	0.2617
β_8	0.0409	4.9076	0.0400
β_9	-0.0291	-5.9369	-0.2715
MODELO	$Y = 0.6175 + 0.0749 * x_1 - 0.0371 * x_2 - 0.2811 * x_3 + 0.9210 * x_1^2 - 0.6910 * x_2^2 + 0.2324 * x_3^2 + 0.0394 * x_1 * x_2 + 0.0409 * x_1 * x_3 - 0.0291 * x_2 * x_3$		

Al aplicar los puntos adicionales para el modelo de segundo orden se produjo un incremento en el esfuerzo hasta 2,393, una elongación de 148,256 y un módulo de Young de 11,3407 (ver Cuadro 28). Los resultados obtenidos por medio de superficies de respuesta corroboran que el contenido de glicerol es un parámetro importante en este proceso dado que afecta todas las propiedades mecánicas, indicando que un contenido de glicerol de 22.5% y 0.2% de capsaicina son las condiciones más apropiadas para mejorar el esfuerzo sin que la elongación sufra una reducción desfavorable. Este comportamiento es debido a que la cantidad de plastificante reduce las fuerzas intermoleculares, debidas a los puentes de hidrógeno haciendo el material más flexible y menos resistente (García Tejada, 2009) y con su reducción logró mejorarse el esfuerzo.

Se puede concluir según los resultados obtenidos por la metodología de superficie de respuesta que los mejores resultados para propiedades mecánicas se obtienen cuando el contenido de glicerol y capsaicina se encuentra entre 20 – 25% y 0.1 – 0.2% respectivamente.

3.2.2 Morfología por microscopía óptica de alta resolución (MOAR). Para realizar el análisis de microscopía óptica de alta resolución (MOAR) en las películas elaborados según del diseño experimental de pruebas mecánicas (ver Cuadro 1), se realizó un patrón de comparación a partir de películas producidas de la variedad CM 7138 – 7 hidroxipropilada; estas películas se elaboraron según los tratamientos presentados en el Cuadro 30 y se tomaron microfotografías a un aumento de 4X y 10X.

Cuadro 30. Tratamiento de películas hidroxipropiladas usadas para MOAR

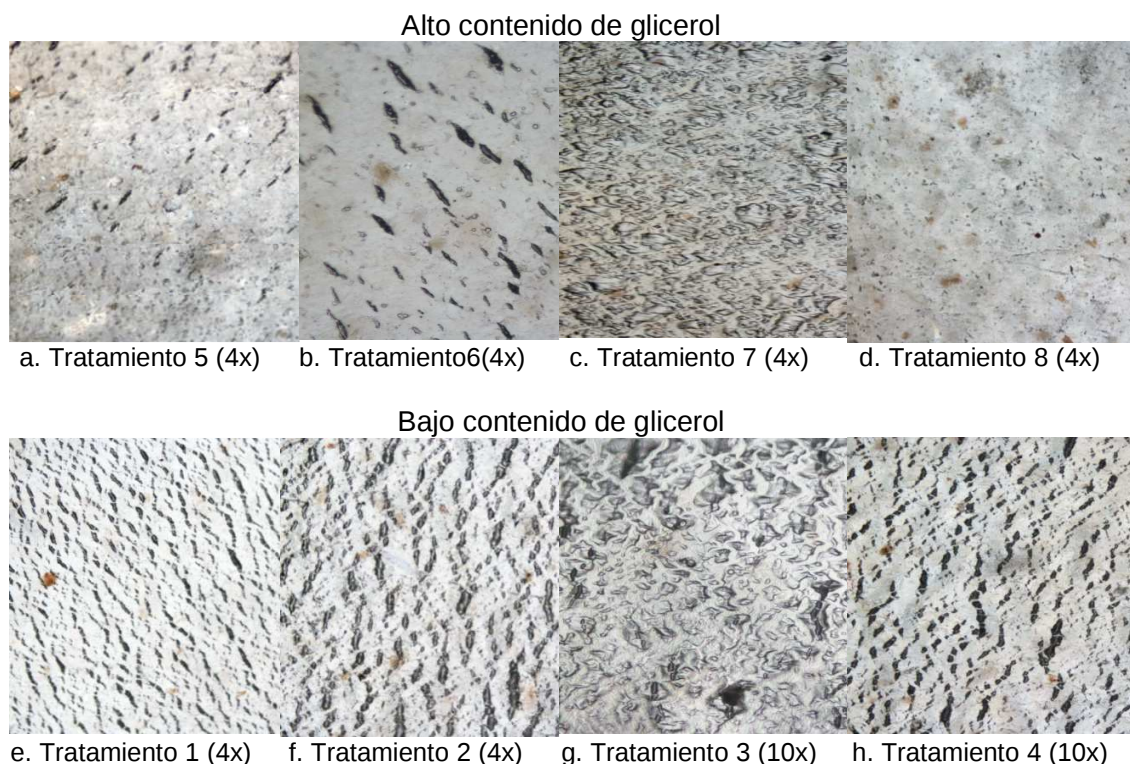
Etiqueta	Temperatura	Contenido de glicerol (%)
Tratamiento 1	110/120/120/110	25
Tratamiento 2	110/120/120/110	30

Las Figuras 39, 40 y 41 son las microfotografías tomadas para las películas del diseño experimental y la Figura 42 corresponde a las películas elaboradas como patrón de comparación. En todas las imágenes nombradas anteriormente se observan cambios en las superficies, debido al tratamiento termomecánico, aplicado durante la extrusión

(Acosta, 2006). En todas las películas existen superficies rugosas con poros y fracturas características en las películas elaboradas por extrusión (García, 2009), debido a la pérdida de semi-cristalinidad del almidón, explicada por la fragmentación de las cadenas de amilosa y amilopectina (Acosta, 2006), ya que estas cadenas poliméricas se encuentran presentes de manera organizada, repetida y en contacto íntimo, formando estructuras cristalinas que se pierden por la aplicación de intensas fuerzas cortantes y calor (Villada, 2005).

En la evaluación de las películas a través de MOAR, no se observa ninguna fase de separación entre los componentes, aunque la microscopía demostró una falta de homogeneidad cuando se adiciona el plastificante indicando que este aditivo hidrofílico afecta la microestructura de película de almidón de yuca (Veiga *et al.*, 2008). Otros estudios plantean 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, debido a la rápida recristalización de los polímeros (Yuryev *et al.*, 1995).

Figura 39. Fotomicrografías tomadas a las películas de la variedad CUMBRE 3 modificada

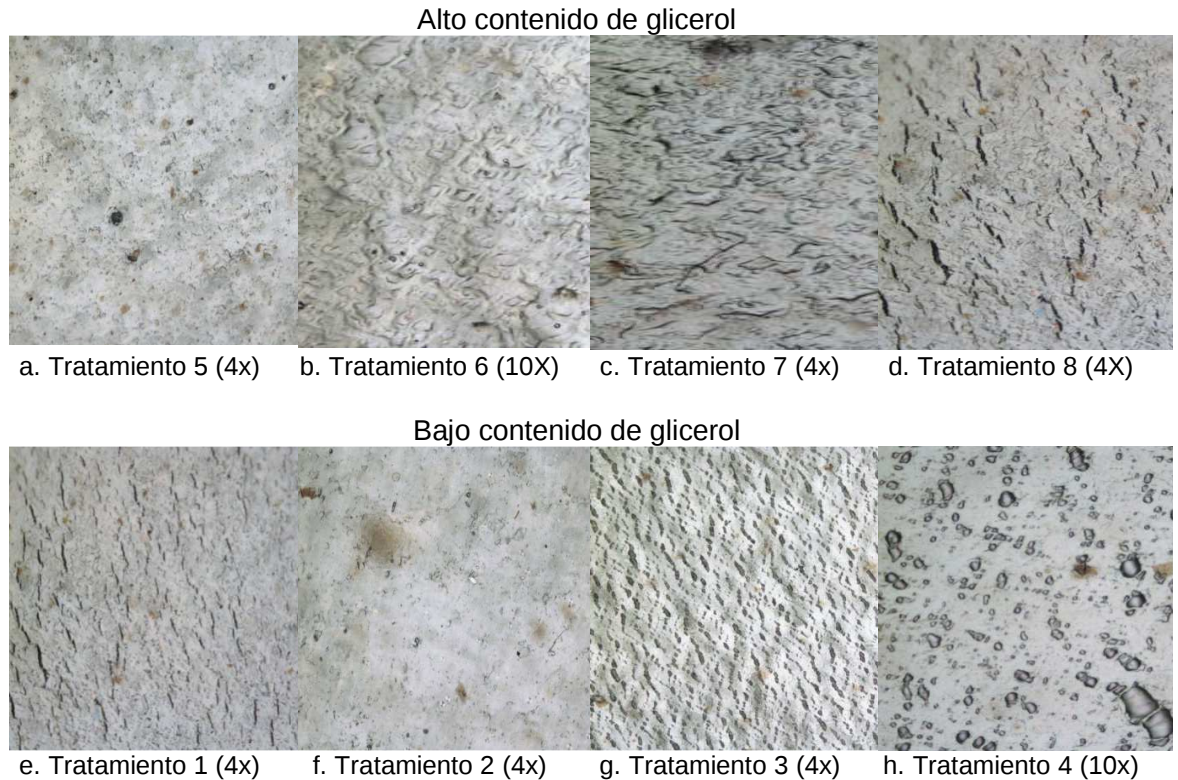


Las películas de almidones modificados con y sin capsaicina, presentaron una matriz típica de una superficie con regiones plastificadas. La presencia de regiones lisas está relacionada con el tamaño y la forma del gránulo de almidón y la concentración del glicerol en las mezclas. Estudios han reportado que altos contenidos de glicerol en las

películas generan un número mayor de zonas lisas (Villada, 2005). Se aprecia en las fotomicrografías para la variedad CUMBRE 3 (Figuras 39 a, b, c y d), CM 7138 – 7 (Figuras 40 a, b, c y d), SM 707 – 17 (Figuras 41 a, b, c y d) y en el patrón de comparación (Figura 42 a) que el contenido alto de glicerol, aunque generó zonas lisas, se presentaron interrupciones en la superficie de las películas. Las zonas lisas pueden explicarse porque posiblemente las temperaturas aplicadas en el proceso de extrusión lograron la disrupción y pérdida de cristalinidad de los gránulos de almidón y mayor ingreso del plastificante en la estructura. Las interrupciones en la superficie podrían explicarse a la disminución repentina de la presión a la salida del extrusor, lo cual pudo haber causado ebullición del glicerol y el agua presentes, causando grietas en las películas. Las películas obtenidas de los tratamientos 2, 4, 6 y 8 en los cuales la temperatura de proceso fue más alta, presentaron mayor cantidad de zonas lisas en su superficie, lo cual indica que la temperatura aplicada permitió mayor disrupción de los gránulos. De acuerdo con otros estudios, con un contenido de plastificante menor debería observarse una disminución de zonas lisas en las superficies (Acosta *et al.*, 2006). Para la variedad CUMBRE 3 (Figuras 39 e, f, g y h), CM 7138 – 7 (Figuras 40 e, f, g y h), SM 707 – 17 (Figuras 41 e, f, g y h) y almidón modificado (Figura 49 b) se observaron superficies heterogéneas, las cuales podrían atribuirse a que la temperatura de proceso no fue suficiente para lograr disminuir la cristalinidad del almidón. De acuerdo con lo anterior todas las microfotografías que muestran una superficie lisa indican también que los gránulos de almidón se gelatinizaron (Teixeira *et al.*, 2007) por efecto de las condiciones del proceso de extrusión como la velocidad del tornillo y el perfil de temperatura, los cuales permitieron la depolimerización del gránulo de almidón logrando así una mayor penetración de las moléculas del plastificante al interior de los gránulos (Acosta *et al.*, 2006).

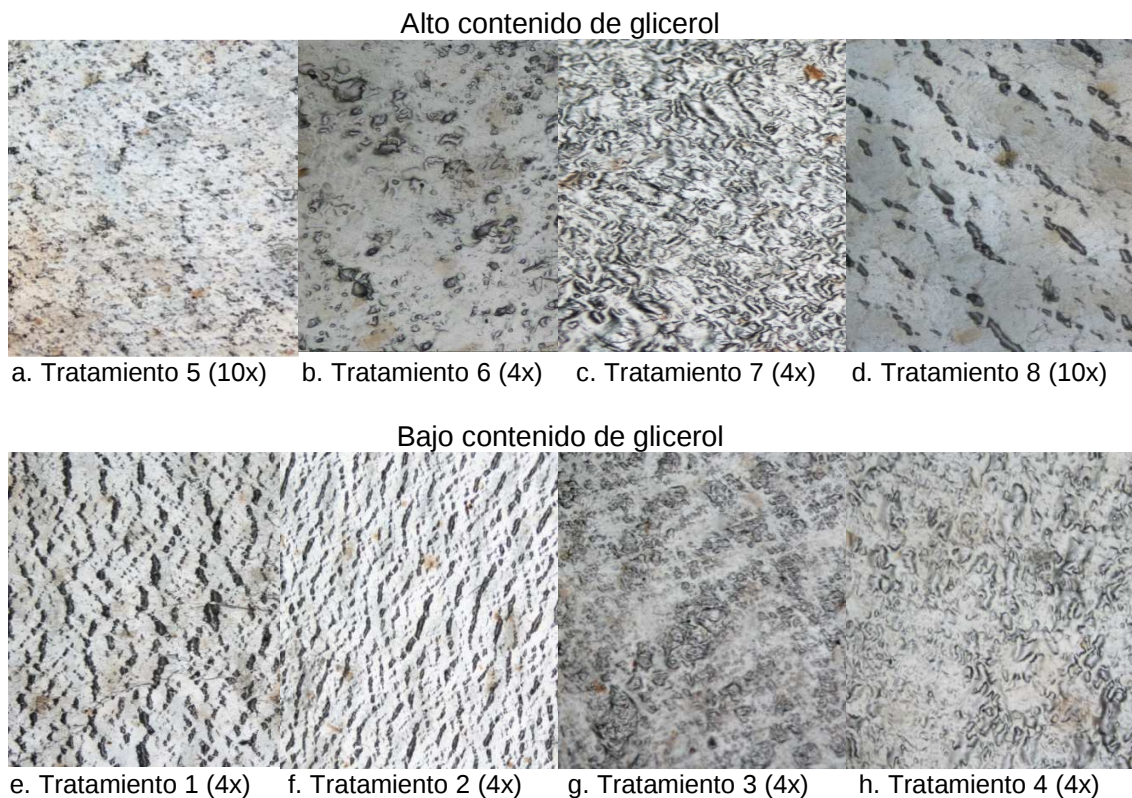
En las películas de almidones modificados de yuca con adición de capsaicina y sin adicción capsaicina (patrón), la estructura granular se fragmentó casi por completo esto se debe principalmente a la poca solubilidad de las moléculas del almidón modificado de yuca en los plastificantes (glicerina y agua) debido a las deformaciones sufridas por los gránulos después de la hidroxipropilación, ya que se incluyen grupos hidroxipropílicos dentro de los gránulos de almidón creando ciertas fuerzas de repulsión que generan el aumento de los espacios inter e intramoleculares, debilitando la estructura granular (Kaur *et al.*, 2004); además en el proceso de plastificación las regiones amorfas de los gránulos comienzan a absorber agua hinchándose considerablemente y cuando es alcanzada la movilidad térmica, las moléculas y la disolución debida al hinchamiento generan una disminución de la cristalinidad (Talja, 2007).

Figura 40. Fotomicrografías tomadas a las películas de la variedad CM 7138 – 7 modificada



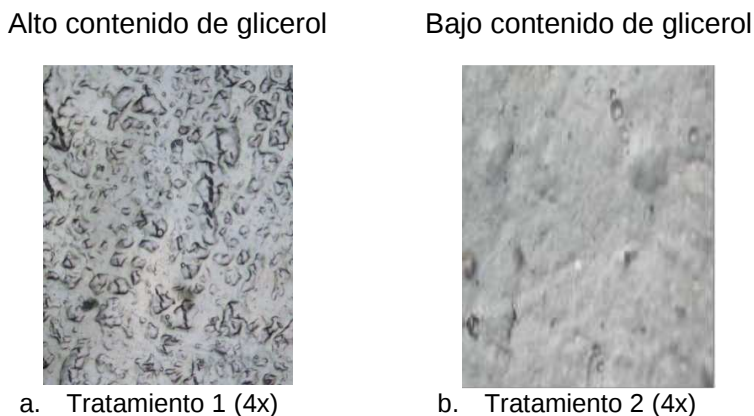
Al comparar las fotomicrografías de las películas con los resultados obtenidos en la prueba de calorimetría diferencial de barrido (DSC), se puede observar que las variedades que presentan menores valores de entalpía de fusión (ΔH_f) son CUMBRE 3 y CM 7138-17 con relación a la variedad SM 707 – 17. La ΔH_f se puede interpretar como el equivalente a la cantidad de cristales en un polímeros (Liu *et al.*, 2009), y como puede observarse en las Figuras 39 y 40 las superficies son menos rugosas que las de la Figura 41, por lo anterior se podría decir que la variedad SM 707 -17 tuvo una menor pérdida de cristales después del proceso de extrusión.

Figura 41. Fotomicrografías tomadas a las películas de la variedad SM 707 -17 modificada



Las fotomicrografías muestran una diferencia morfológica entre las películas con capsaicina y sin capsaicina, es notable en las películas con la oleorresina presentan una coloración naranja lo cual se puede atribuir al extracto alcohólico, presente en la capsaicina que se caracteriza por tener un color rojo, sin embargo se puede observar que la capsaicina no está dispersa en la película de forma homogénea ya que por su naturaleza es insoluble en agua y soluble en aceite (Alpizar *et al.*, 21 2008), debido a su larga cadena hidrocarbonada le permite desplazarse por membranas celulares ricas en lípidos (Silva, 2008).

Figura 42. Fotomicrografías tomadas a las películas patrón de comparación



3.2.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) de películas activas. La espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) se aplicó al tratamiento sobresaliente obtenido en pruebas mecánicas con relación al esfuerzo de cada uno de los TPS de variedades de almidón SM 707 – 17, CUMBRE 3 y CM 7138 – 7 (Cuadro 31).

Cuadro 31. Tratamientos del diseño experimental factorial con propiedades mecánicas sobresalientes de para cada una de las variedades de almidón de yuca modificado

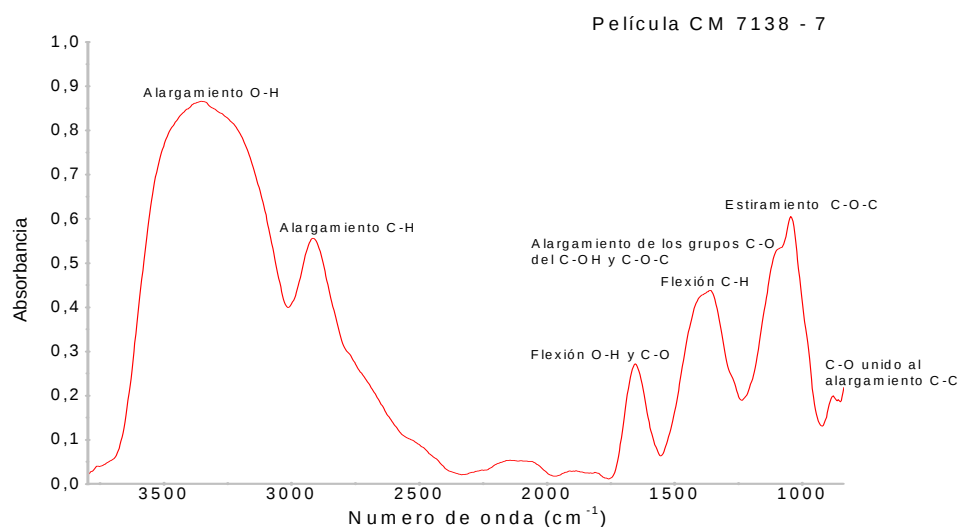
VARIETADES	TRATAMIENTOS
CM 7138 - 7	4
SM 707 - 17	1
CUMBRE 3	3

Esta técnica se utilizó como un indicador cualitativo para identificar los cambios fisicoquímicos que presentó el almidón después del proceso de modificación y extrusión. A continuación se hará la comparación almidones nativos, modificados y películas de almidones modificados. La Figura 43 presenta el espectro obtenido para la película de la variedad CM 7138 – 7 (tratamiento 4), los espectros de las otras películas se presentan en el Anexo C. El Cuadro 32 presenta los valores de absorbancia obtenidos para las películas de los tratamientos mencionados anteriormente.

Los espectros infrarrojos de las películas obtenidas a partir de almidones modificados de las variedades de yuca mostraron una similitud entre sus bandas. Se presentó un intervalo de absorción de una banda ancha y fuerte entre 3289 cm^{-1} y 3300 cm^{-1} (ver Cuadro 32) el cual corresponde a un alargamiento del grupo hidroxilo (OH). Con relación a la banda relacionada a los grupos hidroxilo en el almidón nativo y modificado de la

variedad SM 707 – 17 (ver Anexo C), se pudo observar que su intensidad en las películas fue menor, lo cual implica un decrecimiento en el número de enlaces de hidrógeno en la fase cristalina debido al proceso de gelatinización del almidón (Zu-Qiang *et al.*, 2007). Caso contrario sucede para las otras dos variedades donde la banda aumenta su intensidad en los termoplásticos, lo cual puede ser ocasionado por la formación de puentes de hidrógeno más estables con los plastificantes (Xiaofei y Jiugao, 2004).

Figura 43. Espectro FTIR del película de la variedad CM 7138 – 7 modificada



Cuadro 32. Resultados obtenidos en el análisis Infrarrojo con Transformada de Fourier para las películas de las tres variedades de almidones modificados

Absorbancias a números de ondas (cm ⁻¹)			ASIGNACIÓN
SM 707 -17	CUMBRE 3	CM 7138 -7	
3300	3295	3289	Alargamiento O-H
2934	2930	2925	Alargamiento C-H
1648	1654	1650	Flexión O-H y C-O
1348	1350	1350	Flexión C-H
1107	1107	1107	Alargamiento de los grupos C-O del C-OH y C-O-C
1050	1050	1050	Estiramiento C-O-C
922	922	922	C-O unido al alargamiento C-C

En la región espectral de 1650-900 cm⁻¹ presenta la mayoría de los desplazamientos en los espectros de las películas en comparación con los espectros de los almidones nativos y modificados; esto es debido al plastificante y al agua adicionados que actúan como compuestos generadores de grupos hidroxílicos (Xu *et al.*, 2005), causando en esta

región las absorbancias más importantes de los enlaces O-H y C-O de grupos hidroxil y carbonilo (Villada, 2005), indicando que el polímero es higroscópico (Ruiz, 2006). Los desplazamientos de las bandas a 1050 cm^{-1} (Salleh *et al.*, 2009) y 922 cm^{-1} (Villada, 2005) en los termoplásticos, también se asignan a los enlaces O-H de flexiones de agua y C-O.

La banda a que correspondió a 1149 cm^{-1} para SM 707 - 17, 1126 cm^{-1} para CUMBRE 3 y 1133 cm^{-1} para CM 7138 -7 en las variedades de almidón nativas, para las películas de los almidones modificados se desplazó a 1107 cm^{-1} para las tres variedades de yuca (Mano *et al.*, 2004); estas absorbancias obedecen a el alargamiento de los grupos C-O del C-OH y C-O-C (Villada, 2005), así como también a la formación de puentes de hidrógeno estables entre el almidón y el plastificante (Mano *et al.*, 2004).

La banda a 1050 cm^{-1} determina la presencia de estructuras cristalinas en los espectros de las películas. Contrario a los espectros obtenidos para los almidones modificados en polvo, se observó para las películas de las tres variedades de almidón de yuca que la banda de estructuras cristalinas se redujo. Esto puede explicarse a que en la primera etapa del proceso de extrusión las regiones de los gránulos de almidón comienzan a absorber agua y se hinchan considerablemente y cuando estas alcanzan una movilidad térmica, las moléculas y la disolución debida al hinchamiento generan una disminución de la cristalinidad, hasta que la estructura granular se fragmenta casi por completo (Talja, 2007).

Otro conjunto de grupos funcionales como (N-H) (O-H) y (C-O-C) presentes en la oleorresina de la capsaicina no se detectaron, debido a que se manifiestan en regiones espectrales (3330 , 2914 y 1015 cm^{-1}) que se encuentran saturadas por la fuerza de absorción de otros componentes estructurales del almidón (Crespo, 2010), lo cual hace poco probable que una característica de absorción se pueda encontrar. Además, el contenido de capsaicina en la oleorresina fue solo del 0,2% y ésta a su vez se incluyó en las películas en un máximo de 0,25%.

Entre los cambios fisicoquímicos que presentaron los almidones después del proceso de extrusión se encuentra que el plastificante y al agua adicionados actuaron como compuestos generadores de grupos hidroxílicos haciendo que el polímero adquiriera higroscopía, pero también se dio la formación de puentes de hidrógeno estables con el plastificante.

3.2.4 Cambios en las películas debidos al envejecimiento. A continuación se presentan los resultados obtenidos del estudio de envejecimiento de las películas elaboradas a partir de cada una de las tres variedades de almidón modificado estudiadas.

3.2.4.1 Calorimetría de barrido diferencial (DSC) de películas activas. Luego de obtenidas las condiciones del proceso de optimización de la obtención de películas, se obtuvieron nuevamente a partir de almidón modificado a partir de las tres variedades objeto de estudio aplicando tales condiciones. Para esto se obtuvieron películas a partir de la mezcla de cada variedad con 25% de glicerol y 0.2% de capsaicina con temperaturas en el extrusor de $100\text{ }^{\circ}\text{C}/110\text{ }^{\circ}\text{C}/110\text{ }^{\circ}\text{C}/90\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el dado y 40 rpm de velocidad de tornillo. Posteriormente fueron sometidos a extrusión soplado con un nuevo perfil de temperatura de $110\text{ }^{\circ}\text{C}/120\text{ }^{\circ}\text{C}/110\text{ }^{\circ}\text{C}/110\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el dado y 80 rpm de velocidad

de tornillo. Las películas resultantes fueron mantenidas a condiciones constantes en una cámara ambiental a 25 °C y 50% de humedad relativa. Se hicieron evaluaciones de las propiedades térmicas luego de 1, 8 y 21 días de obtenidas las películas, con el fin de identificar cambios en los éstas debidas al envejecimiento propio de cada variedad.

Los resultados de las propiedades térmicas para las películas evaluadas en los días 1, 8 y 21 se presentan en el Cuadro 33. El Anexo R presenta los termogramas de los días 1, 8 y 21 de las películas estudiadas.

Cuadro 33. Propiedades térmicas de las películas obtenidas a partir de tres variedades de almidón de yuca modificado luego de 1, 8 y 21 días de obtenidas

Película	Día	Tg (°C)	Tm ₁ (°C)	ΔH ₁ (J/g)	Tm ₂ (°C)	ΔH ₂ (J/g)
CM 7138-7	1	69,06	156,63	5,235	176,73	157,4
	8	79,01	152,14	5,581	188,67	157,6
	21	67,53	156,92	7,456	189,26	142,3
SM 707-17	1	77,52	-	-	160,37	198,9
	8	76,28	154,10	6,436	190,39	146
	21	66,64	156,13	7,667	182,26	158,1
CUMBRE 3	1	77,42	158,09	6,508	203,4	110,3
	8	78,13	155,48	7,131	182,92	148,5
	21	61,54	-	-	178,15	248,9

En términos generales, se presentó una transición vítrea y dos picos endotérmicos correspondientes a temperaturas de fusión (Tm). La primer Tm se asoció a la fusión de gránulos de almidón o partes de éstos que no lograron gelatinizar completamente en el proceso de extrusión como remanentes de amilosa cristalina o también podría asociarse a la formación de complejos amilosa-lípido (Liu *et al.*, 2009). El segundo pico se asoció con la fusión del sistema glicerol-almidón.

Se pudo observar una interacción esperada entre el almidón y el glicerol, debido a que no se encontró ningún pico endotérmico entre las temperaturas de 17-18 °C correspondientes a la temperatura de fusión del glicerol, demostrando compatibilidad entre dichos componentes (Meré, 2009).

3.2.4.1.1 Temperatura de transición vítrea (Tg). Las películas presentaron una menor Tg respecto a los almidones granulares debido a la presencia de glicerol; este comportamiento se debe a su efecto plastificante. Los plastificantes se definen como sustancias de bajo peso molecular que se emplean para aumentar la flexibilidad en las películas, lo cual se debe a que el glicerol interfiere en las cadenas de los polímeros facilitando su deslizamiento lo cual repercute en la flexibilidad lo que también puede llevar a una disminución de la resistencia mecánica y una eventual disminución de la Tg (Zamudio, 2009). La Tg de un material disminuye casi linealmente con un crecimiento en el contenido de glicerol (Janssen y Moscicki, 2009; Mitrus, 2004). Adicionalmente se debe considerar que el glicerol es una molécula hidrofílica, por lo cual cuando éste se emplea incrementa el contenido de moléculas de agua que pueden ser absorbidas por el material.

El agua genera un efecto plastificante debido a que su bajo peso molecular facilita el movimiento de las regiones amorfas y parcialmente cristalinas de los polímeros causando un incremento en el volumen libre disminuyendo así a la Tg (Mali *et al.*, 2006). Por otro lado investigaciones han establecido la relación de la Tg con las propiedades mecánicas, al plantear que cuando esta disminuye, la movilidad de las cadenas poliméricas del almidón aumenta debido al incremento del plastificante en la mezcla afectando el comportamiento de las propiedades mecánicas (esfuerzo disminuye y elongación aumenta) (Villada, 2005).

En cuanto a la Tg de todas las películas durante los 21 días, ésta varió entre 61,54 °C y 79,01. Los valores de Tg obtenidos para estas películas fueron superiores a los de otras películas con contenidos de plastificante similares reportadas en otros estudios (Villada, 2005). Es posible que tales valores de Tg en el sistema almidón-glicerol-agua estudiado se debieran a la separación de la mezcla en dos fases, una rica en glicerol y otra rica en almidón (Forssell *et al.*, 1999). El comportamiento de ésta temperatura fue irregular, pues en el caso de los TPS de las variedades CM 7138-7 y CUMBRE 3, la Tg aumentó en el día 8 y disminuyó en el día 21, sin embargo, en todos los casos la Tg a los 21 días siempre fue menor que la del día 1. Dicho comportamiento podría atribuirse a una reorganización de las moléculas del plastificante y también de las dobles hélices de las cadenas laterales de la amilopectina (Dufresne, 2007). La tendencia a la disminución de éste parámetro térmico con el aumento en el tiempo de almacenamiento se debió posiblemente a que las películas se almacenaron a una temperatura inferior (25 °C) a la de su Tg (en un estado vítreo), por ende cuando incrementó el tiempo de almacenamiento alcanzaron el equilibrio termodinámico y por tanto la Tg disminuyó (Zamudio, 2009). La Tg es importante al almacenar la película o el producto recubierto a una cierta temperatura, ya que si la temperatura de almacenamiento es menor a la Tg de la película se obtendría una película rígida y si es mayor, una película flexible (Zamudio-Flores *et al.*, 2007).

Cabe anotar que la película obtenida a partir de la variedad SM707-17 fue la película que presentó menor expansión en el proceso de soplado y a su vez su Tg en el día 1 fue mayor que la de las otras películas, indicando que este material tuvo mayor rigidez, explicando así su menor expansión. Así mismo, de acuerdo con el Cuadro 1, ésta variedad fue la que presentó menor contenido de amilosa y por ende, mayor contenido de amilopectina, la cual es el componente dominante para la cristalización en la mayoría de los almidones. Propiedades como la resistencia mecánica y la flexibilidad dependen de la resistencia y carácter de la región cristalina, la cual depende de la relación de amilosa y amilopectina (Ruiz, 2006). De la misma manera, en el Cuadro 2 pudo verse el porcentaje de cristalinidad de las tres variedades estudiadas, en el cual se notó que la variedad SM 707-17 tiene mayor porcentaje de éste que la variedad CM 7138-7. Al tener mayor cristalinidad, es posible que luego del proceso de extrusión las películas de la variedad SM 707-17 tuvieran presencia cristales remanentes, a pesar del efecto de la temperatura de proceso y de las fuerzas de cizalla producidas en el equipo. La posible existencia o remanencia de estos cristales o de gránulos residuales tiene un efecto negativo sobre las propiedades del material soplado, pues estos pueden considerarse como puntos débiles en el material que podrían causar fallas o fracturas en la elasticidad biaxial de la burbuja y por consiguiente restringir el grado de expansión o elongación de ésta (Thunwall *et al.*, 2008).

Es posible que no se haya presentado una tendencia clara en los resultados obtenidos de Tg porque, de acuerdo con Long y Fengwei (2011), la Tg es un parámetro muy importante

para evaluar el comportamiento de un material polimérico, sin embargo, es más preciso detectarla en materiales basados en almidón usando la técnica de DMA que con DSC.

3.2.4.1.2 Entalpía de fusión (ΔH_m). En general se presentaron dos picos endotérmicos en las películas de almidón estudiadas. El primero de éstos se encontró entre 152,14 °C y 158,09 en todas las películas. En la película CM 7138-7 y CUMBRE 3 se presentó un aumento en la entalpía en el día 8 con respecto al día 1, coincidiendo con estudios realizados por Tunjano *et al.*, 2009, quienes determinaron un aumento del delta de entalpía con respecto al material no envejecido. Estos comportamientos se deben a que el almidón experimenta una reasociación conocida como retrogradación, la cual es una transición de un estado amorfo a parcialmente cristalino. En el almidón retrogradado, el área bajo la curva es directamente proporcional a un cambio de entalpía (ΔH) que da una medición cuantitativa de la energía de transformación que ocurre durante la fusión de la amilopectina recristalizada (Arroyo, 2008), ya que la amilopectina es el componente dominante para la cristalinización en los almidones (Ruiz, 2006). Teniendo en cuenta la composición de amilosa/amilopectina (ver Cuadro 2) pueden apreciarse diferencias entre las entalpías de las tres películas en el día 1, debido a que el grado de cristalinidad de la amilosa, es menor que el grado de cristalinidad de la amilopectina (Rodríguez, San Martín, y González De La Cruz, 2001), esta diferencia se presentó entre las variedades CM 7138-7 y SM 707-17 sin embargo la película CUMBRE 3, la cual presenta una mayor composición en amilopectina, registró la menor entalpía en ese día de análisis. La técnica de DSC es útil para monitorear el desarrollo progresivo de estructuras ordenadas en productos de almidón, considerando la altura de la endoterma de añejamiento, la cual se atribuye a la recristalización de cadenas cortas de amilopectina. Sin embargo, para los TPS de las variedades CM 7138-7 y SM 707-17, la entalpía de fusión disminuyó en el día 21 respecto al día 1. Es posible que éste fenómeno sucediera porque la entalpía de transición de la recristalización decrece en presencia de lípidos, los cuales tienen un rol antienviejecimiento, efecto que se atribuye a la formación de complejos de inclusión entre la amilosa y los lípidos (Sandoval, Sandoval y Fernández, 2005). La presencia de lípidos en la composición puede atribuirse también a la capsaicina agregada, pues ésta se usó en medio de una oleorresina cuya composición podría tener compuestos lipídicos.

En cuanto a la variedad SM 707-7, la entalpía de fusión medida en el día 1 fue superior que en los días 8 y 21. Esto se debió a la solapación de los dos picos de fusión que presentó la película (ver Figura 44), fenómeno que no se detectó en los demás días de evaluación. Sin embargo, en los días 8 y 21 no se presentó este fenómeno, tal como se ve en la Figura 45.

Figura 44. Pico endotérmico de fusión de TPS de la variedad SM 707-17 modificado obtenido en el día 1.

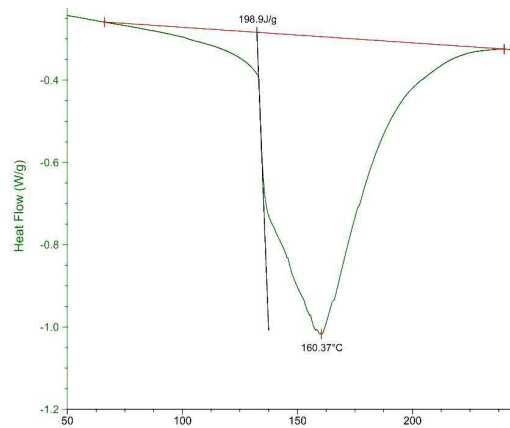
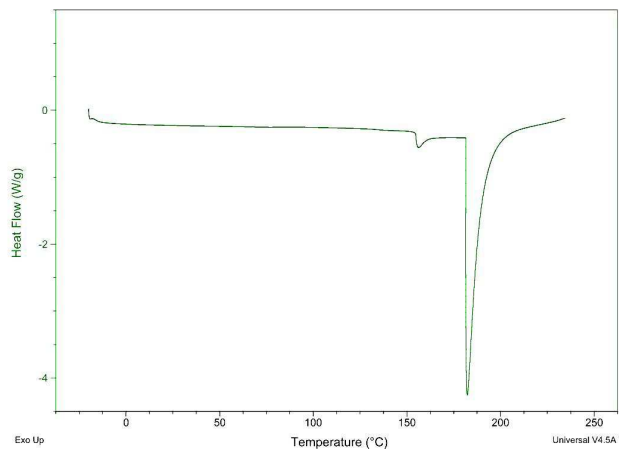


Figura 45. Termograma para termoplástico de la variedad SM 707-17 modificado obtenido en el día 21



Es posible además que éste fenómeno se presentara debido a que para cada análisis de calorimetría era necesario obtener una nueva muestra a partir del material almacenado. El proceso de extrusión produce materiales que no pueden asegurarse como completamente homogéneos, así que quizá pudieran presentarse diferencias estructurales entre las muestras obtenidas para los análisis, a pesar de provenir éstas del mismo material.

3.2.4.2 Permeabilidad al vapor de agua (PVA) de las películas de almidón de yuca modificado. Se hizo una prueba de permeabilidad al vapor de agua a las películas obtenidas a partir de las tres variedades de almidón modificado de yuca obtenidas tal como se mencionó en el numeral 3.3. El Cuadro 34 muestra los valores obtenidos de

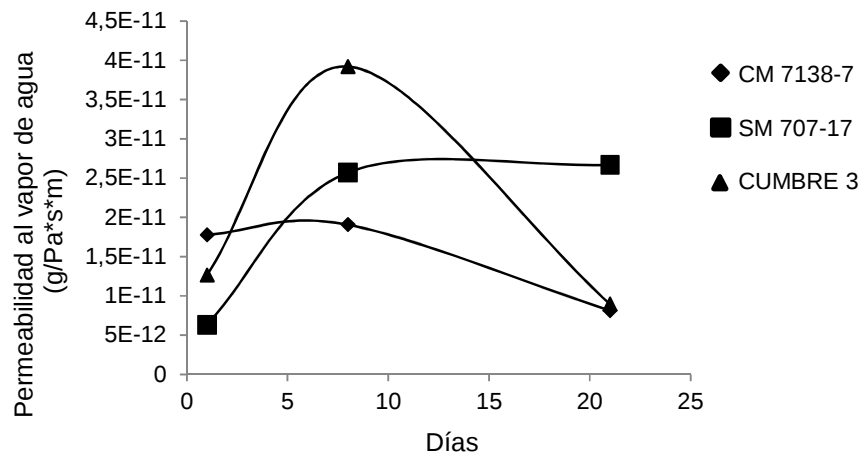
permeabilidad al vapor de agua para cada una de las películas en los días 1, 8 y 21 luego de obtenidas.

Cuadro 34. Permeabilidad al vapor de agua de películas de almidón modificado de yuca y capsaicina medida en los días 1, 8 y 14 luego de obtenidas

Día de evaluación	Permeabilidad al vapor de agua (g/Pa*s*m)		
	Película CM 7138-7	Película SM 707-17	Película CUMBRE 3
1	1,77603E-11	6,2833E-12	1,2636E-11
8	1,90472E-11	2,5687E-11	3,9191E-11
14	8,12026E-12	2,6673E-11	8,9349E-12

La Figura 46 muestra el comportamiento de la permeabilidad respecto a los días de evaluación.

Figura 46. Comportamiento de la PVA de películas de almidones modificados más capsaicina en los días 1, 8 y 14 luego de obtenidos.



En el primer día de evaluación la película de la variedad CM 7138-7 presentó el mayor valor entre las tres, mientras que aquella obtenida a partir de la variedad SM 707-17 presentó el menor valor. En el día 8, todas las películas evaluadas sufrieron un incremento en la PVA con respecto al día 1. Las películas obtenidas a partir de las variedades SM 707-17 y CUMBRE 3 presentaron un mayor incremento en ésta propiedad respecto a la película de la variedad CM 7138-7. En el día 21 con respecto al día 8, la PVA de las variedades CM 7138-7 y CUMBRE 3 disminuyó, mientras que la PVA de la película de SM 707-17 incrementó ligeramente. Puede observarse que el TPS obtenido a

partir de la variedad CM 7138-7 fue el que presentó menos variaciones en la PVA respecto de los tres TPS evaluados durante los 14 días. En teoría, la PVA de un material depende de la relación entre las zonas cristalinas y amorfas. La PVA disminuye con el incremento en las zonas cristalinas debido a que la permeación ocurre en las zonas amorfas de las películas (Mali *et al.*, 2006). Así, la PVA de las películas de almidón debería tener tendencia a la disminución pues a medida que éstas se envejecen, hay retrogradación del almidón y por ende, incremento en la cristalinidad del material.

El Cuadro 35 muestra valores de PVA de películas obtenidas a partir de algunos materiales usados en empaques convencionales y comestibles. Puede notarse que las películas objeto de éste estudio tuvieron valores de PVA superiores a los de algunos polímeros convencionales usados en para la fabricación de películas y empaques tales como el polietileno de alta y de baja densidad. De la misma manera, los valores de PVA encontrados fueron inferiores a los de algunas películas comestibles hechas a partir de almidón de alta amilosa y algunas proteínas. Tales valores de PVA obtenidos pueden atribuirse a la presencia de glicerol como plastificante pues éste modifica la organización molecular haciendo a la estructura menos densa y más permeable. El glicerol al ser una sustancia hidrofílica favorece la adsorción y desorción de las moléculas de agua, por ende incrementa la PVA de películas basadas en hidrocoloides (Bertuzzi *et al.*, 2009).

Cuadro 35. Permeabilidad al vapor de agua de películas comestibles y poliméricas

Film	PVA (g/Pa*m*s)
Cloruro de polivinilideno	$0.7 - 2.4 \times 10^{-13}$
Polietileno de alta densidad	2.4×10^{-13}
Polietileno de baja densidad	$7.3 - 9.7 \times 10^{-13}$
Etilen-vinil aceteto	$2.4 - 4.9 \times 10^{-13}$
Poliéster	$1.2 - 1.5 \times 10^{-12}$
Celofán	$7.7 - 8.4 \times 10^{-11}$
Acetato de celulosa	$0.5 - 1.6 \times 10^{-11}$
Almidón de alta amilosa	$2 - 10 \times 10^{-10}$
Gluten de trigo	$1.4 - 4.6 \times 10^{-10}$
Aislado de proteína de soya	$1.6 - 4.4 \times 10^{-9}$

Fuente: Bertuzzi *et al.*, 2002.

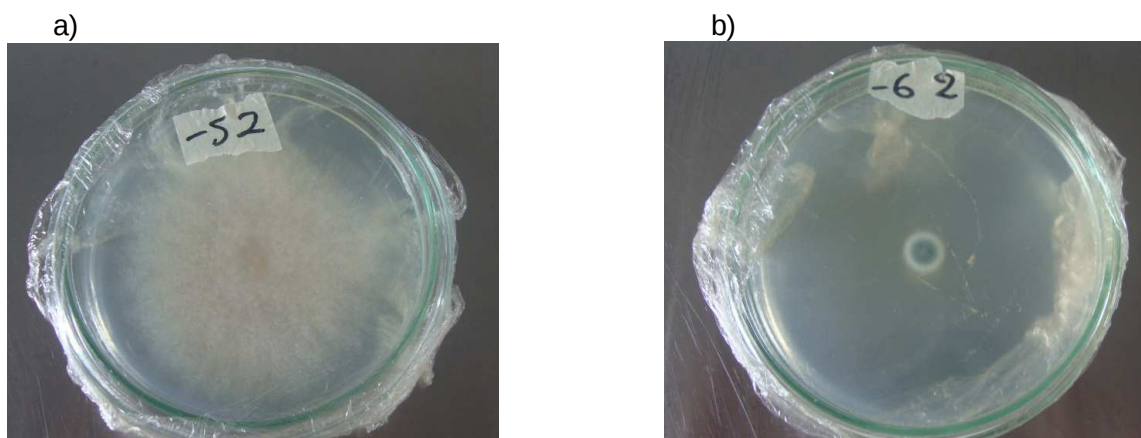
En comparación con películas de almidón de yuca hechas en mezcla con carboximetilcelulosa (CMC), Ghanbarzadeh *et al.*, (2010), encontraron valores de PVA entre 2.34×10^{-7} y 2.45×10^{-7} g/Pa*m*s, los cuales fueron superiores a los encontrados en éste estudio. Mali *et al.*, (2006) midieron la PVA de películas de almidón nativo de yuca plastificadas con 20% de glicerol y obtuvo un valor de 4.02×10^{-10} g/Pa*m*s, el cual fue superior a los valores de PVA encontrados en éste estudio. Se atribuyeron dos posibles razones para que la permeabilidad al vapor de agua fuera menor en las películas aquí estudiadas: la primera, el uso de almidón modificado por hidroxipropilación, el cual como se explicó anteriormente, al poseer moléculas de óxido de propileno en su estructura, disminuye la absorción de agua del almidón. La segunda posible razón pudo deberse a la

utilización de la oleoresina que sirve como medio para la capsaicina, la cual posiblemente tuviera moléculas de uno o varios compuestos lipídicos, cuya hidrofobicidad podría haber afectado los valores de la PVA. Cuando se incorporan lípidos a las películas, se incrementa la eficiencia de barrera al agua de los biopolímeros (Fabra *et al.*, 2011). Adicionalmente cabe mencionar que el contenido de plastificante también incide sobre el valor de la PVA de las películas. Mali *et al.*, (2006) midieron la PVA de películas sin plastificante, con adición de 20% de glicerol y de 40% de glicerol. Encontraron que la PVA disminuyó cuando el contenido de plastificante fue de 20% de glicerol respecto a aquellas que no tuvieron plastificante, pero el valor de la PVA fue superior de las películas con 40% de glicerol fue mayor que el de las otras dos películas estudiadas.

3.3 PRUEBA DE INHIBICIÓN MICROBIANA DE PELÍCULAS ACTIVAS

El aislamiento de microorganismos patógenos a partir de un fruto de plátano en descomposición permitió obtener dos tipos de hongos los cuales, debido a sus características fueron identificados como *Fusarium* y *Penicillium*. La Figura 47 presenta una imagen de cada uno de éstos.

Figura 47. Microorganismos patógenos aislados a partir del fruto del plátano: a) *Fusarium*, b) *Penicillium*.



En el Cuadro 36 se muestran las medidas del radio de inhibición microbiana de las películas evaluadas con dos porcentajes de inclusión de capsaicina diferentes.

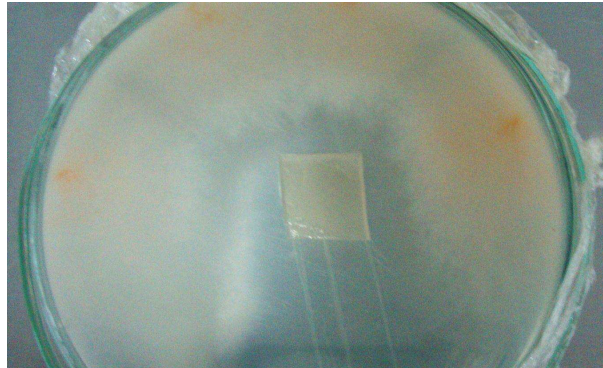
Cuadro 36. Medidas del radio de inhibición de hongos procedentes del fruto del plátano por películas con dos porcentajes de capsaicina

	Inhibición de <i>Fusarium</i> (cm)	Inhibición del <i>Penicillium</i> (cm)	Inhibición de la siembra compuesta (cm)
Película con 0,5% de capsaicina	1,8	0,1	0,1
	1,5	0	0
	1,18	0	0,3
	1,15	0,1	0
	1	0	0,1
Película con 0,8% de capsaicina	1,6	0,2	0,1
	1,7	0,1	0,1
	1	0,1	0,3
	1,6	0	0,1
	1,7	0,1	0,1

Al observar y analizar las cajas de Petri, se determinó que hubo inhibición del *Fusarium* tanto en las muestras con 0,5% de capsaicina como en las de 0,8%. Tal inhibición disminuyó en cuando se hizo la siembra de los dos hongos o siembra compuesta. En la Figura 48 puede observarse el halo de inhibición sobre el *Fusarium* por efectos de la capsaicina agregada a la película. En ésta puede notarse que no hay crecimiento del hongo a partir de cierta distancia de la película, aproximadamente desde 0,5 cm alrededor. En cuanto a *Penicillium*, éste no fue inhibido en las muestras de películas con 0,5% de capsaicina. Como se puede observarse en la Figura 49, este hongo creció y esporuló por encima de la película. Las películas con 0,8% de inclusión de capsaicina lograron incrementar ligeramente el grado de inhibición, aunque no se pudo considerar muy significativo respecto a las películas con 0,5%.

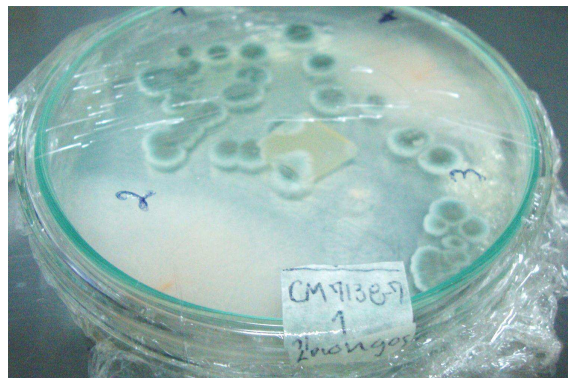
La capsaicina hace parte de los terpenos los cuales son activos contra bacterias, virus, hongos y protozoarios. Al parecer su actividad antimicrobiana se debe a una perturbación de la estructura de la membrana celular por su naturaleza lipofílica (Díaz y Salas, 2007).

Figura 48. Inhibición de *Fusarium* causada por efecto antimicrobiano de la capsaicina



La capsaicina tiene actividad bactericida sobre *Helicobacter pylori*, aunque tiene un poder muy irritante sobre la mucosa gástrica, se ha demostrado que afecta el sistema nervioso, el cardiovascular y el digestivo. Se ha sugerido que la capsaicina podría incrementar el crecimiento de la *Candida albicans*, lo cual demuestra que no tiene la capacidad de atacar a algunos microorganismos (Díaz y Salas, 2007). Cabe destacar que la capacidad inhibitoria de la capsaicina depende del tipo de extracto en el cual ésta se utilice.

Figura 49. Crecimiento de *Penicillium* sobre la película de almidón de yuca modificado con capsaicina.



Colivet *et al.* (2006) estudiaron el efecto inhibitorio de los extractos acuoso, etanólico y etéreo de capsaicina contra *Escherichia coli* y *Bacillus* sp., encontrando que sólo el extracto etanólico demostró capacidad inhibitoria contra los microorganismos estudiados. Así mismo, al hacer estudios de inhibición con éste extracto utilizando diversos porcentajes de inclusión del mismo, la capacidad antimicrobiana tuvo una relación directamente proporcional con el incremento en la cantidad de extracto utilizado.

Es posible que el grado de inhibición microbiana se mejore al incrementar el porcentaje de inclusión de capsaicina en las películas o al utilizar otro tipo de extracto. Para esto es recomendable ejecutar otras pruebas con diversos porcentajes del antimicótico y determinar la viabilidad de producción de las películas activas.

4. CONCLUSIONES

Los almidones nativos y modificados presentaron diferencias en sus curvas de empastamiento, la cual varió dependiendo de la variedad de almidón. La variedad modificada CM 7138-7 presentó disminución de pico de viscosidad y temperatura máxima de viscosidad respecto al almidón nativo, mientras que la variedad modificada SM 707-17 presentó aumento de éstos parámetros respecto a su variedad nativa.

La extrusión de pellets de almidón modificado de yuca formulados con 25% de glicerol y 0.2% de capsaicina procesados en un perfil de temperatura de 100/110/110/90 y 40 rpm, donde posteriormente fueron sometidos a una segunda extrusión con un nuevo perfil de temperatura de 110/120/110/110 y 80 rpm, permitió obtener películas con las mayores características de tensión, lográndose un valor máximo de 2.393 MPa.

El contenido de glicerol influyó en las propiedades mecánicas, por lo que requiere de especial control, ya que porcentajes superiores a 25% de glicerol no permiten obtener altos valores en las propiedades como esfuerzo y elongación debido a la generación del efecto antiplastificante.

De las mezclas de almidón modificado, glicerol y capsaicina, analizadas la de comportamiento mecánico sobresaliente fue la variedad CM 7138 – 7, porque presentó un balance positivo entre resistencia a la tensión y deformación en el punto de fractura.

El grado de modificación de los almidones modificados para cada variedad fue menor al 1%, mostrando resultados en cuanto a propiedades mecánicas similares a los reportados en la literatura.

Las películas a partir de TPS de almidón modificado exhibieron diferentes propiedades mecánicas de acuerdo al grado de modificación, lo cual resultó en cambios importantes en las propiedades térmicas del almidón asociadas posiblemente a la reorganización de la estructura del almidón por efecto de la modificación.

El estudio de calorimetría de barrido diferencial de las tres variedades de almidón nativas e hidroxipropiladas demostró que la temperatura de transición vítrea (T_g) fue menor en los almidones modificados debido al efecto de la modificación química aplicado.

El estudio de calorimetría de barrido diferencial de las películas obtenidas a partir de las tres variedades de almidón de yuca modificadas demostró que la temperatura de transición vítrea de la película hecha a partir de la variedad CM 7138-7 fue menor respecto a las otras películas en el día 1 luego de obtenidas. En el día 21 luego de obtenidas, la T_g de todas las películas fue menor que la T_g del día 1, siendo la película de

CM 7138-7 la que presentó menor variación de éste parámetro (69,06 °C y 67,53 °C), demostrando así que éste material tuvo más estabilidad en el envejecimiento.

El análisis termogravimétrico (TGA) demostró que el almidón modificado posee una menor temperatura de descomposición térmica que el almidón nativo. Respecto al TGA de las películas, éstas no presentaron diferencias entre sí.

La permeabilidad al vapor de agua (PVA) de la película hecha a partir de la variedad de almidón modificado CM 7138-7 fue la que presentó la menor variación de ésta propiedad en los días de evaluación. Aunque ésta película presentó el valor más alto de PVA en el día 1 respecto a las otras, reportó los valores más bajos de éste parámetro en los días 8 y 21 luego de obtenidas.

El porcentaje de extracto de capsaicina agregado inicialmente en las películas (0,2%) no presentó acción inhibitoria contra los microorganismos seleccionados. Al hacer estudios con películas con mayores porcentajes del componente activo (0,5 y 0,8%), éste logró tener acción antimicrobiana contra el hongo *Fusarium*, más no logró inhibición del hongo *Penicillium*.

La variedad de almidón modificado CM 7138-7 demostró el mayor potencial para la elaboración de películas biodegradables entre las variedades de almidón de yuca estudiadas.

5. RECOMENDACIONES

Estudiar el uso de las mismas variedades de almidón de yuca con un grado de sustitución molar más alto determinando las diferencias en los diversos parámetros estudiados.

Hacer un estudio de difracción de rayos X para determinar el cambio en el tiempo de la cristalinidad de las películas estudiadas.

Aplicar la técnica de microscopía electrónica de barrido para evaluar el efecto de los tratamientos y componentes aplicados e usados en las películas, así como el cambio estructural debido al envejecimiento del material.

Plantear formulaciones para la elaboración de películas que incluyan un mayor porcentaje de extracto de capsaicina o utilizar otro tipo de extracto (etanólico o acuoso) con el fin de lograr mayor acción inhibitoria contra microorganismos.

Elaborar mezclas de las películas con otros polímeros biodegradables como el ácido poliláctico con el fin de obtener materiales con propiedades o características tales que sean capaces de utilizarse en el empaque de alimentos.

Para la elaboración de películas biodegradables a partir de almidón de yuca modificado, se recomienda el uso de la variedad CM 7138-7 con el grado de modificación logrado en este estudio.

BIBLIOGRAFÍA

ACOSTA, H. VILLADA, H. TORRES, G. RAMÍREZ, J. Información tecnológica - Morfología Superficial de Almidones Termoplásticos Agrio de Yuca y Nativo de Papa por Microscopía Óptica y de Fuerza Atómica. Información Tecnológica-Vol. 17 N°3-2006, pág: 63-70.

ACOSTA, H. VILLADA, H. NARVÁEZ, A. ESCANDÓN, J. RAMÍREZ, P. BERNARDO, O. Efecto de las variables de operación de un extrusor de uso sencillo sobre las propiedades mecánicas de almidón termoplástico hecho de almidón agrio de yuca internet. 2004. [en línea]. Disponible en internet: <http://www.unicauca.edu.co/biotecnologia/ediciones/vol2/Art22.pdf>.

ABURTO, J. ALRIC, I. THIEBAUD, S. BORREDON, E. BIKIARIS, D. PRINOS, J. PANAYIOTOU. C. Synthesis characterization and biodegradability of fatty acid esters of amilose and starch. 1999. Wiley. Journal of Applied Polymer Science. Volume 74,1440–1451, 7.

ALARCÓN M, Freddy; DUFOUR, Dominique. Almidón Agrio de Yuca en Colombia Producción y Recomendaciones. CIAT. Julio 25 1998. 5 diciembre 2009 [en línea]. Disponible desde internet: http://innovationafrica.net/agroempresas/pdf/almidon_agrio_1.pdf

ALPIZAR I.; TRUJILLO A. y HERRERA F. Determinación de capsaicinoides en Chile Habanero (*Capsicum chinense* Jaq) colectado en Yucatán, 2002. Citado por SILVA, Lyria Yesenia. Extracción y purificación de capsaicina a partir del fruto de ají (*Capsicum chinense*). 2008. p. 23.

APARICIO, A. Obtención de almidón resistente por tratamiento en autoclave a partir de almidón de plátano modificado: caracterización fisicoquímica, morfológica y estructural. Tesis doctoral. Instituto Politécnico Nacional. Centro de desarrollo de productos bióticos. Yautepec, 2007.

ARISTIZÁBAL, Johanna; SÁNCHEZ, Teresa. Guía Técnica para Producción y Análisis de Almidón de Yuca. FAO. 5 Diciembre 2009 [en línea]. Disponible desde internet: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/010/a1028s/a1028s.pdf>

ARRAIZA N. VIGURIA P. NAVARRO J. AINCIBURU A. Manual de Microscopía: Historia, Descripción y uso del microscopio óptico. AUXILAB, S.L. 2007 [en línea]. Citado 6 de noviembre de 2010. Disponible desde internet: <http://pagina.jccm.es/museociencias/otras%20actividades%20web/material%20cnr%20web/manual%20de%20microscopia.pdf>

ARVANITOYANNIS, I. S. NAKAYAMA, A. AIBA, S. Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. Carbohydrate Polymers 37, 371-382, 1998.

ASKELAND, D. Ciencia e ingeniería de los materiales. 3 ed. International Thomson: México, 1998.

ASTM D 638. Standard test method for tensile properties of plastics. 2010.

ASTM D 882. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. 2009

ASTM D 968-02. Standard Practice for Heat Flow Calibration of Differential Scanning Calorimeters. Licensed by WEX to UNIVERSIDAD DEL VALLE. Downloaded: 10/9/2009-4:38:37PM single-user license only, copying and networking prohibited.

ASTM D 3418-08. Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. Licensed by WEX to UNIVERSIDAD DEL VALLE. Downloaded: 10/9/2009-4:25:08PM single-user license only, copying and networking prohibited.

ASTM E 96-10. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. Licensed by WEX to UNIVERSIDAD DEL VALLE. Downloaded: 10/9/2009-4:40:51PM single-user license only, copying and networking prohibited.

ASTM E 1131 – 08. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. Universidad Del Valle pursuant to License Agreement. Apr 16 13:10:00 EDT 2010.

ATHAWALE, V.D. LELE, V. Synthesis and characterization of graft copolymers of maize starch and methacrylonitrile. En: Carbohydrate Polymers. 2000. vol. 41, p. 407–416.

ATICHOKUDOMCHAI, N. SHOBSNGOB, S. CHINACHOTI, P. VARAVINIT, S. A study of some physicochemical properties of high-crystalline tapioca starch. Starch 53, 577-581, 2001.

BADUI, S. Química de los alimentos 2 ed. Alhambra Mexicana: México D. F. 1990.

BERTUZZI, M. ARMADA, M. GOTTIFRED, J. APARICIO, A. JIMENEZ, P. Estudio de la permeabilidad al vapor de agua de films comestibles para recubrir alimentos. 2002. Congreso Regional de Ciencia y Tecnología NOA [en línea]. 10p. [Citado el 20 de febrero de 2009]. Disponible en Internet: <http://www.editorial.unca.edu.ar/Publicacione%20on%20line/CD%20INTERACTIVOS/NOA2002/Estudio%20permeabilidad%20vapor.pdf>.

BETANCOUR-ANCONA, D. CHEL-GUERRERO, L. TORRUCO UCO, J. HERNANDEZ MEDINA, M. Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. Ciencia e Tecnología de Alimentos 28 (3), 718-726, 2008.

BRINDIS, Eleno Alfonso. Propiedades básicas de los polímeros. Capítulo II: Materiales plásticos. 2006 p. 36

BERGO, R. CARVALHO, P. SOBRAL, R. DOS SANTOS, F. SILVA, J. PRISON, J. SOLORZA-FERIA, A. HABITANTE. Physical properties of edible films based on cassava starch as affected by the plasticizer concentration. 2008. Packaging Technology and Science. Volume 21, Issue 2, p. 85–89.

BEMILLER, James. WHISTLER, Roy. Starch: Chemistry and Technology. Third Edition. USA: Academic Press, 2009.

BOURSIER, Clark. Characterization Hydroxyalkylation. Carbohydrates Polymers. School of Bioresources and Technology. Agosto, 1994. p. 18-26.

BITRAGO, Julián. Fundamentos y Programas para el Uso de la Yuca como Alimento de las Principales Especies Comerciales (En línea).1990. (Consultado el 20 de diciembre de 2009) disponible en http://clayuca.org/yuca/pdf/alimentacion_animal_parte1_1.pdf, Hello .Plásticos Oxo-biodegradables vs. Plásticos Biodegradables:¿Cuál es el Camino?. 15 enero 2010 [en línea]. Disponible desde internet: http://www.avipla.org/uploads/ponencias/1_HELLO_CASTELLON.pdf

CASTELLON, H. Plásticos oxo-biodegradables vs. Plásticos biodegradables ¿Cuál es el camino? Corporación Americana de Resinas CORAMER, 2010 [en línea]. Citado 3 de septiembre de 2012. Disponible desde internet: <http://es.scribd.com/doc/84697007/83989839-1-Hello-Castellon>

CAVALIERI, S. Manual de pruebas de susceptibilidad antimicrobiana. American Society for Microbiology, 2008 [en línea]. Citado 4 de abril de 2012. Disponible desde internet: http://www.paho.org/spanish/ad/ths/ev/labs_sucep_antimicro.pdf

CEBALLOS, Hernán; OSPINA, Bernardo. La yuca en el Tercer Milenio. (En línea). 2002. (Consultado el 20 de diciembre de 2009) disponible en www.clayuca.org/PDF/libro_yuca/capitulo02.pdf

CEDEÑO, Pedro. Extrusión, una de las técnicas de transformación de poliolefinas más utilizadas mundialmente. Buscador Venezolano de la industria del plástico en el área metropolitana de Caracas 2006. p 2.

CHO S.Y., RHEE C.29 Junio 2002. Sorption characteristics of soy protein films and their relation to mechanical properties. LWT - Food Science and Technology, 35 (2002), 151-157. [en línea]. Disponible en internet: www.sciencedirect.com [con acceso el 26 -01-2010]

CHUNG ,H.J., HOOVER, R., Y LIU, Q. The impact of single and dual hydrothermal modifications on the molecular structure and physicochemical properties of normal corn starch. En: Castañeda, J; Martínez, P. 2009.

COLIVET, Julio. BELLOSO, Gennette. HURTADO, Ernesto. Comparación del efecto inhibidor de extractos de ají dulce (*Capsicum chinese*) sobre el crecimiento de *Escherichia coli* y *Bacillus sp*. Saber, Universidad de Oriente, Venezuela vol. 18, 2, 2006. p. 168-173.

CONTRERAS-PADILLA M. YAHIA M. Changes in capsaicinoids during development, maturation, and senescence of Chile peppers and relation with peroxidase activity. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* Vol. 46, 1998. p. 2075-2079.

CORKE, H. GUNARATNE, A. Effect of hydroxypropylation and alkaline treatment in hydroxypropylation on some structural and physicochemical properties of heat-moisture treated wheat, potato and maize starches. *Carbohydrate Polymers* 68 305-313. 2007.

CRESPO, Analine. Uso da capsaicina como preservante de madeiras ao ataque de fungo apodrecedor. 2010. *Ciência e Engenharia de Materiais* Universidade de Sao Paulo.

DEVLIEGHERE, F. VERMEIREN, L., VAN BEEST, M., DE KRUIF, N., DEBEVERE, J. Developments in the active packaging of foods. *Trends in Food Science & Technology* Vol. 10, 1999. p. 77-86.

DÍAS ALVES, Vanesa. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. 2006. *Journal of Food Engineering*. 78, 941 – 946. [en línea]. Disponible en internet: www.sciencedirect.com [con acceso el 17 -11-2009]

DÍAZ, Jorge y SALAS, Ramsés. Actividad antimicrobiana de plantas. *Revista Científica. Universidad Científica del Sur*. 2008.

Directrices para la distribución de Óxido de Propileno / Revisión. Mayo 2001. [en línea] Disponible en internet: <http://www.petrochemistry.net/%20basse%ftp/pressroom/POES20def.pdf>

DUFRESNE, A., MOLINA-BOISSEAU, S., VIGUIÉ, JEREMIE. Processing and characterization of waxy maize starch films plasticized by sorbitol and reinforced with starch nanocrystals. *Macromolecular Bioscience*, Vol. 7, 2007. p. 1206-1216.

FABRA, M. CHIRALT, A. JIMÉNEZ, A. Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. *Food Hydrocolloids* 26, 2012. p. 302-310.

FERNÁNDEZ, J. A. Estudio de la interacción de los polímeros caseína y almidón por el proceso de extrusión. México, 2004. Tesis doctoral. Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigaciones en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada.

FERNÁNDEZ TRUJILLO, P. Extracción convencional de resina de pimentón dulce y picante I. Generalidades, composición, proceso e innovaciones y aplicaciones. *Grasas y aceites* 58 (3), 252-263, 2007.

FLORES, E., GARCÍA, F., FLORES, E., NÚÑEZ, M., GONZÁLEZ, R y BELLO, L. Rendimiento del proceso de extracción de almidón a partir de frutos de plátano (*musa paradisiaca*). Estudio en planta piloto. Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del IPN. Yauatepec, Morelos, México. 2004

FORREST, B. y COVE, L. Identification and Quantitation of Hydroxypropylation of Starch by FTIR. *Australia*. 1992. p. 179-183.

FORSSELL, P. HULLEMAN, S. MYLLÄRINEN, P. MOATES, G. PARKER, R. Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches. *Carbohydrate Polymers* 39, 1999, p. 43-51.

GARCÍA TEJADA, Junia Verónica. Elaboración de Películas de Almidón Oxidado de Plátano (*Musa Paradisiaca* L) por Extrusión y su Caracterización Parcial. Dirección de Bibliotecas. 16 Junio 2009. 12 diciembre 2009 [en línea]. Disponible desde internet: <http://itzamna.bnct.ipn.mx:8080/dspace/bitstream/123456789/3565/1/ELABORACIONPELICULAS.pdf>

GARCÍA, N. FAMÁ, L. DUFRESNE, A. ARANGUREN, M. GOYANES, S. A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches. 2009. *Food Research International* 42, 976–982. [en línea]. Disponible desde internet: www.sciencedirect.com/foodres. [con acceso 01-04-11].

GALDEANO, M. MALI, S. GROSSMANN, M. YAMASHITA, F. y GARCÍA, M. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. 2009. *Materials Science and Engineering* 29, 532-538. [en línea]. Disponible desde internet: www.sciencedirect.com/msec. [Con acceso el 20-04-10].

GHANBARZADEH, B. ALMASI, H. ENTEZAMI, A. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 11, 2010. p. 697-702.

GUEDA, Francisco y CAAMAÑO, Juan. Introducción al comportamiento mecánico de los materiales. 2006. p. 3-4.

HERNANDEZ, R. AGUIRRE, P. Identificación preliminar in vitro de propiedades probióticas en cepas de *S. cerevisiae*. *Rev.MVZ Cordoba* vol.13 no.1 Córdoba Jan./May 2008. [en línea]. Disponible desde internet: http://www.scielo.unal.edu.co/scielo.php?pid=S01222682008000100007&script=sci_arttext

HOOVER, R., HANNOUZ, D. and SOSLUSKI, F.W. (1988). Effect of hydroxypropylation on thermal properties, starch digestibility and freeze thaw stability of field pea (*Pisum sativum* cv Trapper) starch. En: Perera, C. Effect of hydroxypropylation on the structure and physicochemical properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches. Tesis de Doctorado. Departamento de Bioquímica. Universidad de Newfoundland, Canadá, 1998.

HOYOS, José Luis. Práctica de aislamiento de microorganismos. Laboratorio de Biotecnología. Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad del Cauca. 2008.

JANSSEN, Leon. MOSCICKI, Leszek. Thermoplastic Starch. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.

JARÉN-GALÁN M; NIENABER U and SCHWARTZ S. Paprika (*Capsicum annuum*) Oleoresin Extraction with Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1998, 46 (6), p. 2075–2079. [en línea]. Disponible en internet: <http://pubs.acs.org/>

JAVANMARD, Majid. GOLESTAN, Leila. Effect of olive oil and glycerol on physical properties of whey protein concentrate films. 2008. Journal of Food Process Engineering, pages 628–639.

JONES, Lawrence. RIDDICK, John. Colorimetric determination of Propionaldehyde. Analytic Chemistry 20, 1954.

KAUR, L. SINGH, N. SINGH, J. Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. Department of Food Science and Technology, Guru Nanak Dev University, Amritsar, India. 2004. Carbohydrate Polymers 55, 211–223.

KIM, H. R. & ERIKSSON, A. C. (1993). Changes in rheological properties of hydroxypropyl potato starch pastes during freeze thaw treatments. II. Effect of molar substitution and cross linking. En: Perera, C. Effect of hydroxypropylation on the structure and physicochemical properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches. Tesis de Doctorado. Departamento de Bioquímica. Universidad de Newfoundland, Canadá, 1998. p 1

KIM, M. Evaluation of degradability of hydroxypropylated potato starch-polyethylene blend films. Carbohydrate Polymers 54, 173-181. 2003.

KUEHL, Robert. Diseño de experimentos principios estadísticos de diseño y análisis de investigación. Segunda edición. Thomson. 2001.

LAWAL, Olayide. Starch hydroxyalkylation: Physicochemical properties and enzymatic digestibility of native and hydroxypropylated finger millet (*Eleusine Coracana*) starch. Food Hydrocolloids, 83, 2008. p. 415 - 425

LAWAL, Olayide ^b; OGUNDIRAN, Olusegun y OGUNKUNLE, Awokoya. The low-substituted propylene oxide etherified plantain (*Musa paradisiaca normalis*) starch: characterization and functional parameters. Carbohydrate Polymers, 2008, p. 717.

LAWAL, Olayide. Hydroxypropylation of pigeon pea (*Cajanus cajan*) starch: Preparation, functional characterizations and enzymatic digestibility. LWT – Food Science & Technology 44,. p. 771-778, 2011.

LEE, H. L., YOO, B. Effect of hydroxypropylation on physical and rheological properties of sweet potato starch. 2011. Food science and thechnology 44, 765-770. [en línea]. Disponible desde internet: www.sciencedirect.com/lwt.

LEITE, P. J. F., LIMA A. A. G., LIMA A. M. F., NASCIMENTO F. R. Biodegradable polystyrene for dismissable packings: development of the blend for the cassava starch incorporation. TECBAHIA Revista Baiana de Tecnologia, 14, 126 – 130, 1999.

LIU, H. XIE, F. YU, L. CHEN, L. LI, L. Thermal processing of starch-based polymers. 2009. Progress in Polymer Science 34, 1348–1368.

LONG, Y. FENGWEI, X. MING, L. PENG, L. HUAYIN, P. HONGSHEN, L. LING, C. Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents. *Journal of Food Engineering* 106, p. 95 – 101. 2011.

LÓPEZ, Agustín. GARCÍA, Mariano. QUINTERO, Rodolfo. *Biotecnología Alimentaria*. Editorial LIMUSA, S.A. México DC, México. 2005. [En Línea]. [Citado 20 de Enero de 2010]. Disponible en internet: <http://books.google.com.co/books?id=2ctdvBnTa18C&pg=PA525&dq=hidrolisis+de+almidon&cd=2#v=onepage&q&f=false>.

LOPEZ, O. ZARITZKY, N. GARCIA, M. Physicochemical characterization of chemically modified corn starches related to rheological behavior, retrogradation and film forming capacity. *Journal of Food Engineering* 100, 160-168, 2010.

LOURDIN, D. DELLA VALLE, G. COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate polymers* 27, 261-270, 1995.

MA, Xiaofe . YU, Jiugao. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. 2004. *Carbohydrate polymers*. Vol. 57, 197-203.

MAACHE, Z. ZARGUILI, I. LOISEL, C. D. QUEVEAU, D. BULÉON, A. Structural modifications and thermal transitions of standard maize starch after DIC hydrothermal treatment. 2008. *Carbohydrate Polymers* 74, 802–812.

MALI, S. GROSSMANN, M. V .E. GARCÍA, M. MARTINO, M. ZARITZKY, N. Effects of controlled storage on thermal, mechanical, and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering* 75, p. 453 – 460, 2006.

MALI, S., L. S. SAKANAKA, F. YAMASHITA, and M. V. E. GROSSMANN. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect, 2005. Citado por: ZAMUDIO, Paúl, *et al.* Caracterización parcial de películas preparadas con almidón oxidado de plátano. 2007, p. 837-844.

MARTIN, J. LOPEZ, E. Modificación física del almidón de yuca y evaluación de la susceptibilidad a la hidrólisis enzimática por una alfa amilasa. *Revista Colombiana de Química* Vol. 38 N°3, 2009.

MELGAR LALANNE, María Guiomar. Desarrollo de un método quimiométrico acoplado FTIR-HATR para la determinación de las principales propiedades químicas del queso panela. Abril 2009. 12 febrero 2010 [en línea]. Disponible desde internet: <http://biblioteca.universia.net/ficha.do?id=49402218>

MENESES, Juliana; CORRALES, Catalina y VALENCIA, Marco. Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *EIA ISSN* [en línea]. 2007, Vol. 8, p. 61. [Citado 22 de febrero de 2009]. Disponible en Internet: URL: <http://revista.eia.edu.co/articulos8/Art.5.pdf>

MERÉ, J. Estudio del procesado de un polímero termoplástico basado en almidón de patata amigable con el medio ambiente. Trabajo de grado, Ingeniería técnica industrial:

mecánica. Madrid. Universidad Carlos III de Madrid. Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, 2009. p. 153-156.

MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL. República de Colombia. Producción y caracterización de películas flexibles biodegradables por extrusión de tornillo simple a partir de almidón de yuca, plastificante y PLA. 2011.

MITRUS, M. Influence of barothermal treatment on physical properties of biodegradable starchy biopolymers. Ph D. thesis. Lublin Agricultural University, Poland. (2004).

MONTALVO, L. Plásticos industriales y su procesamiento [en línea]. Editorial el Cid Editor. Argentina, 2007. 55 p.

MONTGOMERY, Douglas. Diseño y análisis de experimentos. 2 ed. Limusa-Wiley, Mexico. 2005. p. 427-436.

MOORTHY, Subramony. Physicochemical and Functional Properties of Tropical Tuber Starches: A Review. En: Starch/Stärke. 2002. vol. 54, p. 559–592.

NARPINDER, S. NAOYOSHI, I. KATSUYOSHI, N. Structural, thermal and viscoelastic characteristics of starches separated from normal, sugary and waxy maize. 2006. Food Hydrocolloids. 20, 923–935. [en línea]. Disponible desde internet: www.sciencedirect.com/foodhyd. [con acceso 01-02-11].

MORITA, N. VAN HUNG, P. Physicochemical properties of hydroxypropylated and cross-linked starches from A-type and B-type wheat starch granules. Carbohydrate Polymers 59 239-246. 2005.

PAREDES, O. AGAMA, E. OTTENHOF, M. FARHAT, I. ORTÍZ, J. BELLO, Luis. Efecto de la nixtamalización sobre las características moleculares del almidón de variedades pigmentadas de maíz. Caracas nov. 2004.

PAL, J. y SINGHAL, P. A comparative account of conditions of synthesis of hydroxypropyl derivative from corn and amaranth starch. Carbohydrates Polymers. Food and Fermentation Technology Division, University Department of Chemical Technology, Matunga, Mumbai, India. Diciembre, 1999. p. 1-2.

PALZA, Humberto. Introducción a las propiedades mecánicas de polímeros. Ciencia Abierta vol. 25, 2006 [en línea] Citado 12 de septiembre de 2012. Disponible desde internet: <http://cabierta.uchile.cl/revista/25/articulos/pdf/edu4.pdf>

PASCUAL, Juan y PEREZ, Michael. Modelación y fabricación de cabezales para la extrusión de películas sopladas para termoplásticos utilizando sistemas CAD/CAM/CAE. Trabajo de grado Ingeniería de producción. Universidad EAFIT. Medellín, 2006.

PEÑARANDA, Oscar. Revisión de la modificación química del almidón con ácidos Orgánicos. Revista ingeniería e investigación vol. 28 No. 3. 27 Octubre 2008. 11 Enero 2010 [en línea]. Disponible desde internet: http://www.revistaingenieria.unal.edu.co/Resumenes/28_3/6_804.pdf

PERDOMO, J. COVA, A. SANDOVAL, A.J. GARCÍA, L. LAREDO, E. MÜLLER, A.J. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. 2009. Carbohydrate Polymers 76, 305–31.

PERERA, C. y HOOVER, R. 1999. Influence of hidroxypropylation on retrogradation properties native, Citado por ÁVALOS, Silvio; ARÁMBULA, Gerónimo y ROSAS, José. El uso de yuca y camote en la industria alimenticia, como recurso potencial para la obtención de almidones y alternativa de desarrollo para la agricultura rural. 2006. p. 14.

PERERA, C. HOOVER, R. MARTIN, A. M. The effect of hydroxypropylation on the structure and physicochemical properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches. Food Research International 30, 235-247. 1997.

PRAT, A. TORT MARTORELL, X. GRIMA, P. POZUETA, L. Introducción a la metodología de superficie de respuesta. Métodos estadísticos: control y mejora de la calidad. Edición UPC, 1998. p. 201-221.

RESÉNDIZ, Juan. Efecto del tamaño de partícula en la fabricación de pellet y película de baja densidad (PEBD) reciclado, así como sus propiedades reológicas y mecánicas. Tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada. México, 2007.

RINDLAV WESTLING, A. STADING, M. HERMANSSON A. GATENHOLM, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. Carbohydrate Polymers 36, 217-224, 1997.

RODRÍGUEZ, P; SAN MARTÍN, M. E. y GONZÁLEZ DE LA CRUZ, G. Calorimetría diferencial de barrido y rayos-x del almidón obtenido por nixtamalización fraccionada. En: Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío, 2001. Vol 1, no. 13, p. 61-65.

RODRIGUEZ SANDOVAL, E. SANDOVAL ALDANA, A. FERNANDEZ QUINTERO, A. Evaluación de la retrogradación del almidón en harina de yuca precocida. Revista Colombiana de Química Vol. 36 N°1, 2007.

ROSAS, M. ZAMBRANO, M. Sorción de agua y transiciones de fase en harina de amaranto (A. *Cruentus*), 2006 [en línea]. Citado 8 de septiembre de 2012. Disponible desde Internet: http://azul.bnct.ipn.mx/Libros/vision_alimentos/Tomol/I-86.pdf

RUBIO, A. HERNANDEZ, M. AGUIRRE, A. POUTOU, R. Identificación preliminar in vitro de propiedades probióticas en cepas de *S. cerevisiae* [en línea] Rev. MVZ Cordoba vol.13 no.1 Córdoba Jan./May 2008.

RUIZ AVILES, Gladys. Obtención y Caracterización de un Polímero Biodegradable a partir del Almidón de Yuca. Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal. Vol. 2 No. 004. 2 junio 2006. 1 febrero 2010 [en línea]. Disponible desde internet: <http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=83520401>

SÁENZ, Guery. Polymer, 2006. [Citado 05 de Marzo de 2009]. Disponible en Internet: URL:<http://guery-polymer.blogspot.com/2006/11/extrusin.html>.

SALLEH, E. IDAYU, I. KHAIRUDDIN, N. Structural Characterization and Physical Properties of Antimicrobial (AM) Starch-Based Films. World Academy of Science, Engineering and Technology 55. 2009.

SCHWACH, Emmanuelle. SIX, Jean-Luc. AVÉROUS, Luc. Biodegradable blends based on starch and poly(lactic acid): Comparison of different strategies and estimate of compatibilization. En: J Polym Environ. 2008. vol. 16, p. 286 – 297.

SILVA, Lyria Yesenia. Extracción y purificación de capsaicina a partir del fruto de ají (*Capsicum chinense*). Trabajo de grado Química. Popayán: Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, departamento de química, 2008. 71 p

SINGH, J. KAUR, L. MCCARTHY, O. Factors influencing the physico-chemical, orphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications. 2007. Food Hydrocolloids 21; 1–22. Disponible desde internet: www.sciencedirect.com/foodhyd.

SINGH, P. CHANDRA ANDOLA, H. RAWAT, M. S. M. JOSHI NEE PANT, G. KANT PUROHIT, V. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy in An-Overview. Research Journal of Medicinal Plant, 5: 127-135, 2011.

SOBRAL, P.J.A. HABITANTE, A.M.Q.B. Phase transition of pigskin gelatin.2001. Food Hydrocolloids 15, 377-382. [en línea]. Disponible desde internet: www.sciencedirect.com/foodhyd.

SRIROTH, K. CHOLLAKUP, R. PIYACHOMKWAM, K. OATES, C. Biodegradable Plastics from Cassava Starch in Thailand. CIAT, 2007. 01 Enero 2010 [en línea]. Disponible desde internet: http://webapp.ciat.cgiar.org/asia_cassava/pdf/proceedings_workshop_00/538.pdf

STERNER, R. AMES, K. KIMBALL, B. A. Persistence of capsicum oleoresin in soil. International Biodeterioration & Biodegradation 49, 145-149, 2002.

TALJA, Riku A. Preparation and characterization of potato starch films plasticized with polyols. Disertación académica. Universidad de Helsinki. Departamento de Tecnología de alimentos. 2007.

TEIXEIRA, E.M. DA RO´Z, A.L. CARVALHO, A.J.F. CURVELO, A.A.S. The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. Carbohydrate Polymers 69 (2007) 619–62.

TENIA, R. ROJAS DE GASCUE, B. PRIN, J. L. HERNANDEZ, G. YANEZ, J. MULLER, A.J. Microscopía electrónica y SSA de polietilenos de ultra baja densidad. 2009. [en línea]. Disponible desde internet en: <http://www.ciasem2009.com.ar/upload_extended/ea32523__userid-288.pdf> [con acceso el 7-08-10].

TESTER, R. KARKALAS, J. Xin. Starch composition, fine structure and architecture. 2004. Journal of Cereal Science, 39, 151–165.

THITIPRAPHUNKUL, K. UTTAPAP, D. PIYACHOMKWAN, K. TAKEDA, Y. A comparative study of edible canna (*Canna edulis*) starch from different cultivars. Part II. Molecular structure of amylose and amylopectin. Carbohydrate Polymers Vol. 54, 4, 489-498. 2003.

THUNWALL, M. ALTSKAR, A. ANDERSSON, R. BOLDIZAR, A. KOCH, K. STADING, M. RIGDAHL, M. Some effects of processing on the molecular structure and morphology of thermoplastic starch. Carbohydrate Polymers Vol. 71, p. 591-597, 2008.

TIAN, Y. LIB, Y. XUA, X. JIN, Z. Starch retrogradation studied by thermogravimetric analysis (TGA). Carbohydrate Polymers, 1165-1168. 2011.

TOPUZ, A. and OZDEMIR, F. Assessment of carotenoids, capsaicinoids and ascorbic acid composition of some selected pepper cultivars (*Capsicum annuum* L.) grown in Turkey, Citado por SILVA, Lyria Yesenia. Extracción y purificación de capsaicina a partir del fruto de ají (*Capsicum chinense*). 2008. p. 23.

TRAN, T. PIYACHOMKWAN, K. SRIROTH, K. Gelatinization and Thermal Properties of Modified Cassava Starches. 2007. Vol. 59, pgs 46–55. Weinheim: Starch – Stärke.

UTTAPAP, D. CHUENKAMOL, B. PUTTANLEK, C. RUNGSARDTHONG, V. Characterization of low-substituted hydroxypropylated canna starch. Food Hydrocolloids 21, 1123-1132. 2007.

VALLS PORTA. El proceso de extrusión en cereales y habas de soja. I. Efecto de la extrusión sobre la utilización de nutrientes. Cotecnica. IX Curso de especialización FEDNA. Barcelona: 1993.

VEIGA-SANTOS, C.K. SUZUKI, K.F. NERY, M.P. CEREDA, A.R.P. SCAMPARINI. Evaluation of optical microscopy efficacy in evaluating cassava starch biofilms microstructure. 2008. LWT 41, 1506–1513. [en línea]. Disponible en internet: www.sciencedirect.com/ /lwt. [con acceso 03-02-11].

VELÁSQUEZ, Héctor; AVILA, Steban y CASAFÚS, Hamed. Caracterización Reológica de la Yuca (*manihot esculenta crantz*) parte I: respuesta la compresión unidireccional. 2007. p.26.

VILLADA, Héctor ^a. ACOSTA, Harold. VELASCO, Reinaldo. Investigación de Almidones Termoplásticos, Precursores de Productos Biodegradables. Información Tecnológica [online]. 2008, vol.19, n.2 [citado 2010-01-25], pp. 3-14. Disponible en: <http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S071807642008000200002&lng=es&nrm=iso>. ISSN 0718-0764. doi: 10.4067/S0718-07642008000200002.

VILLADA, H ^b. ALVIS, A. VÉLEZ, C. MENDOZA, M. Análisis Físico-Químico y Morfológico de Almidones de Ñame, Yuca y Papa y Determinación de la Viscosidad de las Pastas. 2008. Inf. tecnol. [online]. vol.19, n.1 [citado 2010-02-26], pp. 19-28 . Disponible en: <http://www.scielo.cl/pdf/infotec/v19n1/art04.pdf>

VILLADA, H. ACOSTA, H. VELASCO, R. Biopolímeros Naturales Usados en Empaques Biodegradables. Revista Unicordoba. Vol. 12:(2). Julio 25 2007. 13 enero 2010 [en línea]. Disponible desde internet: <http://www.unicordoba.edu.co/revistas/rta/documentos/12-2/122-1.pdf>

VILLADA, Héctor. Efecto de las variables de operación de un extrusor de huso sencillo en la producción de almidón termoplástico a partir de almidones agrios de yuca. Cali, 2005. Tesis doctoral. Universidad del Valle, Escuela de Ingeniería de Alimentos.

VILPOUS, O. y AVEROUS, L. Starch-based plastic. Book 3- Technology, use and potentialities of Latin American starchy tubers. 2002. p 8.

WALPOLE, C. WRIGGLESWORTH R. CAMPBELL, E. DRAY, A. Analogues of Capsaicin with Agonist Activity as Novel Analgesic Agents; Structure – Activity Studies, 1993. Citado por SILVA, Lyria Yesenia. Extracción y purificación de capsaicina a partir del fruto de ají (*Capsicum chinense*). 2008. p. 22.

XIAO, M. LU, D. XU, S. Starch-based completely Biodegradable Polymer Materials. Express Polymer Letters Vol.3, No.6 (2009) 366–375. 30 Marzo 2009. 1 enero 2010 [en línea]. Disponible desde internet: www.expresspolymlett.com/letolt.php?file=EPL-0000946&mi=a

XIAFEI, M. A. and JIUGAO, Y. Formamide as the plasticizer for thermoplastic starch. Journal of applied polymer science. 2004. Vol. 93, 1769-1773

XU, Y., KIM, K. M., HANNA, M. A. and NAG, D. chitosan-starch composite film: preparation and characterization. 2005. Industrial Crops and Products. Vol. 20, 185 – 192. [en línea]. Disponible en internet: www.sciencedirect.com/ /inderop. [con acceso 01-02-11].

YOKESAHACHART, C and R. YOKSAN. Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly (lactic acid). Carbohydrate Polymers, Vol. 83, 2011 p. 22-31.

YURYEV, V., I. NEMIROSVKAYA and T. MASLOVA. Phase state of starch gels at different water contents, Vol. 26, 1995. p. 43-46.

ZAMUDIO, Paul. Caracterización estructural de películas elaboradas con almidón modificado de plátano y con quitosano. México, 2009. Tesis doctoral. Instituto politécnico Nacional, Centro de Desarrollo de Productos Bióticos.

ZAMUDIO-FLORES, P. BELLO-PEREZ, L. VARGAS-TORRES, A. HERNÁNDEZ-URIBE, J. ROMERO-BASTIDA, C. Caracterización parcial de películas preparadas con almidón oxidado de plátano. Agrociencia 41: 837-844, 2007.

ZHONG, Q. XIA, W. Physicochemical properties of edible and preservative Films from Chitosan/Cassava Starch/Gelatin blend plasticized with glycerol. Food Technology and Biotechnology 46 (3) 262-269, 2008.

ZU-QUIANG, Huang, JIAN-PING, Lu, XUAN-HAI, Li, ZHANG-FA, Tong. Effect of mechanical activation on physic-chemical properties and structure of cassava starch. Carbohydrate polymers, 68, 2007. P. 128 – 135.

ANEXOS

ANEXO A. PROTOCOLO PARA LA DETERMINACIÓN DEL GRADO DE SUSTITUCIÓN MOLAR

Inicialmente se prepara la muestra, para ello se pesa de 0.05 a 0.1g de muestra en un matraz aforado de 100mL con desprendimiento lateral y se añadir aproximadamente 25mL de solución 2M H_2SO_4 , luego se pone la solución en un baño de agua hirviendo hasta que la muestra se diluya completamente, enfriar y diluir la solución con agua destilada hasta 100mL. A continuación, de las soluciones patrón se toma una alícuota de 0.5mL y se vierte en balones y/o tubos aforados de 25mL, con los tubos sumergidos en agua fría se añade gota – gota 4mL de Ácido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4). Mezclar bien y colocar los tubos en un baño de agua hirviendo exactamente por 7 minutos. Inmediatamente los tubos deben ser transferidos a un baño de hielo hasta que la solución se enfríe (aprox. 2 minutos). Añadir 0.3 mL de reactivo ninhidrina, verter el reactivo cuidadosamente en los tubos permitiendo que este se deslice suavemente por las paredes del tubo, inmediatamente agitar bien y colocar los tubos en un baño de agua a 25°C durante 100 minutos. Llevar los tubos a 12.5mL adicionando H_2SO_4 concentrado. Mezclar por inversión los tubos en varias ocasiones (NO AGITAR).

Inmediatamente transfiere una porción de la solución a las celdas empleadas para la lectura en el espectrofotómetro y se mide la absorbancia.

Medición de las absorbancias

Las absorbancias de las muestras se miden a una longitud de onda de 590 nm utilizando como patrón de referencia una curva estándar que se prepara a partir de una solución stock de 25 mL con 0.0121 mL (0.00164 moles) de propilenglicol ($C_3H_8O_2$, 99.5%, *Merck*) a 500 ppm; de esta solución madre se toman 6 puntos con las siguientes concentraciones:

7 ppm
14 ppm
21ppm
28 ppm
35 ppm

Esto garantizando que el contenido de propilenglicol en la curva patrón varíe entre 0 y 50 ug de propilenglicol por mL.

La curva estándar se prepara con el mismo procedimiento empleado en la preparación de las muestras.

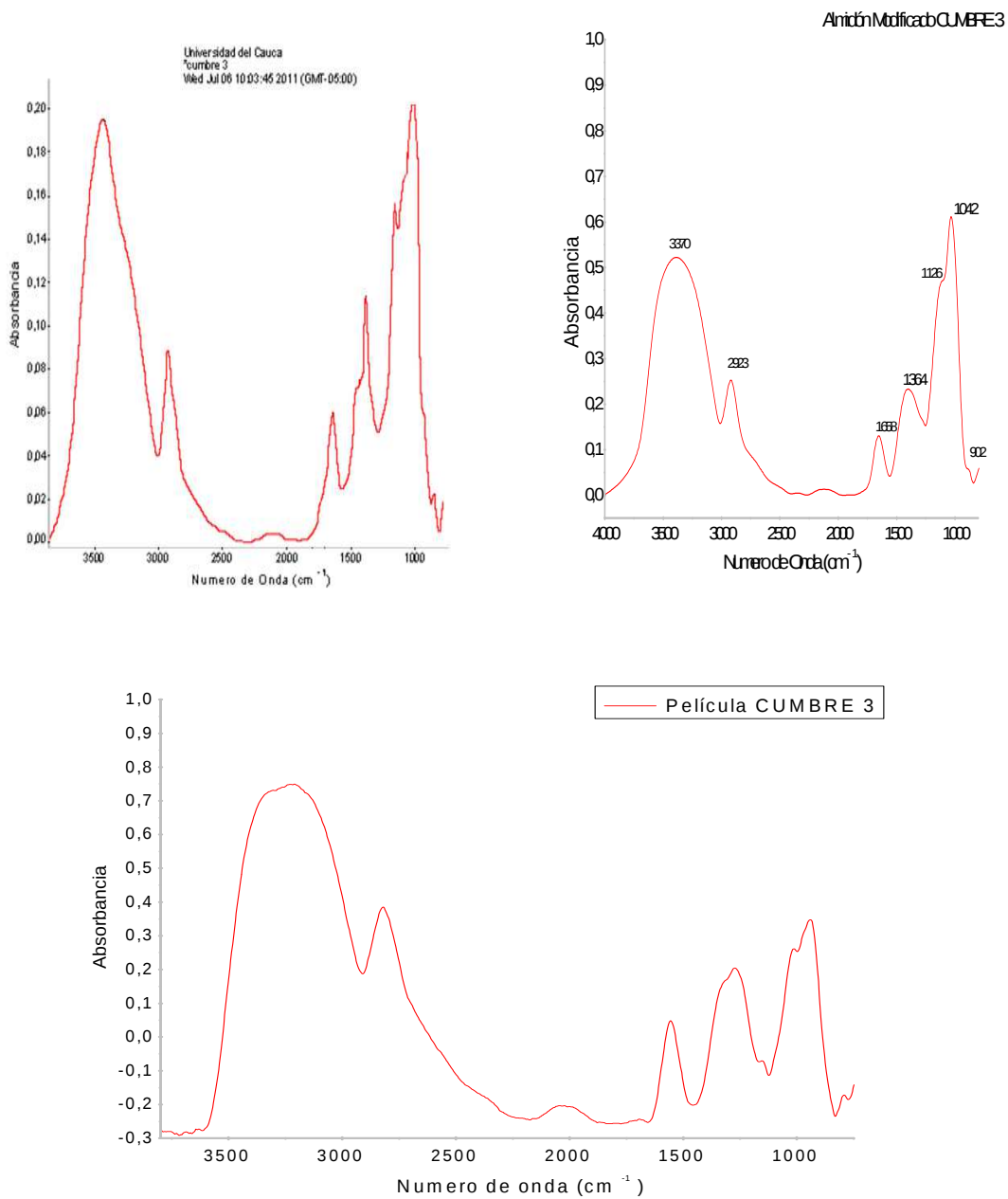
Este protocolo está basado en los artículos: Calorimetric determination of Propionaldehyde y A comparative account of conditions of synthesis of hydroxypropyl derivative from corn and amaranth starch. (Jones y Riddick, 1954; PAL, J. y SINGHAL, P, 1999)

ANEXO B. CUANTIFICACIÓN DEL GRADO DE SUSTITUCIÓN MOLAR DE ALMIDONES MODIFICADOS

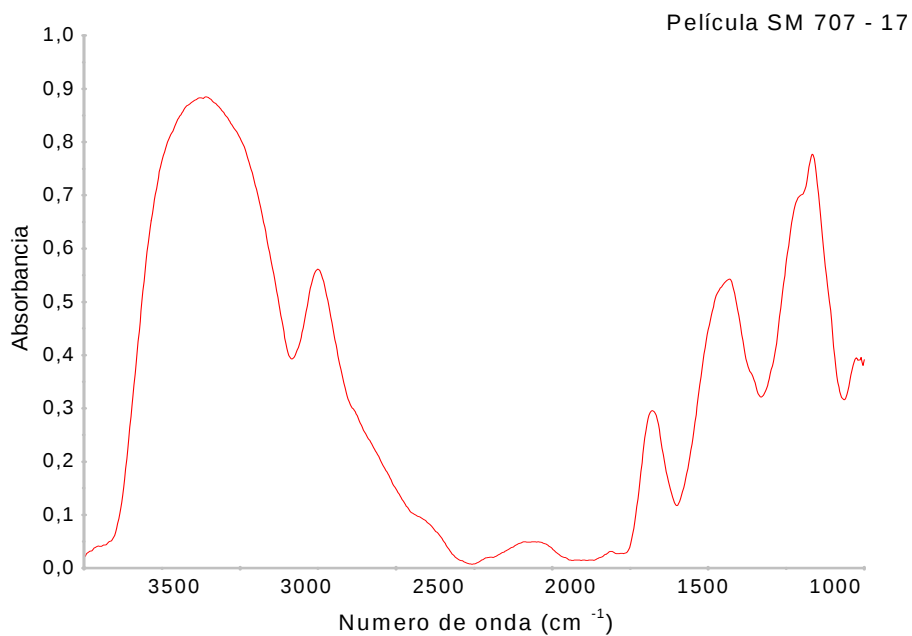
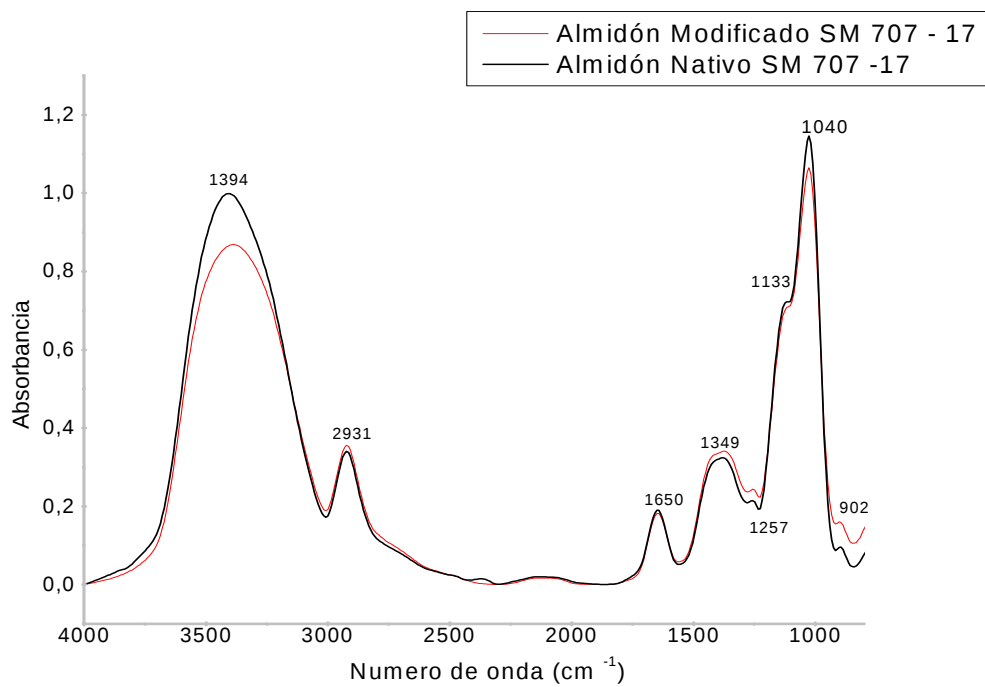
Peso muestra (g)	Variedad	Absorbancia	[PG]	[HP]	%HP	SM	Promedio	Desviación
50	cm 7138	0,0058	1,852750	1,438290	0,287658	0,00805	0,0082902	0,0003293
50		0,0069	1,959546	1,521196	0,304239	0,00852		
50	Cumbre 3	0,0044	1,708737	1,326493	0,265298	0,00742	0,0074505	2,99274E-05
50		0,0045	1,718446	1,334030	0,266806	0,00747		
50	Sm 707-17	0,0158	2,815533	2,185699	0,437139	0,01226	0,0107988	0,0020698
50		0,0089	2,145631	1,665653	0,333130	0,00933		

ANEXO C. ESPECTROS FT-IR DE LAS VARIEDADES DE ALMIDÓN SM 707 – 17 Y CUMBRE 3

VARIEDAD CUMBRE 3



FT-IR VARIEDAD SM 707 – 17



ANEXO D. RESULTADOS ARROJADOS POR EL SOFTWARE TRAPEZIUM2 VERSIÓN 2.33 PARA PRUEBAS MECÁNICAS LAS PELÍCULAS MODIFICADAS DE YUCA DE LAS VARIEDADES SM 707 – 17, CUMBRE 3 Y CM 7138 – 7
VARIEDAD: CM 7138 - 7

TRATAMIENTO		Max_Stress MPa	Max_Strain %
1	1 – 1	1.72905	137.449
	1 – 2	1.24685	162.674
	1 – 3	1.27092	137.449
	1 – 4	1.11792	137.600
	1 – 5	1.54522	220.852
	PROMEDIO	1.38199	159.205
2	2 – 1	1.42373	241.683
	2 – 2	1.24962	191.641
	2 – 3	1.41153	195.689
	2 – 4	1.52813	208.471
	2 – 5	1.16523	137.506
	PROMEDIO	1.35565	194.998
3	3 – 1	1.36054	204.263
	3 – 2	1.55855	195.748
	3 – 3	1.22088	204.087
	3 – 4	1.19964	137.387
	3 – 5	1.01843	137.386
	PROMEDIO	1.27161	175.774
4	4 – 1	1.52324	154.148
	4 – 2	1.55944	154.151
	4 – 3	1.39905	174.803
	4 – 4	1.40269	179.235
	4 – 5	1.28511	137.268
	PROMEDIO	1.43391	159.921
5	5 – 1	0.91421	133.351
	5 – 2	0.53136	120.910
	5 – 3	0.71007	120.840
	5 – 4	0.78984	183.189
	5 – 5	0.95956	208.337
	PROMEDIO	0.78100	153.325
	6 – 1	0.80676	133.251

	6 – 2	0.93576	170.937
	6 – 3	0.94454	149.931
	6 – 4	1.21611	221.004
	6 – 5	0.84221	187.545
	PROMEDIO	0.949076	172.534
7	7 – 1	0.56404	79.1770
	7 – 2	0.57156	116.422
	7 – 3	0.60391	125.061
	7 – 4	0.63977	116.543
	7 – 5	0.54574	112.457
	PROMEDIO	0.585004	252.451
8	8 – 1	0.93413	158.112
	8 - 2	0.70778	108.393
	8 - 3	1.04235	166.762
	8 - 4	0.78553	133.223
	8 - 5	0.93358	183.130
	PROMEDIO	0.880674	149.924

VARIEDAD CUMBRE 3

TRATAMIENTO		Max_Stress	Max_Strain
		MPa	%
1	1 – 1	0.89014	204.035
	1 – 2	0.56919	108.325
	1 – 3	0.59778	104.074
	1 – 4	1.01393	191.828
	1 – 5	1.05741	216.670
	PROMEDIO	0.825690	164.986
2	2 – 1	0.85926	229.329
	2 – 2	0.82469	216.548
	2 – 3	0.97265	212.678
	2 – 4	0.84355	187.353
	2 – 5	0.79318	170.879
	PROMEDIO	0.858666	203.357
3	3 – 1	1.19912	175.143
	3 – 2	0.83076	166.795
	3 – 3	1.17087	195.802
	3 – 4	0.94474	162.301
	3 – 5	1.12605	195.926
	PROMEDIO	1.05431	179.193
	4 – 1	0.72275	137.391

	4 – 2	1.04328	195.905
	4 – 3	1.13694	216.783
	4 – 4	1.00802	179.169
	4 – 5	0.80701	191.465
	PROMEDIO	0.943600	184.143
5	5 – 1	0.67944	241.867
	5 – 2	0.63443	195.998
	5 – 3	0.53052	183.189
	5 – 4	0.57475	170.879
	5 – 5	0.65215	216.821
	PROMEDIO	0.614258	201.751
6	6 – 1	0.46159	158.435
	6 – 2	0.50397	175.046
	6 – 3	0.60031	175.048
	6 – 4	0.53304	179.019
	6 – 5	0.32730	99.9840
	PROMEDIO	0.485242	157.506
7	7 – 1	0.71438	166.836
	7 – 2	0.49891	154.314
	7 – 3	0.41761	87.5470
	7 – 4	0.37727	95.7267
	7 – 5	0.62320	170.981
	PROMEDIO	0.52627	135.081
8	8 – 1	0.70461	200.096
	8 - 2	0.69752	204.169
	8 - 3	0.63848	208.133
	8 - 4	0.82698	237.326
	8 - 5	0.73988	191.669
	PROMEDIO	0.72149	208.279

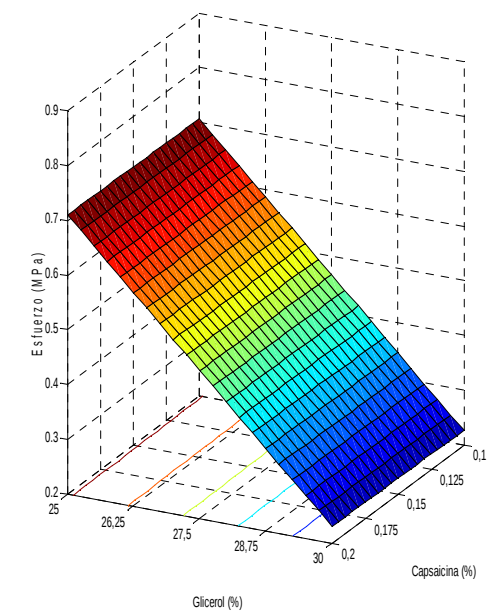
VARIEDAD SM 707-17

TRATAMIENTO		Max_Stress MPa	Max_Strain %
1	1 – 1	1.07668	199.956
	1 – 2	1.15634	223.526
	1 – 3	1.12415	222.761
	1 – 4	1.10525	187.110
	1 – 5	1.13513	193.072
	PROMEDIO	1.11951	205.285
	2 – 1	0.74986	179.683

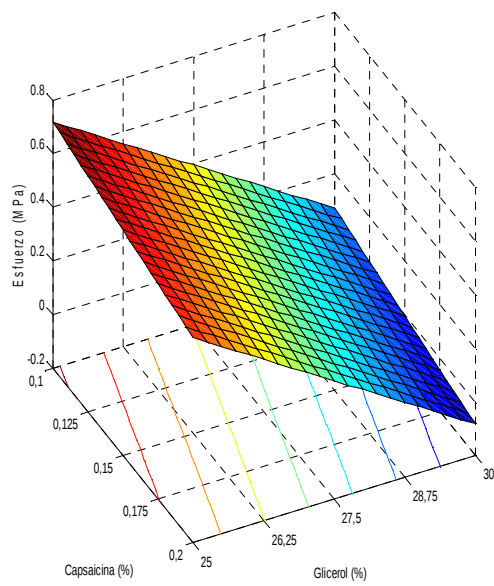
	2 – 2	0.90532	178.751
	2 – 3	0.91429	189.658
	2 – 4	0.93459	202.815
	2 – 5	0.91773	205.130
	PROMEDIO	0.88435	191.207
3	3 – 1	0.94263	129.923
	3 – 2	0.98757	201.607
	3 – 3	0.83591	143.778
	3 – 4	1.01274	204.561
	3 – 5	1.05827	181.519
	PROMEDIO	0.96742	172.278
4	4 – 1	1.38444	211.760
	4 – 2	0.80815	178.941
	4 – 3	0.94207	155.160
	4 – 4	1.16294	173.667
	4 – 5	1.28751	173.695
	PROMEDIO	1.11702	178.645
5	5 – 1	0.71897	107.369
	5 – 2	0.94004	155.388
	5 – 3	0.62519	148.501
	5 – 4	0.40794	212.495
	5 – 5	0.58952	164.840
	PROMEDIO	0.65633	157.719
6	6 – 1	0.56885	138.524
	6 – 2	0.48333	128.301
	6 – 3	0.39375	157.612
	6 – 4	0.56661	134.469
	6 – 5	0.58162	133.636
	PROMEDIO	0.51883	138.508
7	7 – 1	0.26644	147.560
	7 – 2	0.47602	143.579
	7 – 3	0.46078	183.889
	7 – 4	0.37343	144.473
	7 – 5	0.36369	123.132
	PROMEDIO	0.38807	148.527
8	8 – 1	0.68331	191.319
	8 - 2	0.74079	175.383
	8 - 3	0.68001	188.726
	8 - 4	0.83923	184.530
	8 - 5	0.70052	169.824
	PROMEDIO	0.72877	181.956

ANEXO E. SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA EL ESFUERZO DE PELÍCULAS DE LAS VARIEDADES CM 7138 - 7, CUMBRE 3 Y SM 707-17

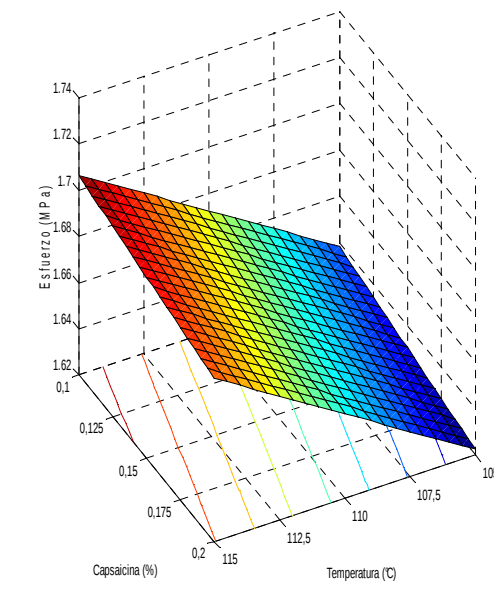
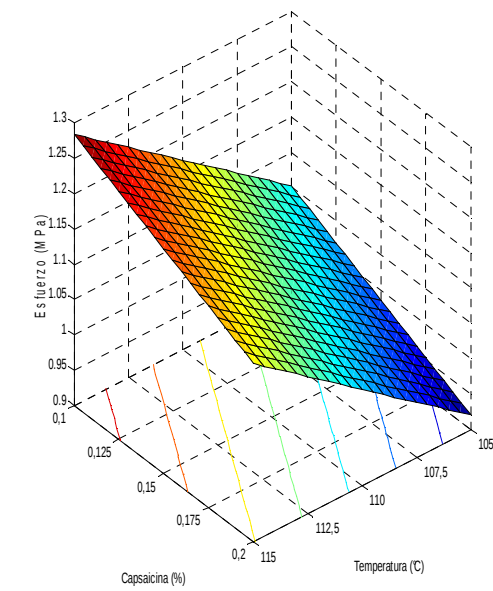
VARIEDAD CM 7138 – 7



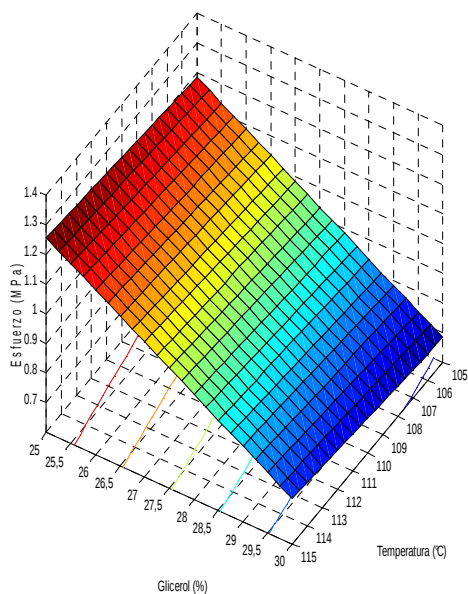
Temperatura fija a nivel alto (115 °C)



Temperatura fija a nivel bajo (105 °C)



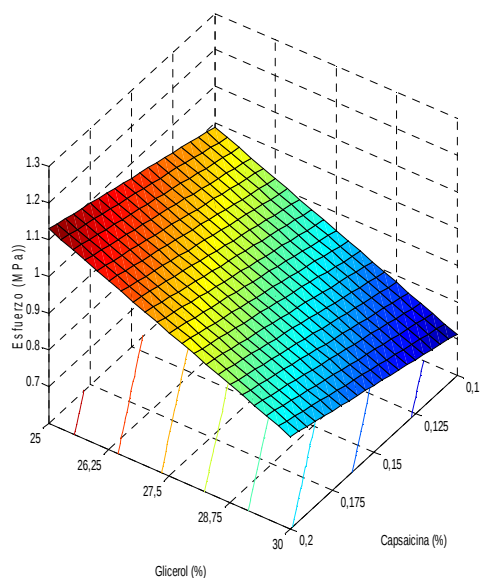
Glicerol fijo a nivel alto (30%)
(25%)



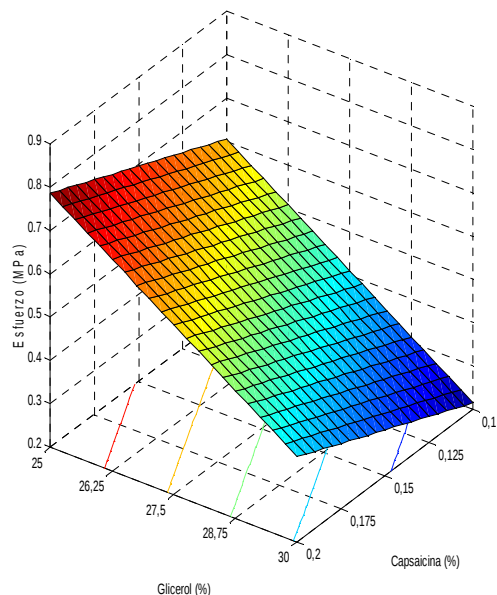
Glicerol fijo a nivel bajo (25%)

Capsaicina fija a nivel bajo (0,1)

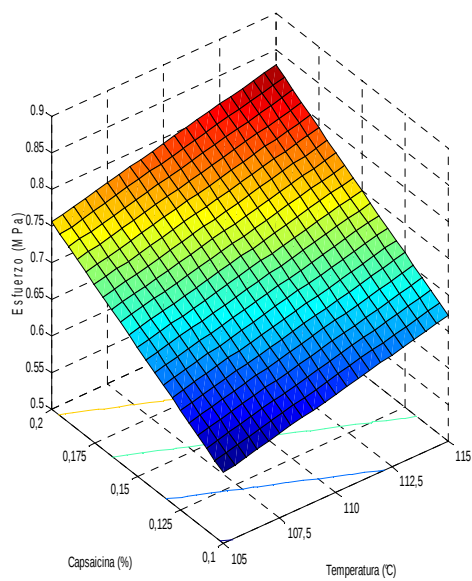
VARIEDAD CUMBRE 3



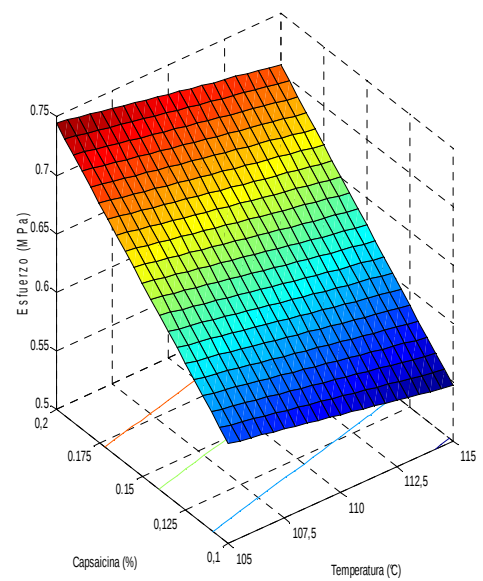
Temperatura fija a nivel alto (115 °C)



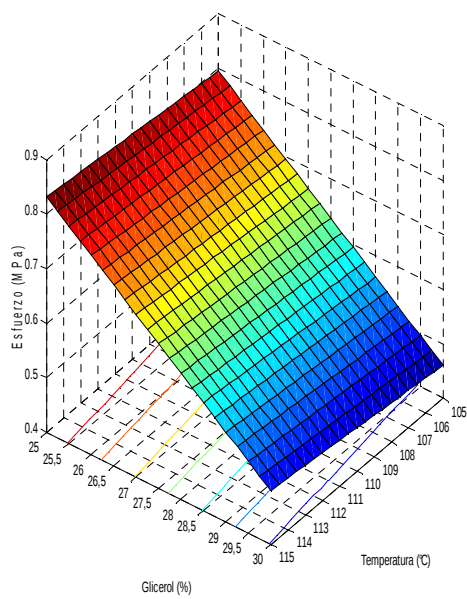
Temperatura fija a nivel bajo (105 °C)



Glicerol fijo a nivel alto (30%)
(25%)

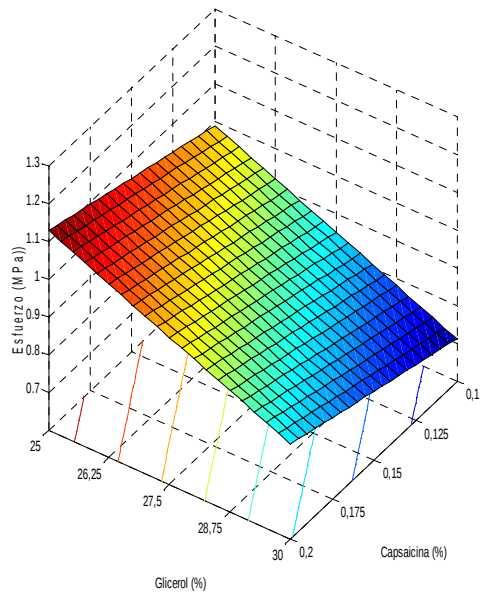


Glicerol fijo a nivel bajo (25%)

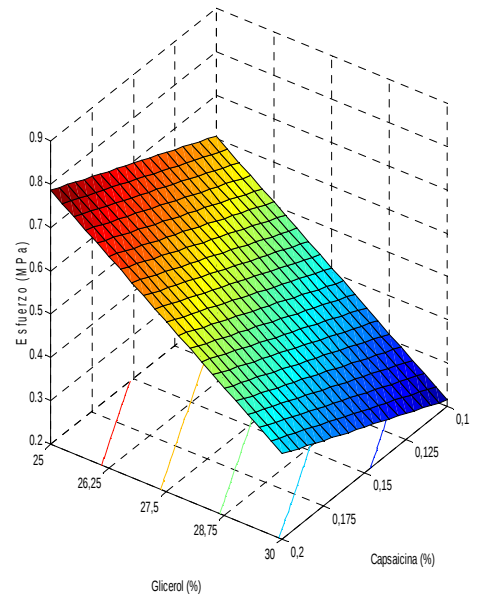


Capsaicina fijo a nivel bajo (0,1%)

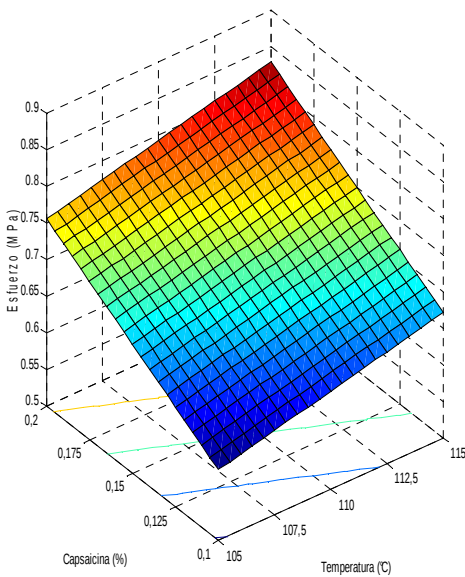
VARIEDAD SM 707 – 17



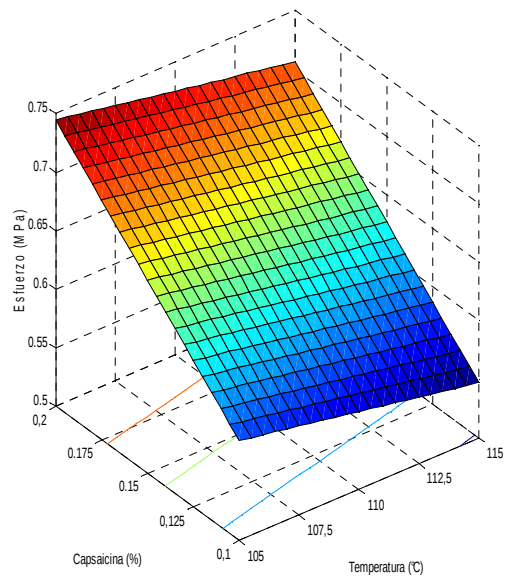
Temperatura fija a nivel alto (115°C)



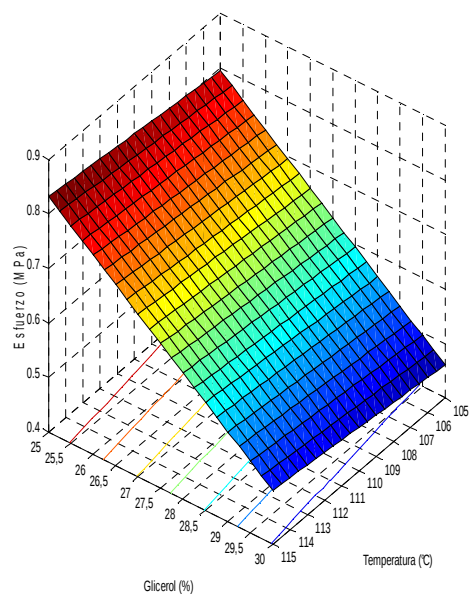
Temperatura fija a nivel bajo (105°C)



Glicerol fijo a nivel alto (30%)



Glicerol fijo a nivel bajo (25%)



Capsaicina fijo a nivel bajo (0,1%)

ANEXO F. PROGRAMACIÓN EN MATLAB®

Variedad CM 7138 – 7 para esfuerzo a un nivel fijo de capsaicina (alto).

MODELO $Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_3^2 + \beta_5 X_1 X_2 + \beta_6 X_1 X_3 + \beta_7 X_2 X_3$

```
clear all, clf, close all;
```

```
Y=[1.382 1.356 1.272 1.434 0.781 0.949 0.585 0.88 0.560 0.675]'
```

```
X=[1 -1 -1 -1 1 1 1 1 1;  
1 1 -1 -1 1 -1 -1 1;  
1 -1 1 -1 1 -1 1 -1;  
1 1 1 -1 1 1 -1 -1;  
1 -1 -1 1 1 1 -1 -1;  
1 1 -1 1 1 -1 1 -1;  
1 -1 1 1 1 -1 -1 1;  
1 1 1 1 1 1 1 1;  
1 0 0 0 0 0 0 0;  
1 0 0 0 0 0 0 0]
```

```
Beta=[inv(X'*X)]*X'*Y
```

```
Y=X*Beta
```

```
X2=1;
```

```
[X1,X3]=meshgrid(-1:0.1:1,-1:0.1:1);
```

```
Y=0.6175+0.0749*X1-0.0371*X2-0.2811*X3+0.4624*X3^2+0.0394*X1*X2+0.0409*X1*X3-  
0.0291*X2*X3;  
surfc(X1,X3,Y)
```

Variedad CM 7138 – 7 para esfuerzo a un nivel fijo de temperatura (alto).

MODELO $Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_3^2 + \beta_5 X_1 X_2 + \beta_6 X_1 X_3 + \beta_7 X_2 X_3$

clear all, clf, close all;

Y=[1.382 1.356 1.272 1.434 0.781 0.949 0.585 0.88 0.560 0.675]'

X=[1 -1 -1 -1 1 1 1 1;
1 1 -1 -1 1 -1 -1 1;
1 -1 1 -1 1 -1 1 -1;
1 1 1 -1 1 1 -1 -1;
1 -1 -1 1 1 1 -1 -1;
1 1 -1 1 1 -1 1 -1;
1 -1 1 1 1 -1 -1 1;
1 1 1 1 1 1 1 1;
1 0 0 0 0 0 0 0;
1 0 0 0 0 0 0 0]

Beta=[inv(X'*X)]*X'*Y

Y=X*Beta

X1=1;

[X2,X3]=meshgrid(-1:0.1:1,-1:0.1:1);

Y=0.6175+0.0749*X1-0.0371*X2-0.2811*X3+0.4624*X3^2+0.0394*X1*X2+0.0409*X1*X3-
0.0291*X2*X3;
surf(X2,X3,Y)

Variedad CM 7138 – 7 para esfuerzo a un nivel fijo de glicerol (alto).

MODELO $Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_3^2 + \beta_5 X_1 X_2 + \beta_6 X_1 X_3 + \beta_7 X_2 X_3$

clear all, clf, close all;

Y=[1.382 1.356 1.272 1.434 0.781 0.949 0.585 0.88 0.560 0.675]'

X=[1 -1 -1 -1 1 1 1 1;
1 1 -1 -1 1 -1 -1 1;
1 -1 1 -1 1 -1 1 -1;
1 1 1 -1 1 1 -1 -1;
1 -1 -1 1 1 1 -1 -1;
1 1 -1 1 1 -1 1 -1;
1 -1 1 1 1 -1 -1 1;
1 1 1 1 1 1 1 1;
1 0 0 0 0 0 0 0;
1 0 0 0 0 0 0 0]

Beta=[inv(X'*X)]*X'*Y

Y=X*Beta

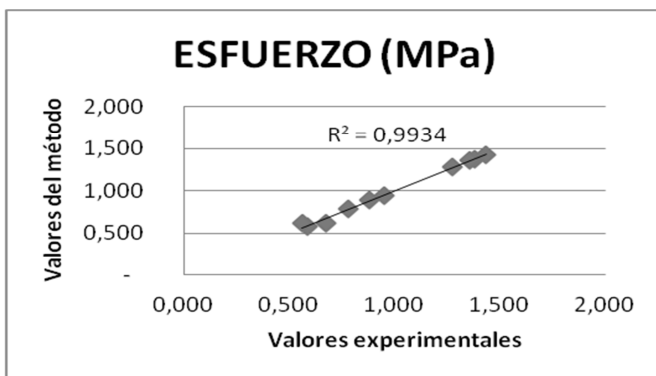
X3=1;

[X1,X2]=meshgrid(-1:0.1:1,-1:0.1:1);

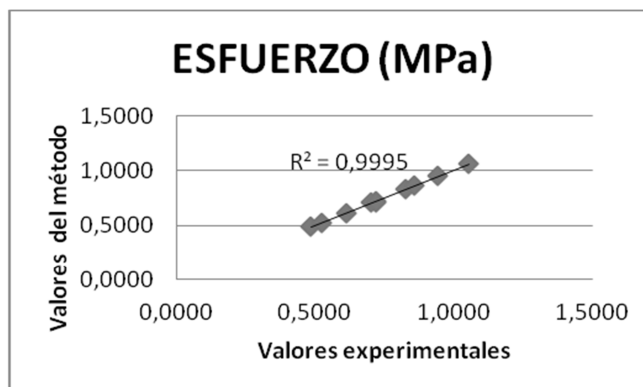
Y=0.6175+0.0749*X1-0.0371*X2-0.2811*X3+0.4624*X3^2+0.0394*X1*X2+0.0409*X1*X3-
0.0291*X2*X3;
surf(X1,X2,Y)

ANEXO G. CORRELACIÓN DE DATOS PARA ESFUERZO DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN

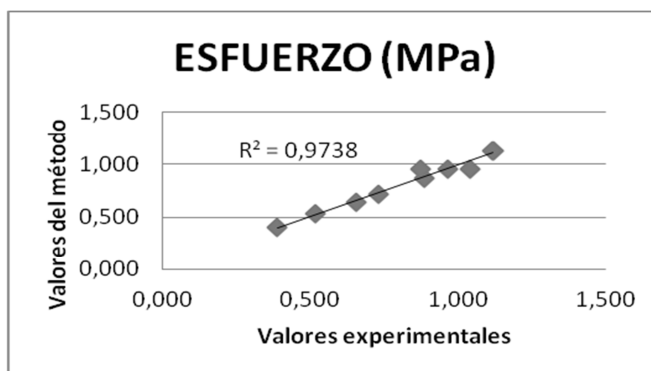
CORRELACIÓN PARA ESFUERZO DE LA VARIEDAD CM 7138 -7



CORRELACIÓN PARA ESFUERZO DE LA VARIEDAD CUMBRE 3



CORRELACIÓN PARA ESFUERZO DE LA VARIEDAD SM 707 – 17

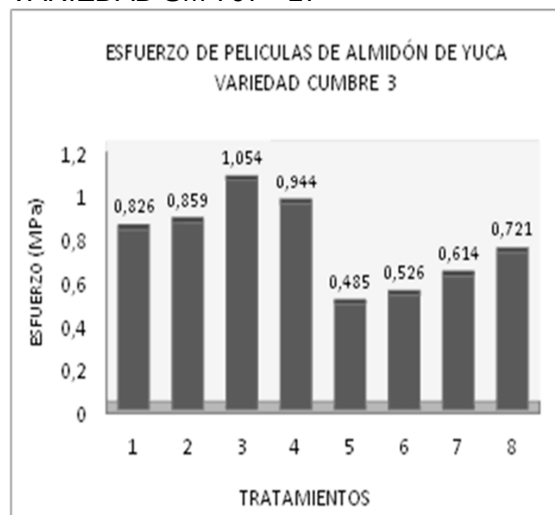


ANEXO H. GRÁFICA DE BARRAS PARA ESFUERZO DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN



ESFUERZO DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN MODIFICADO DE YUCA VARIEDAD CM 7138-7

ESFUERZO DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN MODIFICADO DE YUCA VARIEDAD SM 707 - 17

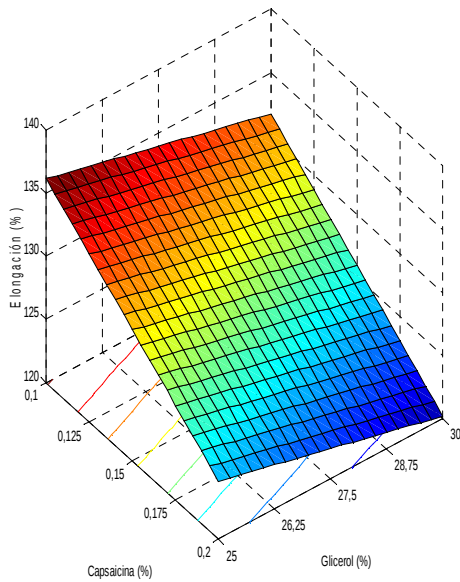


ESFUERZO DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN MODIFICADO DE YUCA VARIEDAD CUMBRE 3

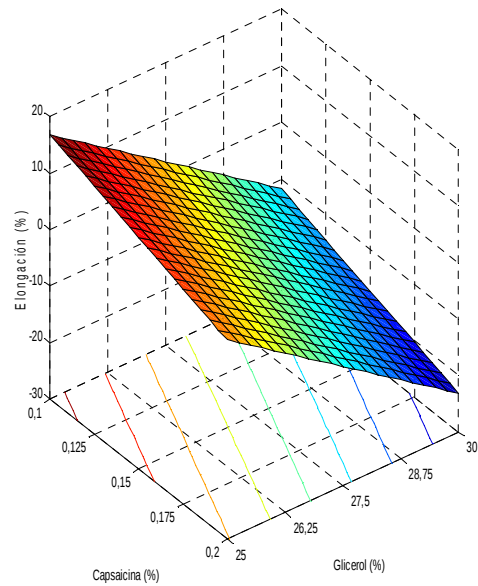


ANEXO I. SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA LA ELONGACIÓN PELÍCULAS OBTENIDAS A PARTIR DE LAS VARIEDADES CM 7138 - 7, CUMBRE 3 y SM 707-17

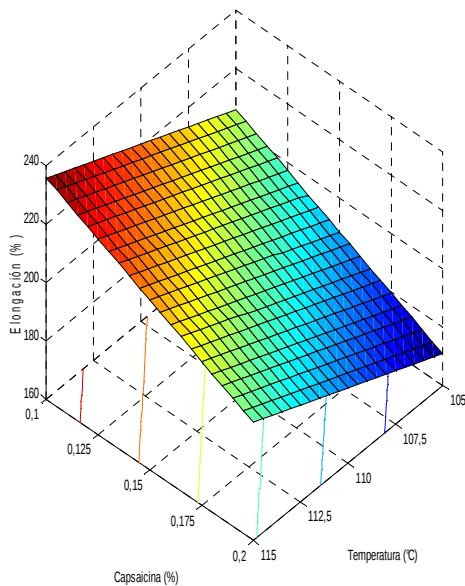
VARIEDAD CM 7138 - 7



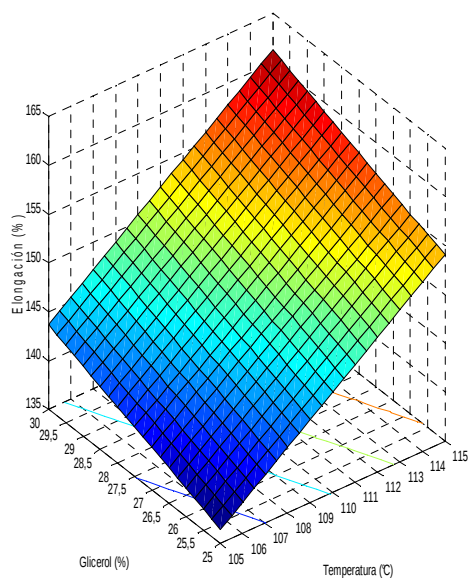
Temperatura fija a nivel alto (115 °C)



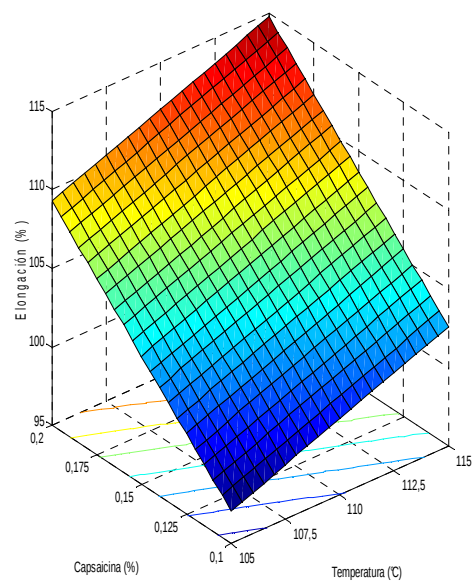
Temperatura fija a nivel alto (105 °C)



Glicerol fijo a nivel alto (30%)

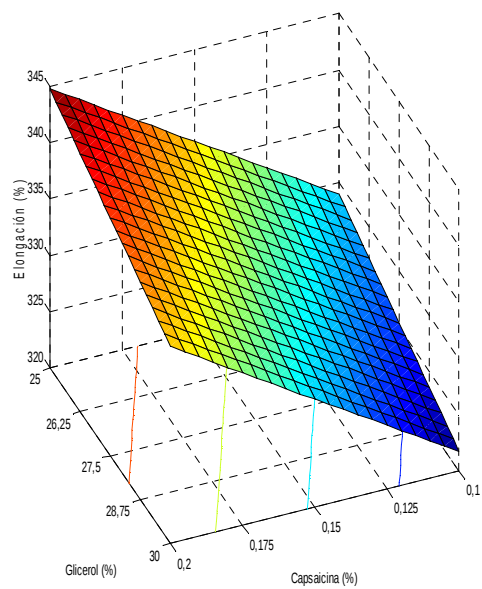


Capsaicina fijo a nivel bajo (0,1%)

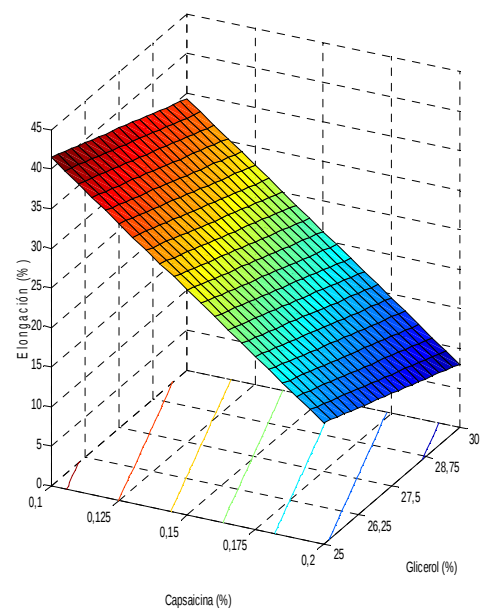


Glicerol fijo a nivel bajo (25%)

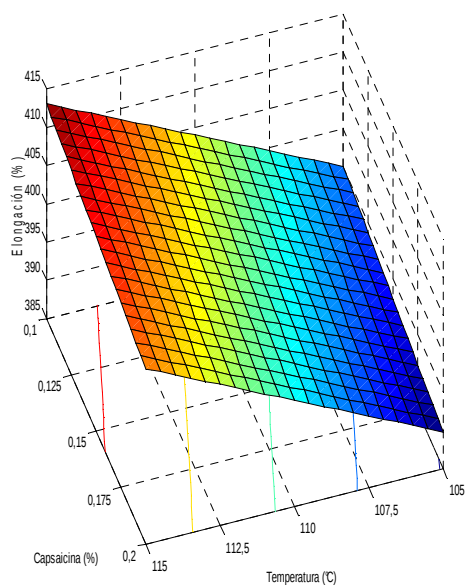
VARIEDAD CUMBRE 3



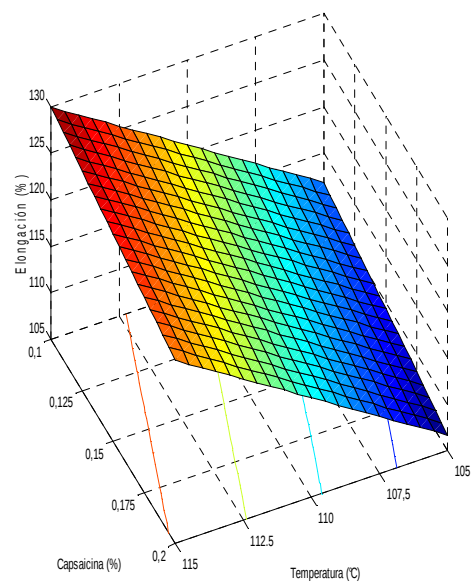
Temperatura fija a nivel alto (115 °C)



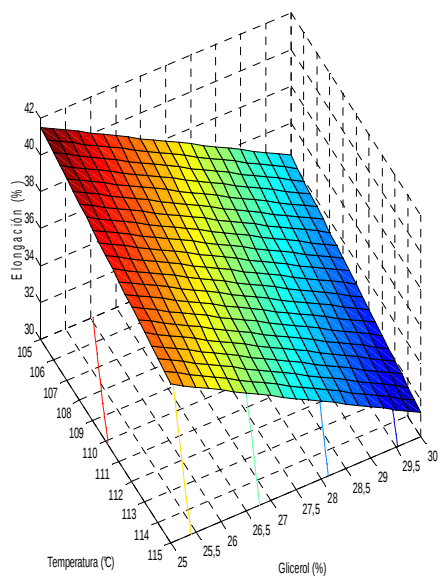
Temperatura fija a nivel alto (105 °C)



Glicerol fijo a nivel alto (30%)

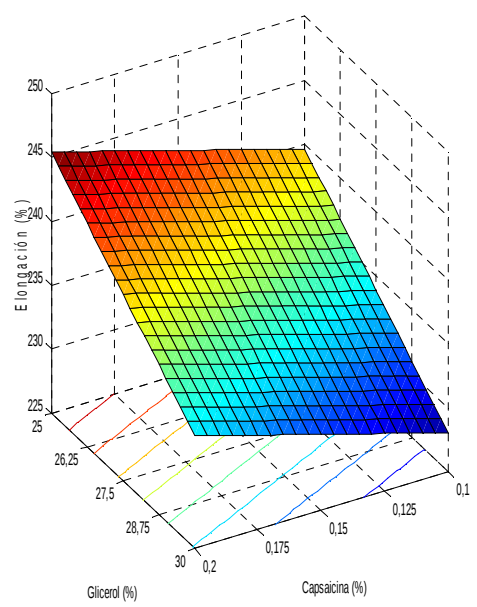


Glicerol fijo a nivel bajo (25%)

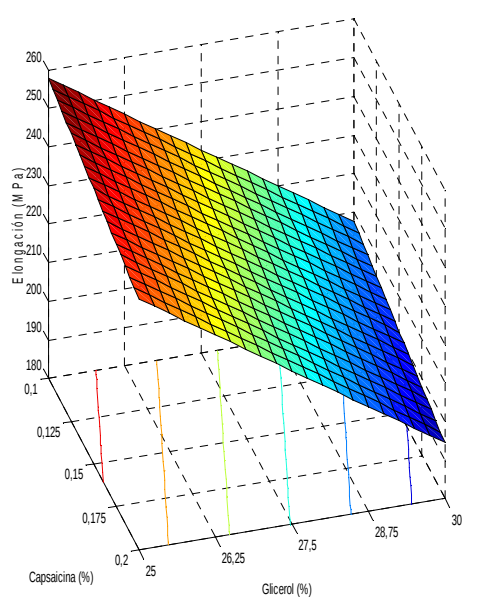


Capsaicina fijo a nivel bajo (0,1%)

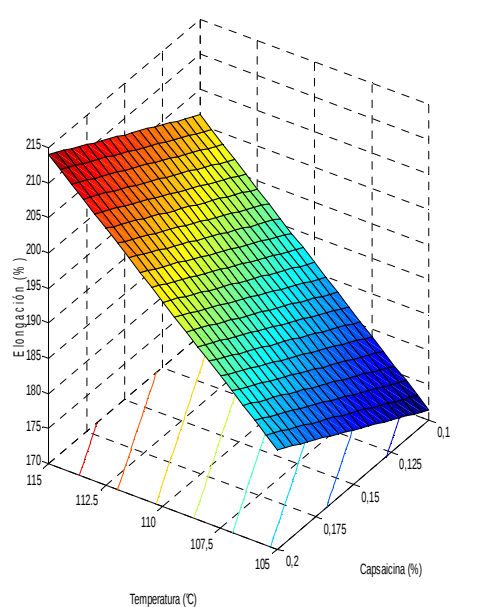
VARIEDAD SM 707 – 17



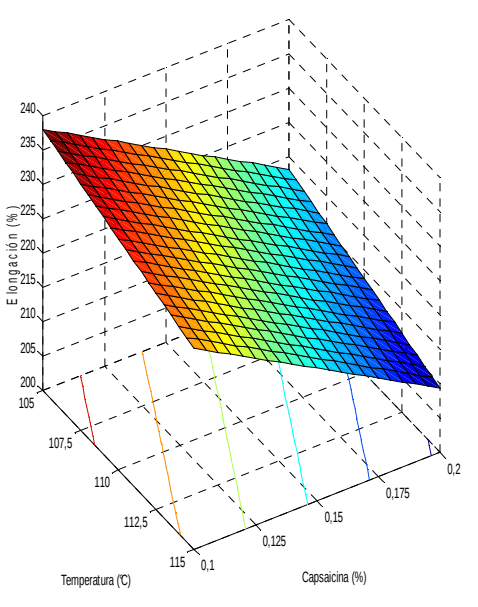
Temperatura fija a nivel alto (105 °C)



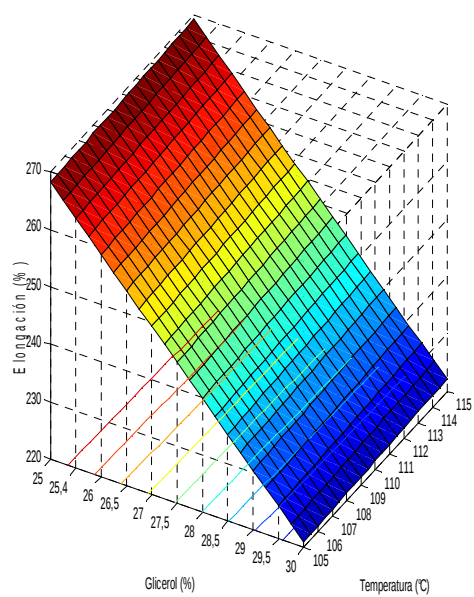
Temperatura fija a nivel alto (115 °C)



Glicerol fijo a nivel alto (30%)



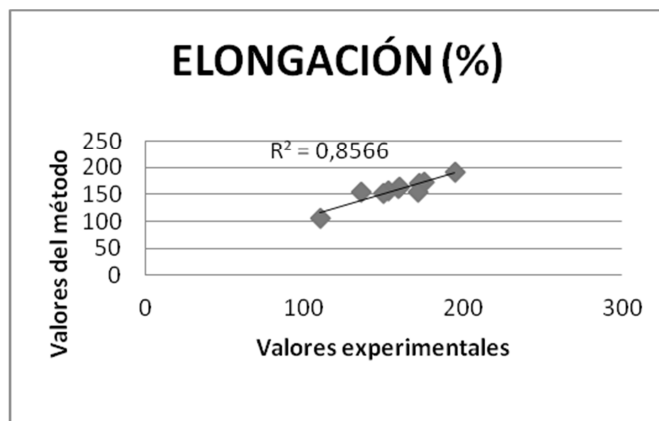
Glicerol fijo a nivel bajo (25%)



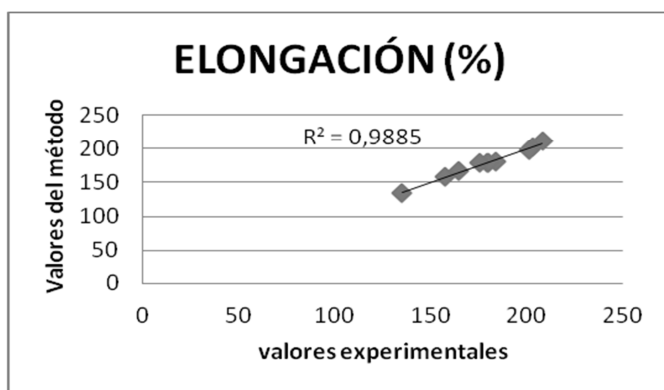
Capsaicina fijo a nivel bajo (0,1%)

ANEXO J. CORRELACIÓN PARA ELONGACIÓN DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN DE YUCA MODIFICADO

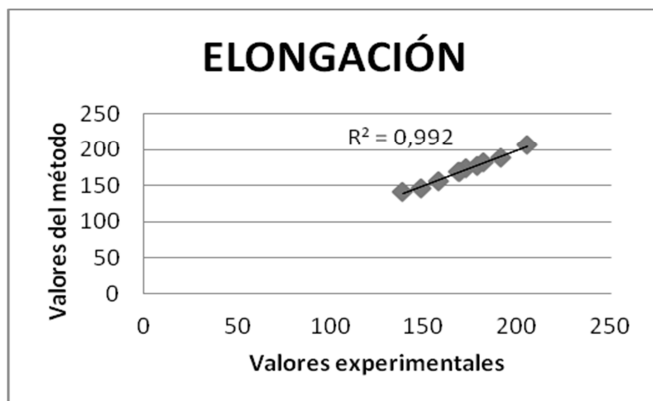
CORRELACIÓN PARA ELONGACIÓN DE LA VARIEDAD CM 7138 -7



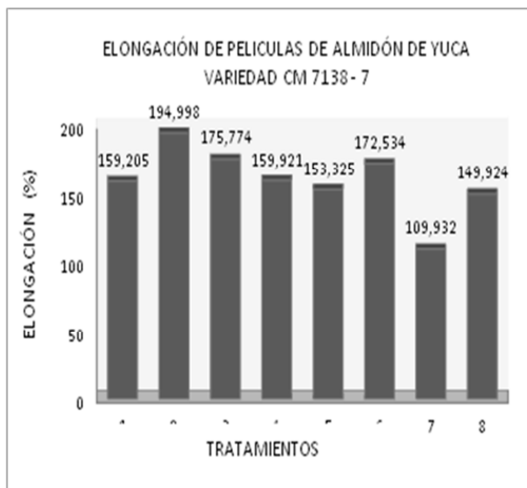
CORRELACIÓN PARA ELONGACIÓN DE LA VARIEDAD CUMBRE 3



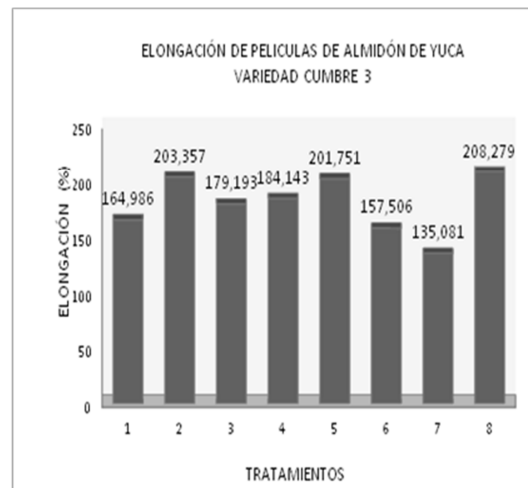
CORRELACIÓN PARA ELONGACIÓN DE LA VARIEDAD SM 707 – 17



ANEXO K. GRÁFICA DE BARRAS PARA ELONGACIÓN



ELONGACIÓN DE PELÍCULAS
DE ALMIDÓN MODIFICADO DE YUCA
VARIEDAD CM 7138-7



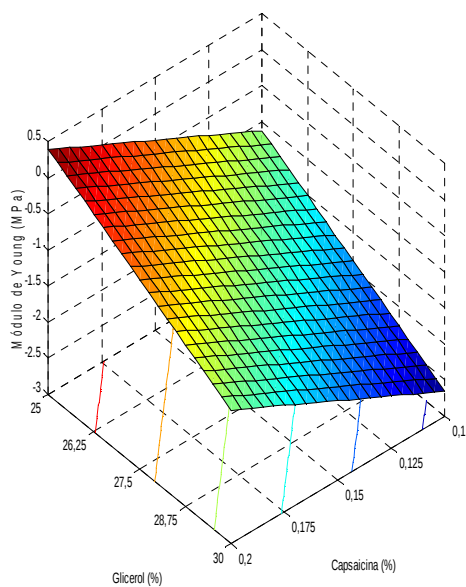
ELONGACIÓN DE PELÍCULAS
DE ALMIDÓN MODIFICADO DE YUCA
VARIEDAD CUMBRE 3



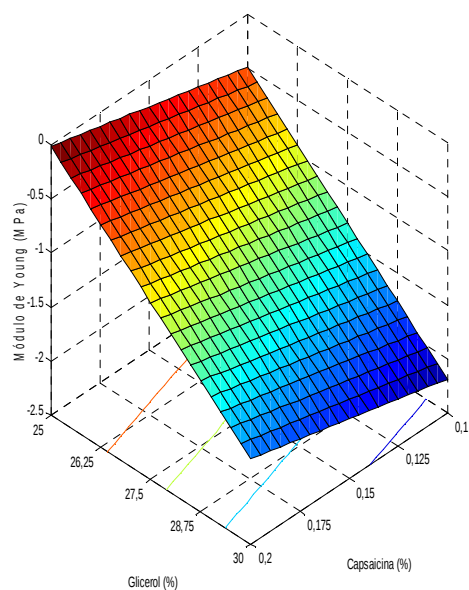
ELONGACIÓN DE PELÍCULAS
DE ALMIDÓN MODIFICADO DE YUCA
VARIEDAD SM 707-17

ANEXO L. SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA EL MÓDULO DE YOUNG DE PELÍCULAS OBTENIDAS A PARTIR DE LAS VARIEDADES CM 7138 - 7, CUMBRE 3 Y SM 707-17

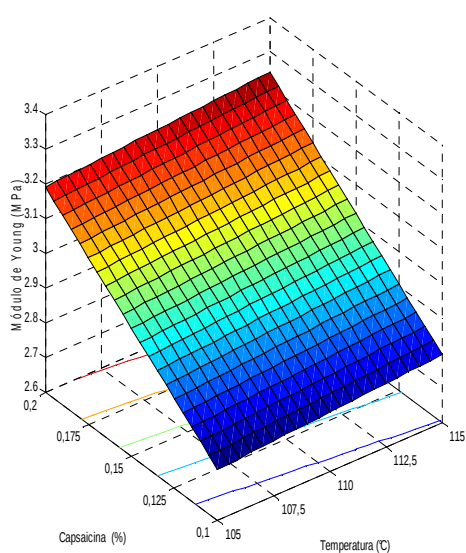
VARIEDAD CM 7138 – 7



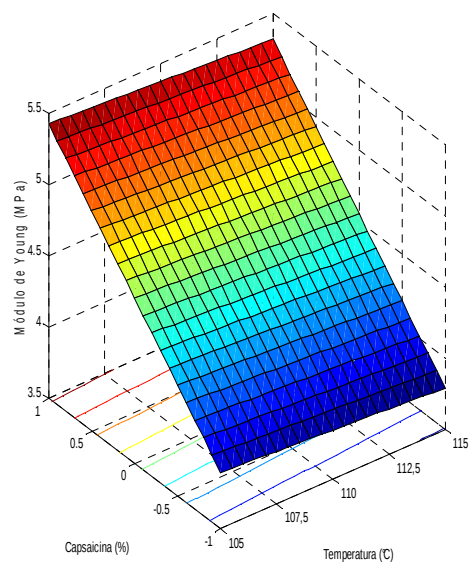
Temperatura fija a nivel alto (115 °C)



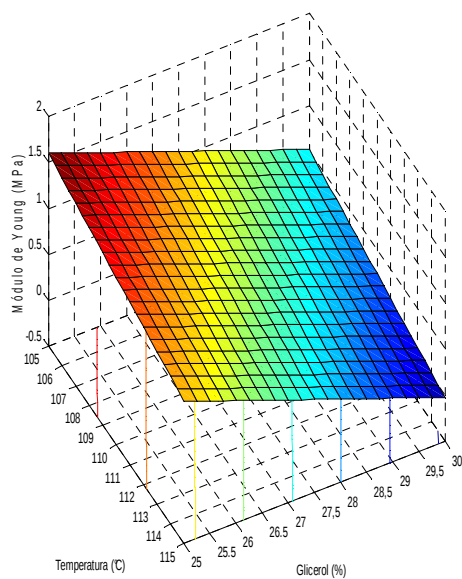
Temperatura fija a nivel alto (105 °C)



Glicerol fijo a nivel alto (30%)

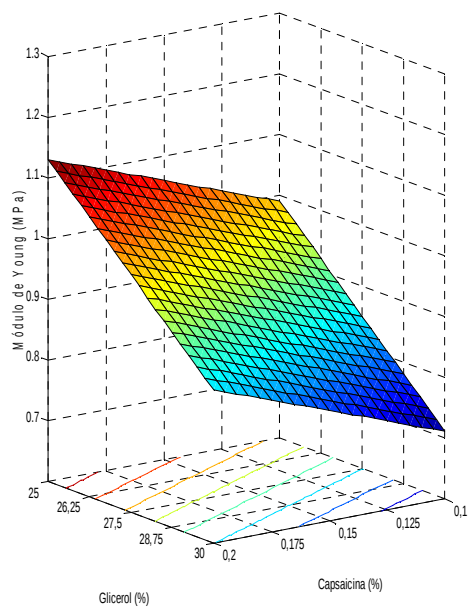


Glicerol fijo a nivel bajo (25%)

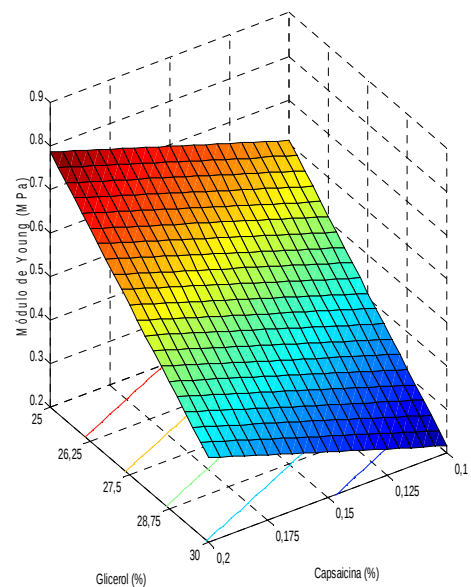


Capsaicina fijo a nivel bajo (0,1%)

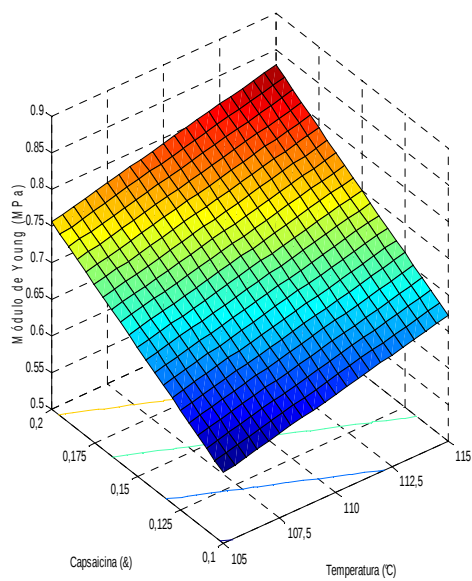
VARIEDAD CUMBRE 3



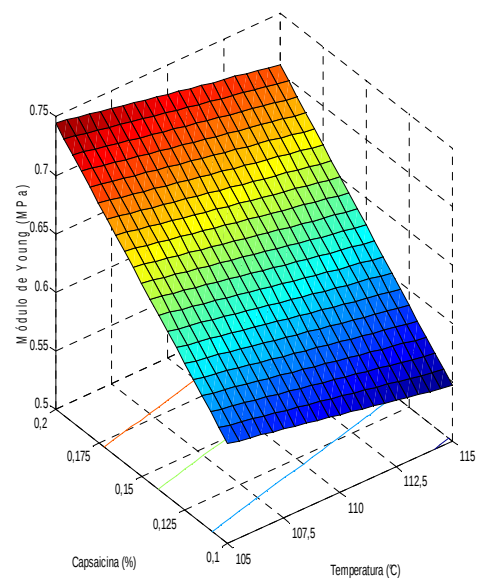
Temperatura fija a nivel alto (115 °C)



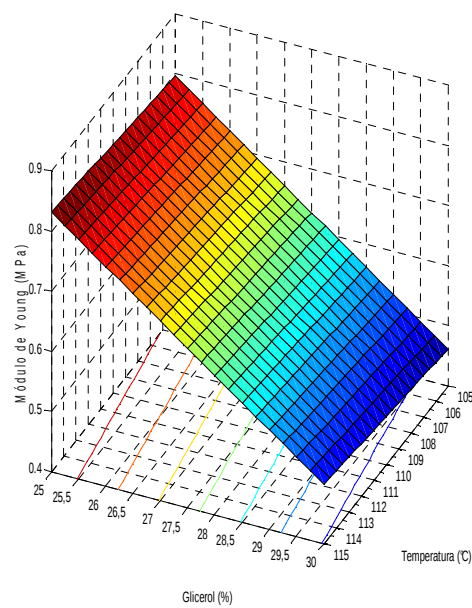
Temperatura fija a nivel bajo (105 °C)



Glicerol fijo a nivel alto (30%)

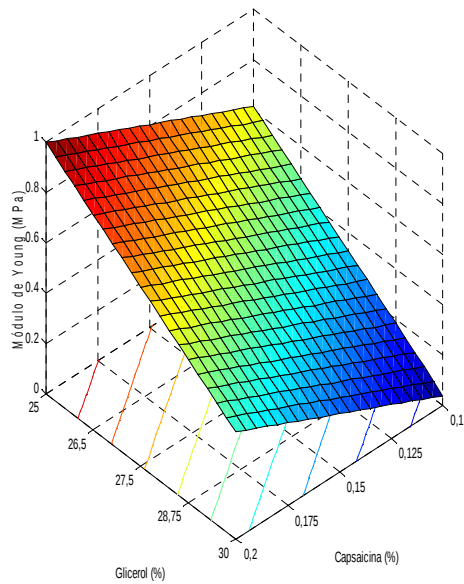


Glicerol fijo a nivel bajo (25%)

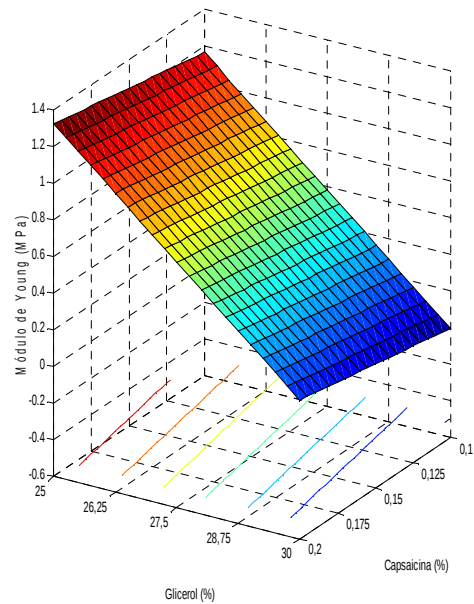


Capsaicina fija a nivel bajo (0,1%)

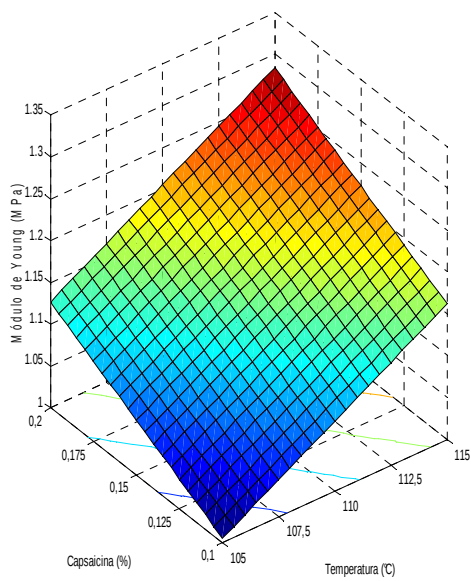
VARIEDAD SM 707 – 17



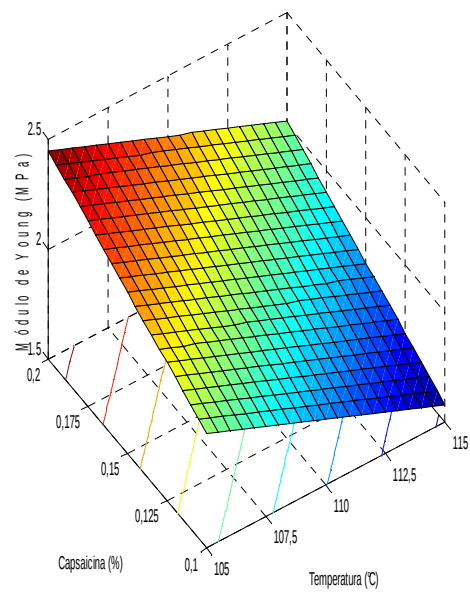
Temperatura fija a nivel alto (115 °C)



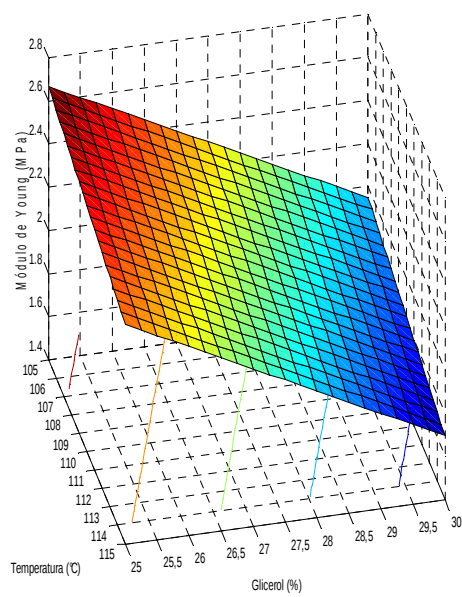
Temperatura fija a nivel bajo (105 °C)



Glicerol fijo a nivel alto (30%)



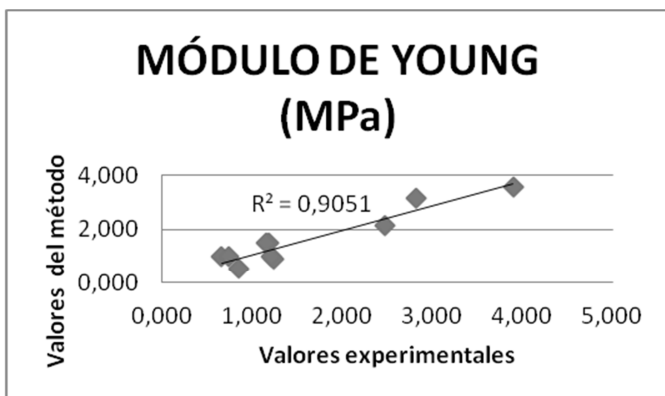
Glicerol fijo a nivel bajo (25%)



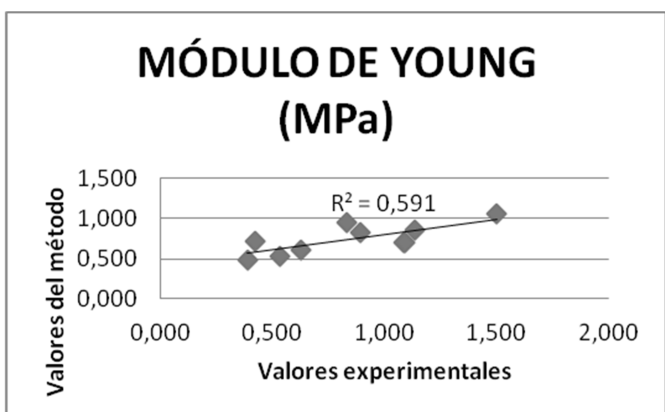
Capsaicina fija a nivel bajo (0,1%)

ANEXO M. CORRELACIÓN PARA MÓDULO DE YOUNG DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN MODIFICADO DE YUCA

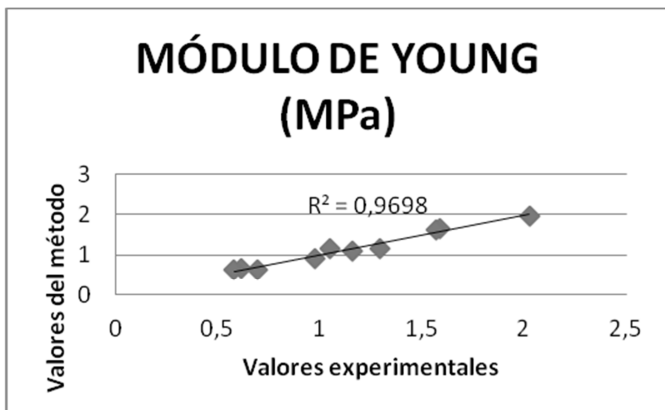
CORRELACIÓN PARA MÓDULO DE YOUNG DE LA VARIEDAD CM 7138 -7



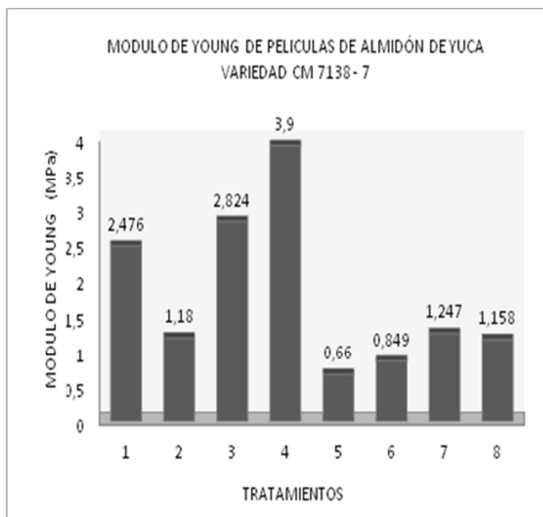
CORRELACIÓN PARA MÓDULO DE YOUNG DE LA VARIEDAD CUMBRE 3



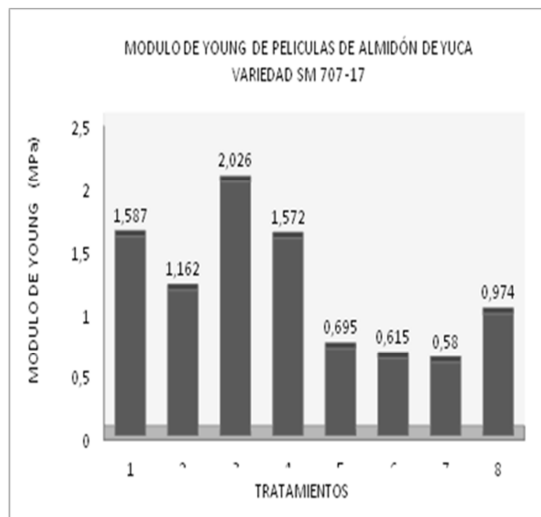
CORRELACIÓN PARA MÓDULO DE YOUNG DE LA VARIEDAD SM 707 – 17



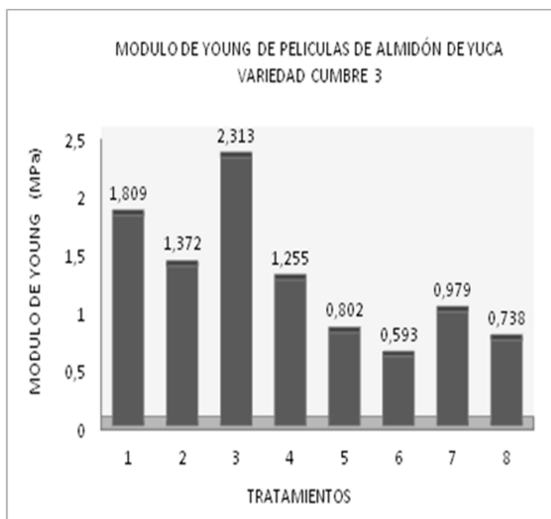
ANEXO N. GRÁFICA DE BARRAS PARA MODULO DE YOUNG DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN DE YUCA MODIFICADO



MÓDULO DE YOUNG DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN MODIFICADO DE YUCA
VARIEDAD CM 7138 – 7



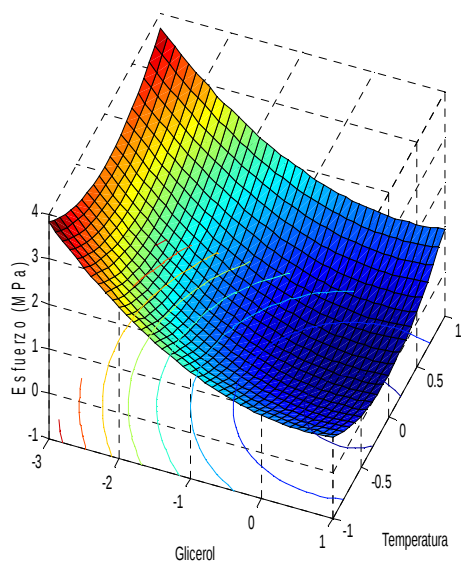
MÓDULO DE YOUNG DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN MODIFICADO DE YUCA
VARIEDAD SM 707 – 17



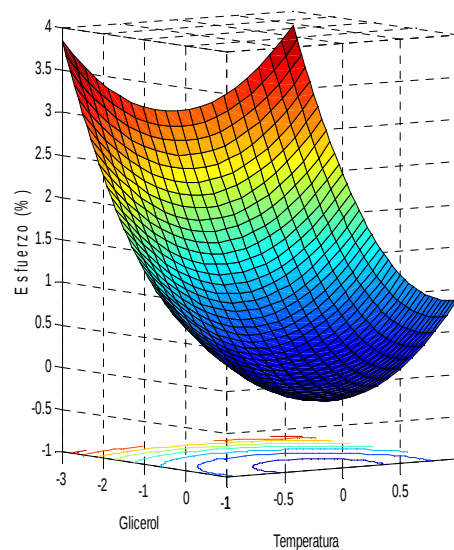
MÓDULO DE YOUNG DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN MODIFICADO DE YUCA
VARIEDAD CUMBRE 3

ANEXO O. SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA EL ESFUERZO, ELONGACIÓN Y MODULO DE YOUNG DE PELÍCULAS DE LA VARIEDAD CM 7138 – 7 MODIFICADO

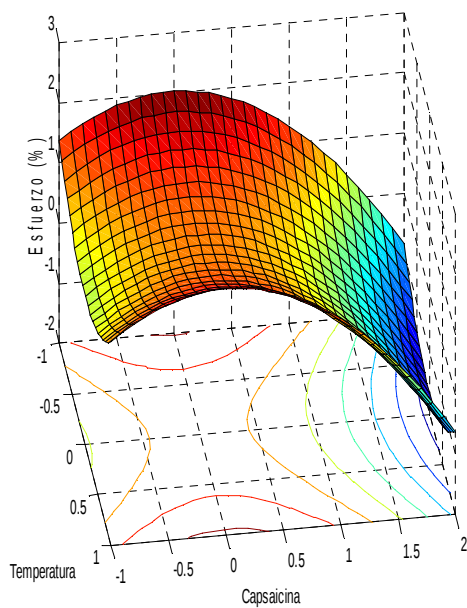
ESFUERZO



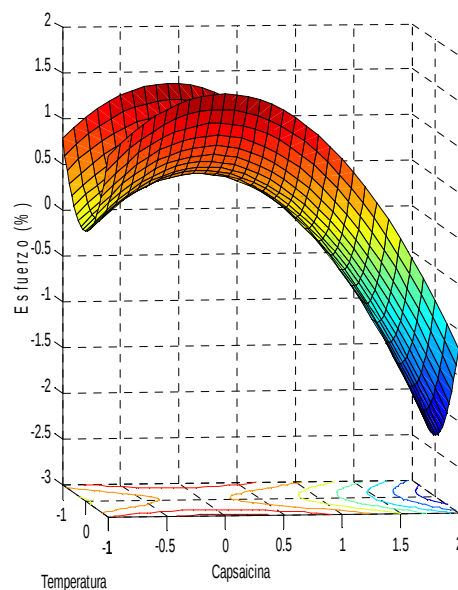
Capsaicina fijo a nivel bajo (0,1%)



Capsaicina fija a nivel alto (0,2%)

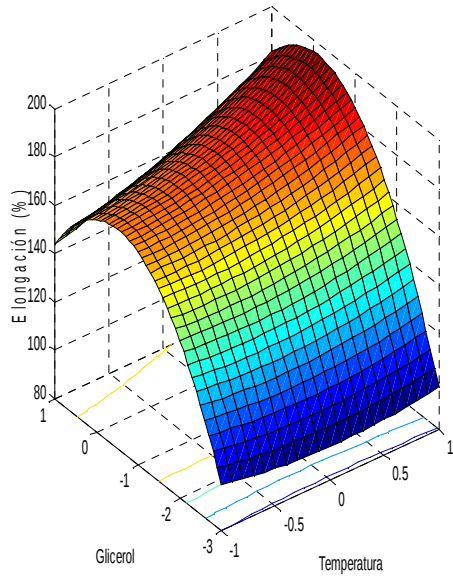


Glicerol fijo a nivel bajo (25%)

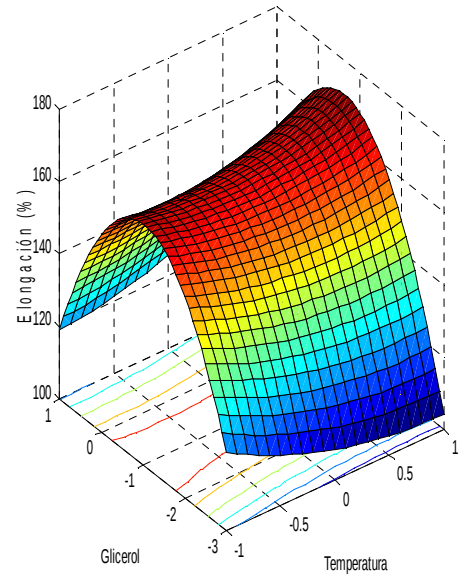


Glicerol fijo a nivel alto (30%)

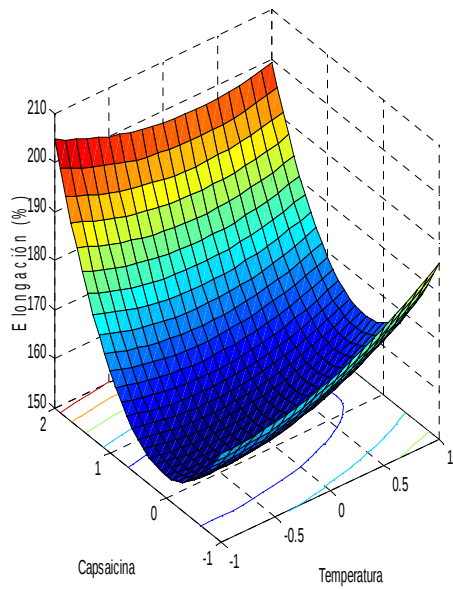
ELONGACIÓN



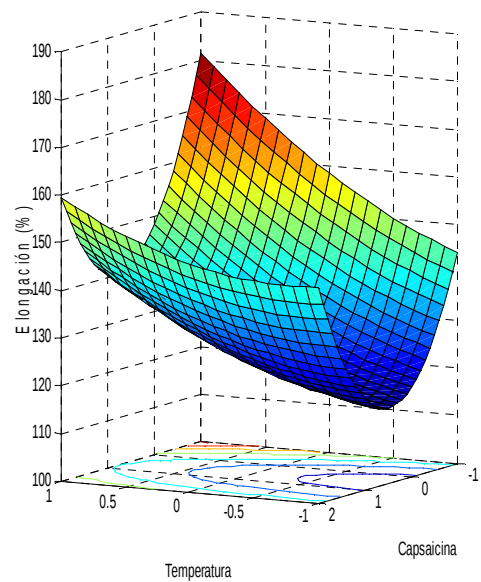
Capsaicina fijo a nivel bajo (0,1%)



Capsaicina fija a nivel alto (0,2%)

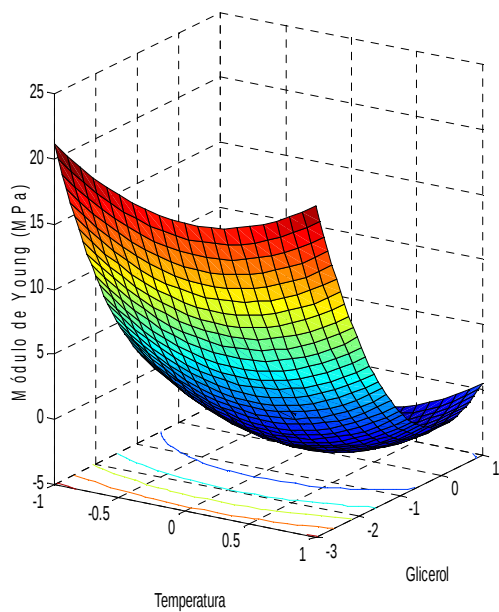


Glicerol fijo a nivel bajo (25%)

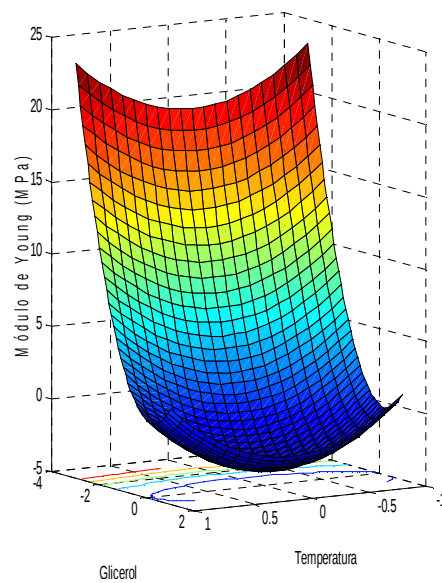


Glicerol fijo a nivel alto (30%)

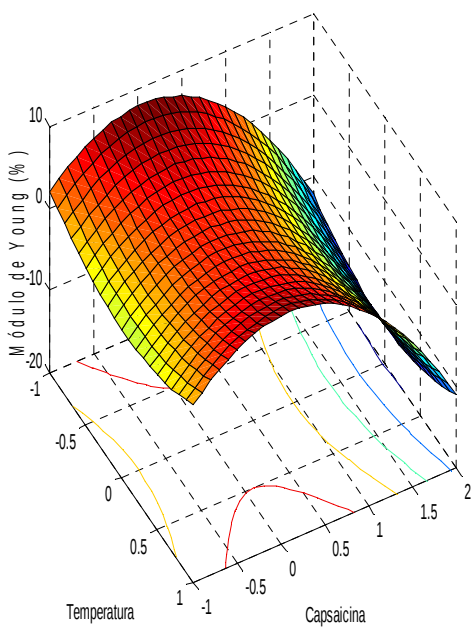
MODULO DE YOUNG



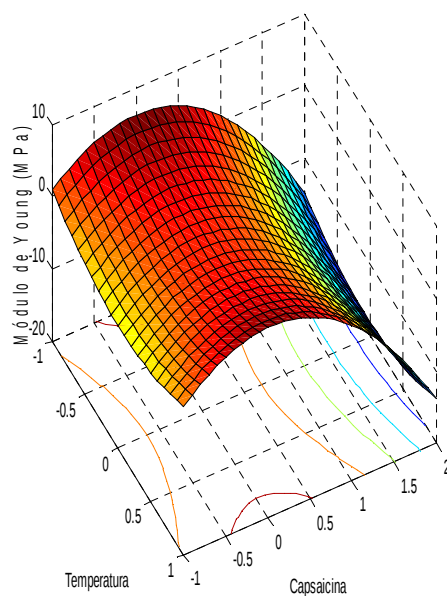
Capsaicina fijo a nivel bajo (0,1%)



Capsaicina fija a nivel alto (0,2%)



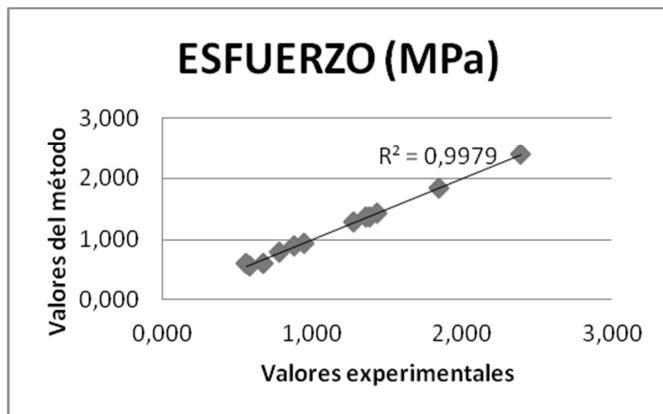
Glicerol fijo a nivel bajo (25%)



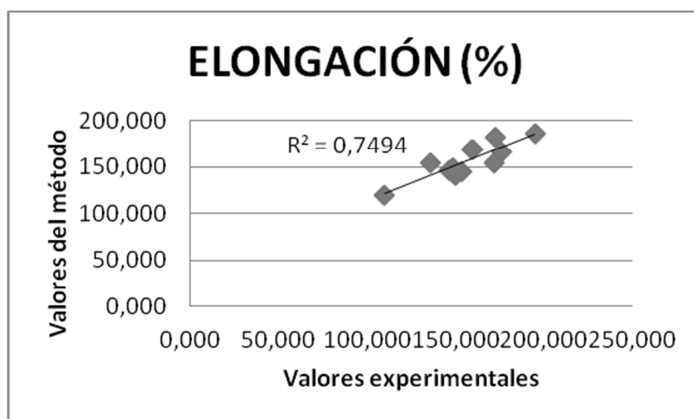
Glicerol fijo a nivel alto (30%)

ANEXO P. CORRELACIÓN PARA PUNTOS ADICIONALES DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

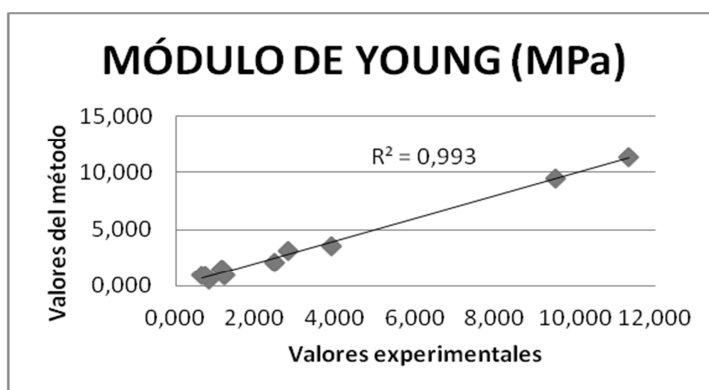
CORRELACIÓN PARA ESFUERZO DE LA VARIEDAD CM 7138 -7



CORRELACIÓN PARA ELONGACIÓN DE LA VARIEDAD CM 7138 -7



Correlación para Modulo de Young de la variedad CM 7138 -7



ANEXO Q. PROGRAMACIÓN EN MATLAB® DE PUNTOS ADICIONALES DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

Variedad CM 7138 – 7 para esfuerzo a un nivel fijo de capsaicina (bajo).

$$\text{MODELO } Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_1^2 + \beta_5 X_2^2 + \beta_6 X_3^2 + \beta_7 X_1 X_2 + \beta_8 X_1 X_3 + \beta_9 X_2 X_3$$

clear all, clf, close all;

y=[1.382,1.356,1.272,1.434,0.781,0.949,0.585,0.88,0.560,0.675,1.841,2.393]'

```
x=[1 -1 -1 -1 1 1 1 1 1 1 ;
    1 1 -1 -1 1 1 1 -1 -1 1;
    1 -1 1 -1 1 1 1 -1 1 -1;
    1 1 1 -1 1 1 1 1 -1 -1;
    1 -1 -1 1 1 1 1 1 -1 -1;
    1 1 -1 1 1 1 1 -1 1 -1;
    1 -1 1 1 1 1 1 -1 -1 1;
    1 1 1 1 1 1 1 1 1 1;
    1 0 0 0 0 0 0 0 0 0;
    1 0 0 0 0 0 0 0 0 0;
    1 1 2 -3 1 4 9 2 -3 -6;
    1 1 1 -2 1 1 4 1 -2 -2];
```

Beta=inv((X'*X))*X'*y

y=x*Beta

x2=-1;

[x1,x3]=meshgrid(-1:0.1:1,-3:0.1:1);

y=0.6175+0.0749.*x1-0.0371.*x2-0.2811.*x3+0.9210.*x1.^2-
0.6910.*x2.^2+0.2324.*x3.^2+0.0394.*x1.*x2+0.0409.*x1.*x3-0.0291.*x2.*x3;

surf(x1,x3,y)

Variedad CM 7138 – 7 para esfuerzo a un nivel fijo de capsaicina (alto).

$$\text{MODELO } Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_1^2 + \beta_5 X_2^2 + \beta_6 X_3^2 + \beta_7 X_1 X_2 + \beta_8 X_1 X_3 + \beta_9 X_2 X_3$$

clear all, clf, close all;

y=[1.382,1.356,1.272,1.434,0.781,0.949,0.585,0.88,0.560,0.675,1.841,2.393]'

```
x=[1 -1 -1 -1 1 1 1 1 1 1 ;
    1 1 -1 -1 1 1 1 -1 -1 1;
    1 -1 1 -1 1 1 1 -1 1 -1;
    1 1 1 -1 1 1 1 1 -1 -1;
    1 -1 -1 1 1 1 1 1 -1 -1;
```

```

1 1 -1 1 1 1 1 -1 1 -1;
1 -1 1 1 1 1 1 -1 -1 1;
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1;
1 0 0 0 0 0 0 0 0 0;
1 0 0 0 0 0 0 0 0 0;
1 1 2 -3 1 4 9 2 -3 -6;
1 1 1 -2 1 1 4 1 -2 -2];

```

```
Beta=inv((X'*X))*X'*y
```

```
y=X*Beta
```

```
x2=1;
```

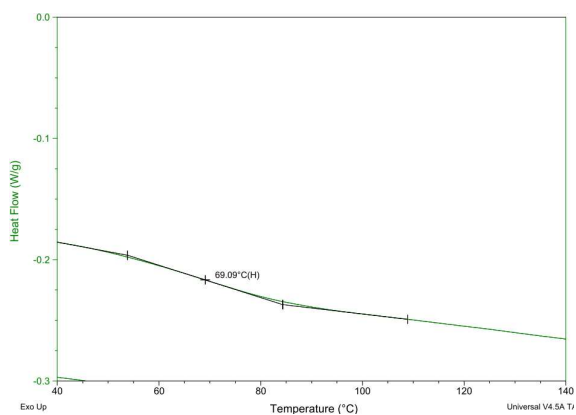
```
[x1,x3]=meshgrid(-1:0.1:1,-3:0.1:1);
```

```
y=0.6175+0.0749.*x1-0.0371.*x2-0.2811.*x3+0.9210.*x1.^2-
0.6910.*x2.^2+0.2324.*x3.^2+0.0394.*x1.*x2+0.0409.*x1.*x3-0.0291.*x2.*x3;
```

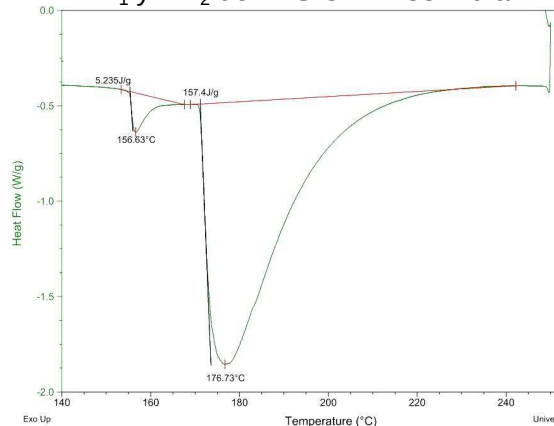
```
surfc(x1,x3,y)
```

ANEXO R. PROPIEDADES TÉRMICAS OBTENIDAS EN LOS DÍAS 1, 8 Y 21 DE PELÍCULAS HECHAS A PARTIR DE LA VARIEDAD CM 7138-7 MODIFICADO

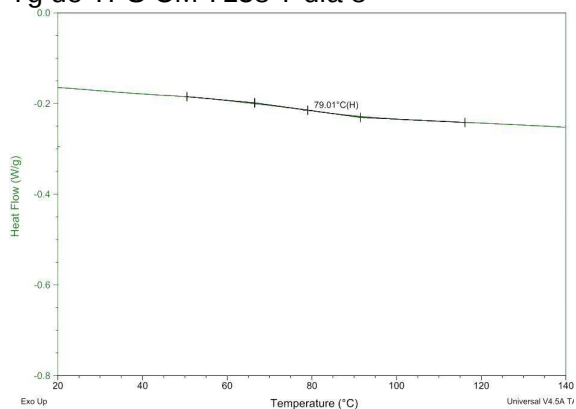
Tg de TPS CM 7138-7 día 1



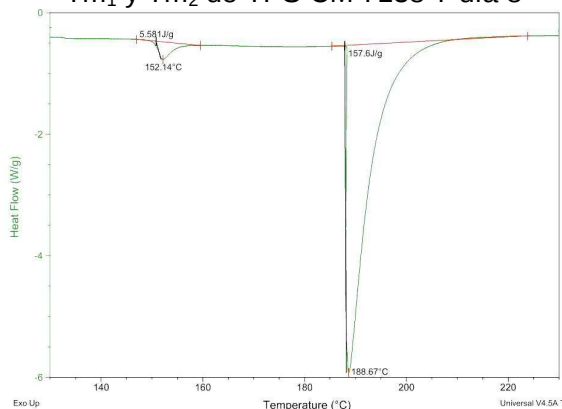
Tm₁ y Tm₂ de TPS CM 7138-7 día 1



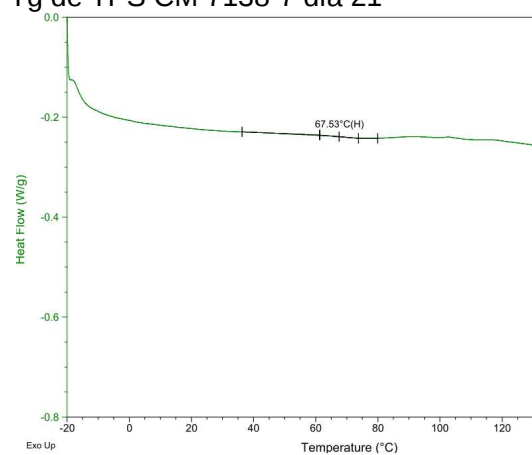
Tg de TPS CM 7138-7 día 8



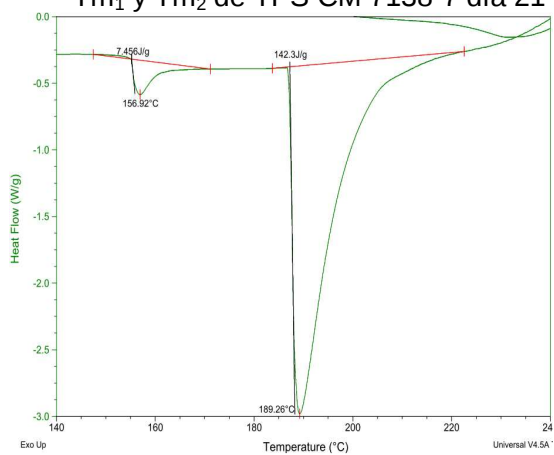
Tm₁ y Tm₂ de TPS CM 7138-7 día 8



Tg de TPS CM 7138-7 día 21

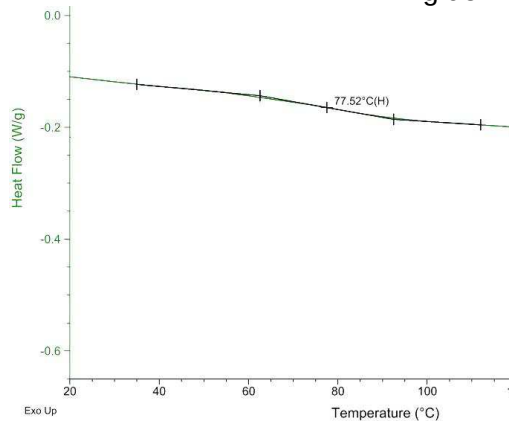


Tm₁ y Tm₂ de TPS CM 7138-7 día 21

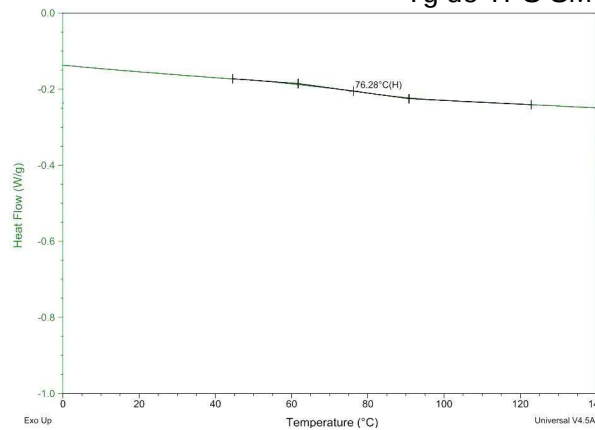


Propiedades térmicas obtenidas en los días 1, 8 y 21 de películas hechas a partir de la variedad SM 707-17 modificado.

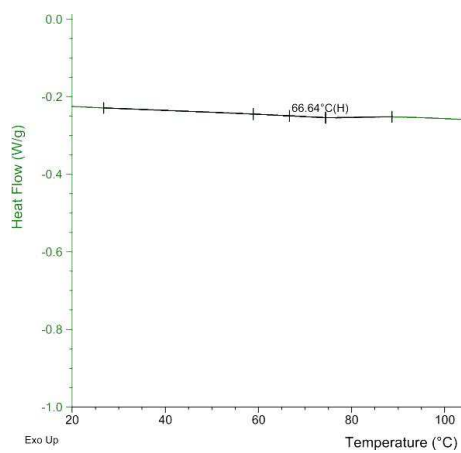
Tg de TPS SM 707-17 día 1



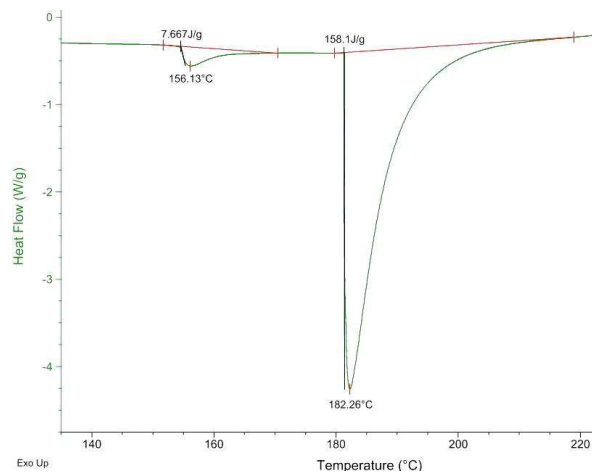
Tg de TPS SM 707-17 día 8



Tg de TPS SM 707-17 día 21

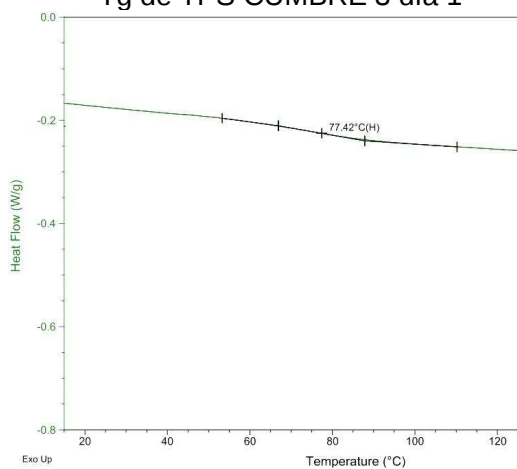


Tm₁ y Tm₂ de TPS SM 707-17 día 21

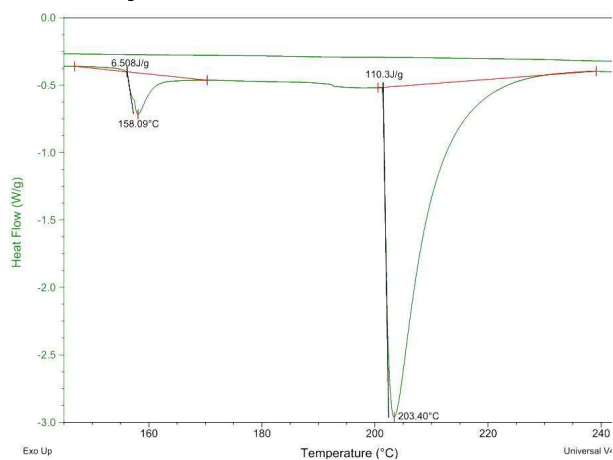


Propiedades térmicas obtenidas en los días 1, 8 y 21 de películas hechas a partir de la variedad CUMBRE 3 modificado.

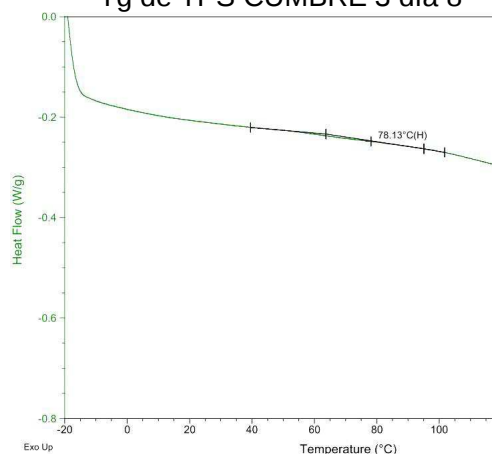
Tg de TPS CUMBRE 3 día 1



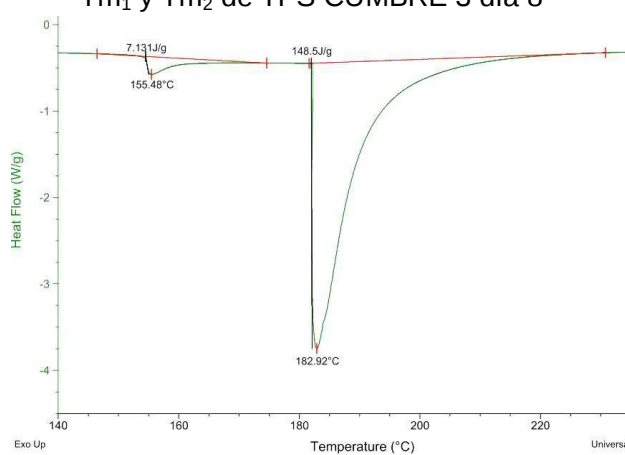
Tm₁ y Tm₂ de TPS CUMBRE 3 día 1



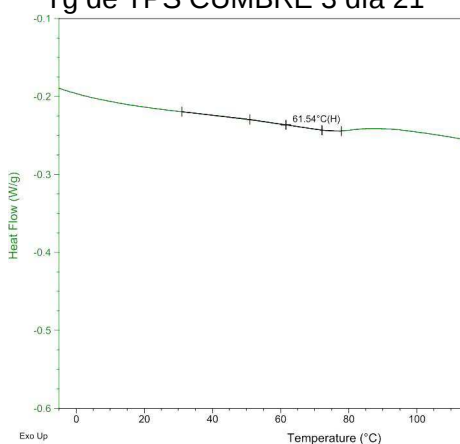
Tg de TPS CUMBRE 3 día 8



Tm₁ y Tm₂ de TPS CUMBRE 3 día 8



Tg de TPS CUMBRE 3 día 21



Tm₁ y Tm₂ de TPS CUMBRE 3 día 21

