

CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE PELÍCULAS BIODEGRADABLES A PARTIR DE ALMIDÓN MODIFICADO DE YUCA, AGENTE ANTIMICROBIANO Y PLASTIFICANTE

MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF BIODEGRADABLE FILMS MADE FROM MODIFIED CASSAVA STARCH, ANTIMICROBIAL AGENT AND PLASTICIZER

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE AMIDO MODIFICADO DE MANDIOCA, AGENTE ANTIMICROBIANO E PLASTIFICANTE

REINALDO VELASCO M.¹, MARIO ENRÍQUEZ C.², ANDRÉS TORRES R.³, LILY PALACIOS⁴,
JOHANA RUALES M.⁴

RESUMEN

Se ha evaluado la morfología superficial de almidones termoplásticos (TPS) obtenidos de tres variedades de almidón modificado de yuca, plastificante y un agente antimicrobiano. Las películas fueron obtenidas por extrusión soplado, se acondicionaron a una temperatura de 25 °C y humedad relativa de 50 % durante

Recibido para evaluación: 13/09/2011. **Aprobado para publicación:** 17/07/2012

- 1 Ingeniero Químico. Especialista en biotecnología. Magíster en Administración. Docente Facultad de Ciencias Agropecuarias. Departamento de Agroindustria. Universidad del Cauca.
- 2 Ingeniero Agroindustrial. Magíster en Ingeniería de alimentos. Docente Facultad de Ingenierías. Programa de Ingeniería de Alimentos. Universidad Cooperativa de Colombia sede Popayán.
- 3 Licenciado en Educación especialidad Biología. Magíster en Ciencias de la Biología. Candidato a doctor en Ciencias de la Biología. Unidad de Microscopía Electrónica. Docente Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación. Departamento de Biología. Universidad del Cauca
- 4 Ingeniero Agroindustrial. Universidad del Cauca.

Correspondencia: rvelasco@unicauca.edu.co - mario.enriquezc@campusucc.edu.co

48 horas y se extendieron sobre un portaobjetos; se procedió a tomar las fotomicrografías con los objetivos de 4x y 10x. Se usó la técnica microscopia óptica de alta resolución (MOAR) para caracterizar las imágenes. La técnica mostró que la adición del plastificante afecta la microestructura de películas de almidón de yuca demostrando una falta de homogeneidad, sin embargo se presentaron regiones lisas relacionadas con el tamaño y forma del gránulo de almidón, la concentración del plastificante y las condiciones del proceso de extrusión como la velocidad del tornillo y el perfil de temperatura. Esta investigación contribuyó a caracterizar las propiedades microestructurales de los almidones termoplásticos, que son imprescindibles para la continuidad en el estudio de películas biodegradables.

ABSTRACT

It was evaluated the morphological surface of thermoplastic starch (TPS) obtained from three modified cassava starch varieties, plasticizer and an antimicrobial agent. The films was made by blown extrusion and extended over a slide and then was taken photomicrographs with 4x and 10x objectives. It was used High Resolution Optical Microscopy to image characterization. The technique showed the effect of plasticizer addition over the starch films microstructure, it was found some inhomogeneity; however was identified some smooth regions related to form and size of starch granule, plasticizer concentration and extrusion variables process like velocity screw and temperature profile. This research contributed to characterize microstructural properties and gave some insights about the mechanical behaviour of TPS films, needed to study and make biodegradable films.

RESUMO

Avaliou-se a morfologia superficial dos amidos termoplásticos (TPS) obtidos de três variedades de amido modificado da mandioca, plastificante e um agente antimicrobiano. Os filmes foram obtidos por extrusão soprada e espalhados sobre uma lâmina; passou-se a tomar as fotomicrografias com os objetivos de 4x e 10x. Foi usada a técnica da microscopia óptica de alta resolução (MOAR) para caracterizar as imagens. A técnica mostrou que a adição do plastificante afeta a microestrutura dos filmes de amido de mandioca mostrando uma falta de homogeneidade, no entanto apresentaram-se regiões lisas relacionadas com o tamanho e forma do grânulo do amido, a concentração de plastificante e as condições do processo de extrusão como a velocidade do parafuso e o perfil de temperatura. Esta pesquisa contribuiu a caracterizar as propriedades microestruturais e mecânicas dos amidos termoplásticos, que são essenciais para a continuidade no estudo de filmes biodegradáveis.

PALABRAS CLAVES:

Almidón termoplástico, Películas biodegradables, Microestructura, Microscopia óptica.

KEY WORDS:

Thermoplastic starch, Biodegradable films, Microstructure, Optical microscopy.

PALAVRAS-CHAVE:

Amido termoplástico, Filmes biodegradáveis, Microestrutur, Microscopia óptica de alta resolução.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe mucho interés por el desarrollo de polímeros biodegradables obtenidos de recursos naturales renovables, debido a que la mayoría de los polímeros sintéticos tradicionales son inertes al ataque microbiano [1] y son un gran problema para el medio ambiente [2]. Muchos de los polímeros naturales son degradables y entre estos el almidón ha recibido mucho interés, puesto que mediante su procesamiento, se convierte en un material termoplástico que posee buenas propiedades mecánicas y de barrera [3]. Las propiedades de los almidones nativos se pueden mejorar por medio de modificaciones químicas, facilitando 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, calor y acción mecánica (esfuerzo cortante), disminución de la tendencia a la retrodegradación y en el carácter iónico hidrofílico.

El proceso de termoplastificación del almidón modificado realizado por extrusores está influenciado por las condiciones de proceso como la temperatura y el contenido de plastificante [3]. La influencia del plastificante en los gránulos del almidón es de gran importancia, dada su acción como lubricantes, que facilita la movilidad de las cadenas poliméricas y retardan la retrogradación de los productos termoplastificados [3]. 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, esporas, hongos, entre otros) [4].

En esta investigación, se usó la técnica de Microscopía Óptica de Alta Resolución para mostrar las características microestructurales en las superficies de termoplásticos en forma de películas obtenidas a partir de almidones hidroxipropilados, así como también la presencia de fracturas o daños en las estructuras a causa de la concentración del plastificante y las condiciones del proceso de extrusión como la velocidad del tornillo y el perfil de temperatura.

MÉTODO

Almidón de yuca nativo. Se obtuvo el almidón nativo de yuca de las variedades CM 7138 – 7, CUMBRE 3 y SM 707 – 17 de la finca Campo Alegre, ubicada en el municipio de Morales, Cauca. El proceso de extracción del almidón se llevó a cabo en las instalaciones de la rallandería de propiedad de la Sociedad para el Desarrollo Tecnológico Agroindustrial, en el municipio de Santander, Cauca.

Almidón modificado de yuca. La modificación del almidón nativo se realizó con óxido de propileno Merck) en presencia de NaOH (> 99 % de pureza, Merck) y Na₂SO₄ (> 99 % de pureza, Merck).

Después del tiempo de reacción de 8 horas se adicionó una solución de HCl hasta un pH cercano a 5 y a continuación se permitió que el almidón precipitara. A las muestras de almidón hidroxipropilado obtenidas se le realizaron lavados con agua destilada durante la filtración; posteriormente fueron secadas en un horno marca BINDER aproximadamente 24 horas a 45 °C hasta obtener una humedad entre el 10 % y el 12 %.

El proceso de modificación se llevó a cabo en las instalaciones del Laboratorio de Biotecnología de la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad del Cauca.

Plastificante. El plastificante utilizado fue grado analítico (pureza del 99.7 % y contenido de agua de 0.03 %) suministrado por la empresa DISAN S.A (Cali-Colombia).

Agente antimicrobiano. Como principio activo se utilizó un agente incorporado en una oleorresina suministrado por la empresa CAPSACORP (Cali-Colombia).

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

Se emplearon mezclas de almidón nativo hidroxipropilado de yuca, plastificante y agente antimicrobiano para termoplastificarlas. El almidón se mezcló con el plastificante y un agente antimicrobiano; la mezcla se procesó en una extrusora para obtener *pellets*.

Los *pellets* se sometieron a una segunda extrusión para obtener películas que facilitaron la evaluación de estos. La velocidad del tornillo en la extrusora se mantuvo constante y se varió el porcentaje de plastificante entre 20 y 30 %; el porcentaje de agente antimicrobiano se varió entre 0.1 y 0.2 %, así como los perfiles de temperatura para la extrusión se manejaron en un intervalo entre 110 – 120 °C (dado) / 110 – 120°C / 110 – 120 °C / 100 – 110 °C (cilindro).

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.

Microscopía óptica. Las películas de almidón termoplástico modificado de las variedades CM 7138 -7, CUMBRE 3 y SM 707 -17 se cortaron en probetas de 10 cm por 2 cm y se ubicaron sobre un portaobjetos. Posteriormente se procedió a tomar las fotomicrografías con los objetivos de 4x y 10x para cada variedad. Para este estudio se usó un microscopio óptico de Alta Resolución (**Nikon CLIPSE 80i**), adaptado a una cámara digital SIGHT DS-2Mv. Para el análisis de las imágenes se usó el software ImagePro® Analyzer 6.3. El análisis se realizó en la Unidad de Microscopía Electrónica, de la Universidad del Cauca.

RESULTADOS

Las Figuras 1 a 3 corresponden a películas elaboradas con agente antimicrobiano para las variedades de almidón modificado de yuca CUMBRE 3, CM7138-7 y SM 707-17. La Figura 4 corresponde a las películas de la variedad CM 7138 – 7 elaboradas sin agente antimicrobiano que sólo han sido hidroxipropiladas; en todas las imágenes se observan cambios en las superficies, debido al tratamiento termomecánico, aplicado durante la extrusión [5][6]. En todos los termoplásticos existen superficies rugosas con poros y fracturas características en las películas elaboradas por extrusión [2], debido a la pérdida de cristalinidad del almidón, explicada por la fragmentación de las cadenas de amilosa y amilopectina [5].

En la evaluación de las películas a través de MOAR, no se observó ninguna separación de fases entre los componentes, aunque la microscopía mostró una falta de homogeneidad cuando se adiciona el plastificante indicando que este aditivo hidrofílico afecta la microestructura de películas de almidón de yuca [6]. 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 [5].

Las películas de almidones modificados con y sin agente antimicrobiano, 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 plastificante en las mezclas. El contenido de plastificante en los TPS de 30 %, generan un número mayor de zonas lisas, como se aprecia en las fotomicrografías para la variedad CUMBRE 3 (Figuras 1.a y 1.b), CM 7138 – 7 (Figuras 2.a y 2.b), SM 707 – 17 (Figuras 3.a y 3.b) y almidón modificado (Figura 4.a). A un contenido de plastificante de 25 %, se observa una disminución de zonas lisas en las superficies [5] para la variedad CUMBRE 3 (Figuras 1.c y 1.d), CM 7138 – 7 (Figuras 2.c y 2.d), SM 707 – 17 (Figuras 3.c y 3.d) y almidón modificado (Figura 4.b). De acuerdo a lo anterior todas las fotomicrografías que muestran una superficie lisa indican también que la estructura de los gránulos de almidón se interrumpió totalmente [7] por efecto de las condiciones del proceso de extrusión como la velocidad del tornillo y el perfil de temperatura, los cuales permitieron la despolimerización del gránulo de almidón logrando así una mayor penetración de las moléculas del plastificante al interior de los gránulos [5].

Como se puede observar no hay una diferencia superficial entre los TPS de almidones modificados de yuca con la adición de agente antimicrobiano y sin adición de agente antimicrobiano; esto se debe principalmente a la alta 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, porque se incluyen grupos hidroxipropílicos dentro de los gránulos de almidón creando ciertas fuerzas de repulsión que generan el aumento de los espacios inter- e intra-moleculares, debilitando la estructura granular

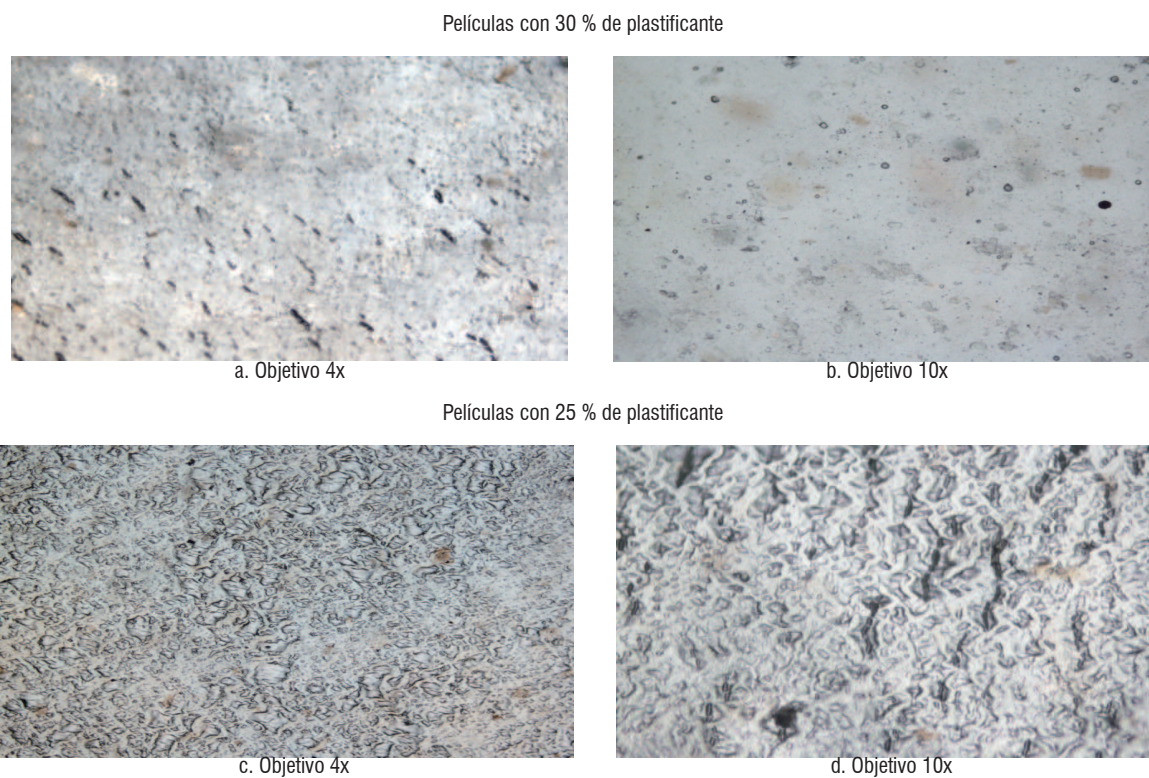
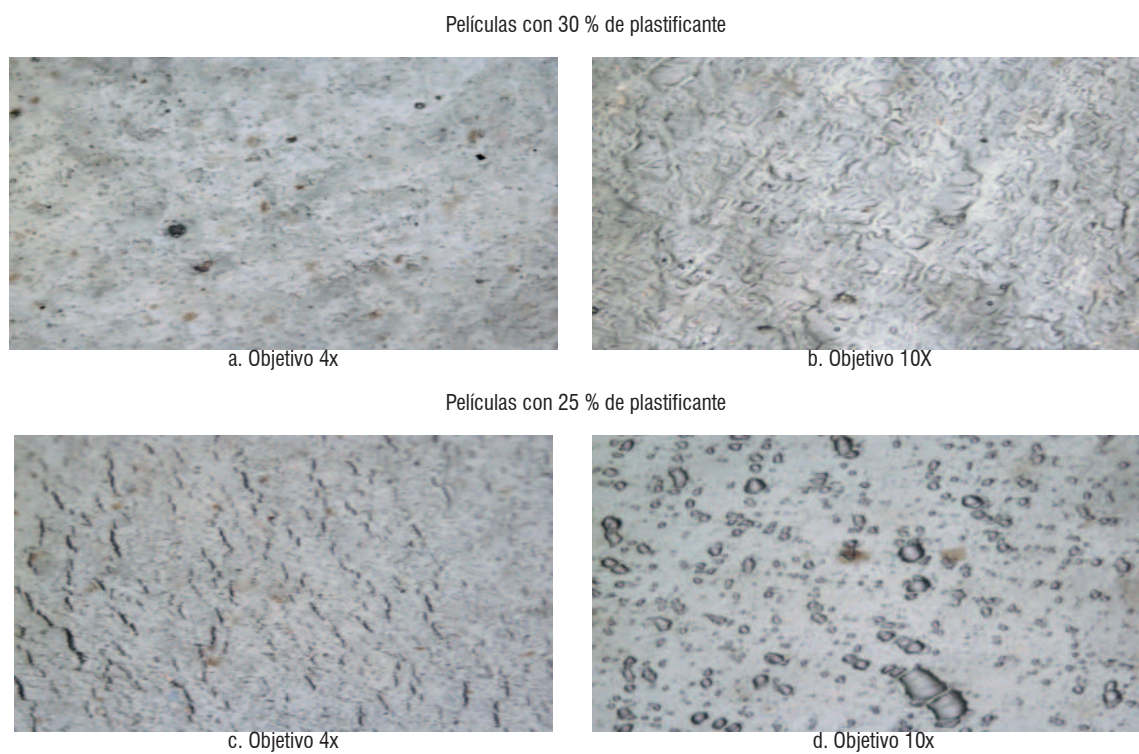
Figura 1. Fotomicrografías de la variedad CUMBRE 3**Figura 2.** Fotomicrografías de la variedad CM 7138 – 7

Figura 3. Fotomicrografías de la variedad SM 707 - 17

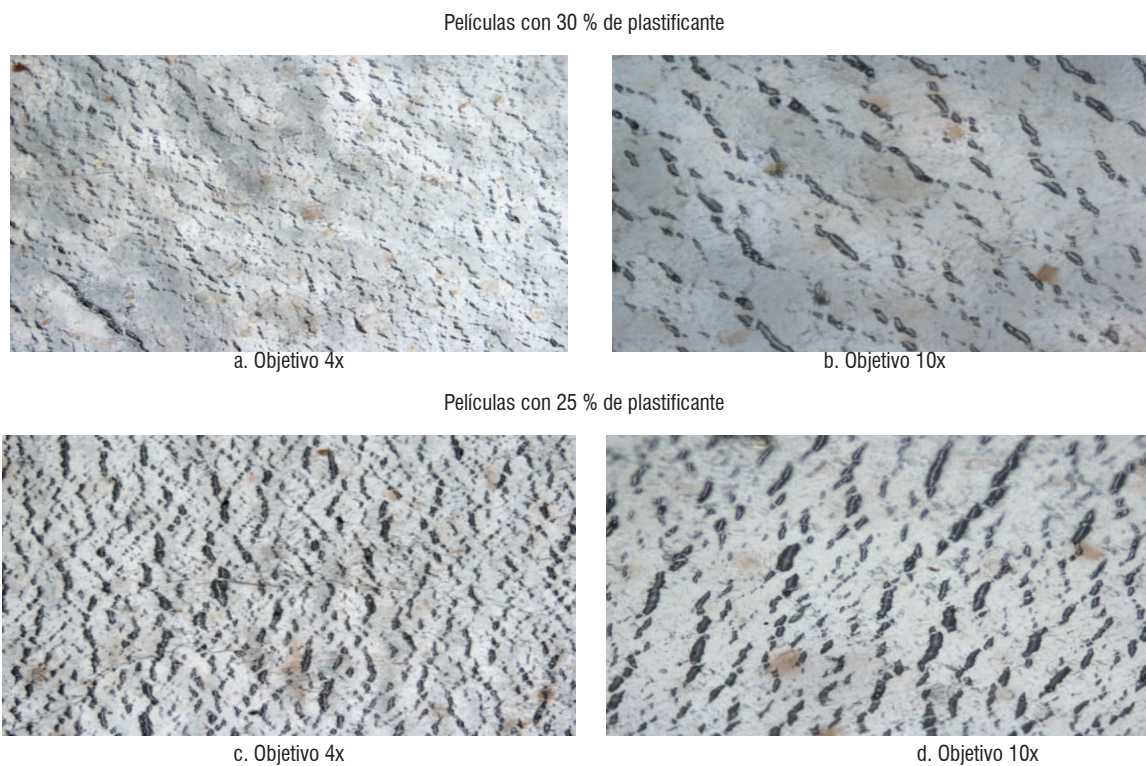
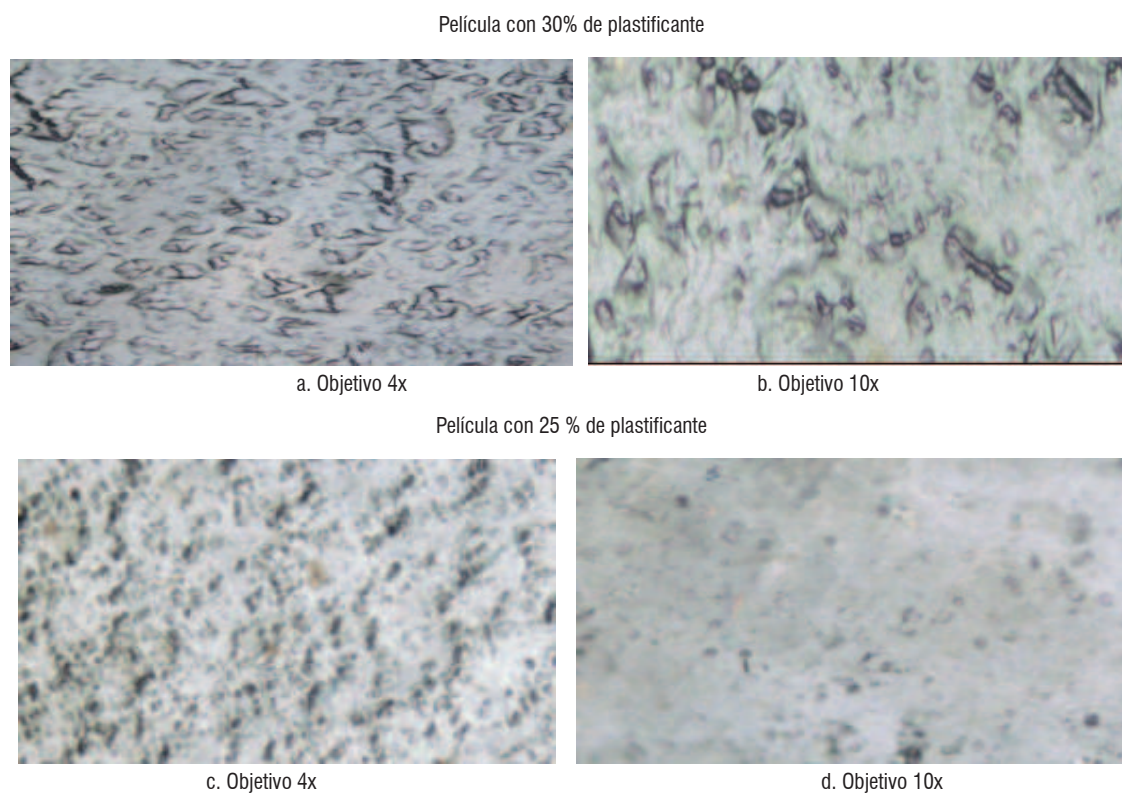


Figura 4. Fotomicrografías del almidón modificado variedad CM 7138 - 7



[8]; además en el proceso de termoplastificación las regiones amorfas de los gránulos comienzan a absorber agua y se hinchan considerablemente y cuando se alcanza la 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 [9] como se observa en estos termoplásticos (Figura 5).

Se puede observar en las Figuras 1 y 2 las superficies son menos rugosas que las de la Figura 3, por lo anterior se podría decir que la variedad SM 707 -17 tuvo una menor pérdida de cristales después del proceso de extrusión. Otros estudios han demostrado que esta variedad es la que tiene mayor porcentaje de cristalinidad entre las variedades de almidón de yuca estudiadas, por ende es posible que por esta razón hubiera mayor proporción de cristales remanentes luego del proceso.

Las fotomicrografías muestran una diferencia morfológica entre los TPS con agente antimicrobiano y sin agente antimicrobiano, es notable en las películas con la oleoresina presentan una coloración un poco naranja lo cual se puede atribuir a el extracto alcohólico, presente en la agente antimicrobiano que se caracteriza por ser de color rojo (Figura 6), sin embargo se puede observar que el agente antimicrobiano no está esparcido en la película de forma homogénea ya que por su naturaleza es insoluble en agua y soluble en aceite [10], porque su larga cadena hidrocarbonada le permite desplazarse por membranas celulares ricas

Figura 5. Fotomicrografías de almidón termoplástico

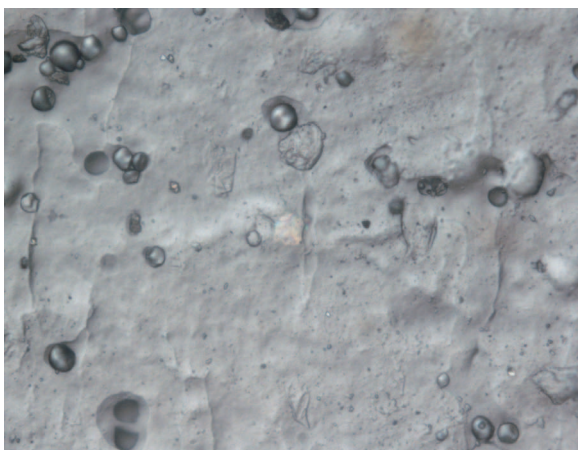
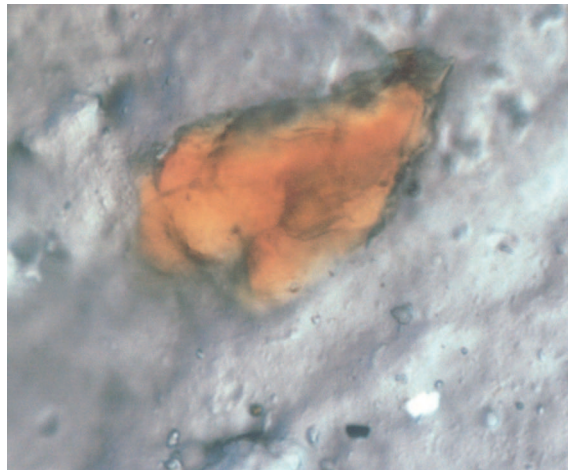


Figura 6. Fotomicrografías del agente antimicrobiano



en lípidos [11] y como ya se explicó anteriormente la poca solubilidad de los polímeros en los plastificantes es causante de este efecto.

CONCLUSIONES

La morfología de las estructuras de las películas de almidón de yuca modificado con plastificante y agente antimicrobiano presentan similitudes entre sí, porque presentaron una matriz típica de una superficie con regiones plastificadas.

En todos los termoplásticos se observaron superficies rugosas con poros y fracturas lo cual es característico en las películas elaboradas por extrusión e igualmente se mostró una falta de homogeneidad por la adición de plastificante, aunque con su aumento se logró obtener una mayor cantidad de regiones lisas en las superficies termoplastificadas.

En general la caracterización morfológica por microscopía óptica permitió definir cuál de las tres variedades de almidón de yuca será destinada para la futura elaboración de empaques activos biodegradables, siendo ésta la CM 7138-7.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a la Unidad de Microscopía Electrónica de la Universidad del Cauca, a

la Universidad del Cauca y al Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural de la República de Colombia por el apoyo suministrado para el desarrollo de esta investigación mediante el proyecto de investigación número 228-2008Z32308-7121.

REFERENCIAS

- [1] VILLADA, H., ACOSTA, H. y VELASCO, R. Investigación de Almidones Termoplásticos, Precursores de Productos Biodegradables. Información Tecnológica Vol. 19(2), 2008, p. 3-14.
- [2] GARCÍA, J. Elaboración de Películas de Almidón Oxidado de Plátano (*Musa Paradisiaca* L) por Extrusión y su Caracterización Parcial. Dirección de Bibliotecas. [M. Sc. Tesis]. Yauatepec (México): Instituto Politécnico Nacional, 2008, p. 107.
- [3] XIAO, M., LU, D. and XU, S. Starch-based completely Biodegradable Polymer Materials. Express Polymer Letters Vol.3, (6), 2009, p. 366–375.
- [4] VILLADA, H., ACOSTA, H. y VELASCO, R. Biopolímeros Naturales Usados en Empaques Biodegradables. Temas Agrarios. Vol. 12(2), 2007, p. 5 -7.
- [5] ACOSTA, H., VILLADA, H., TORRES, G. y RAMÍREZ, J. Morfología Superficial de Almidones Termoplásticos Agrio de Yuca y Nativo de Papa por Microscopía Óptica y de Fuerza Atómica. Información Tecnológica Vol. 17(3), 2006, p. 63-70.
- [6] PALACIOS, L., y RUALES, J. Desarrollo y evaluación de un pellet por extrusión a partir de almidón modificado de yuca, capsaicina y glicerol para la elaboración de películas biodegradables [Trabajo de grado]. Popayán, Cauca: Universidad del Cauca, 2011.
- [7] VEIGA-SANTOS, C.K., SUZUKI, K.F., NERY, M.P., CEREDA, A. and SCAMPARINI. Evaluation of optical microscopy efficacy in evaluating cassava starch biofilms microstructure. LWT 41, 2008, p. 1506–1513.
- [8] TEIXEIRA, E.M., DA ROZ, A.L., CARVALHO, A., CURVELO, A. The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. Carbohydrate Polymers 69, 2007, p. 619–620.
- [9] KAUR, L., SINGH, N., and SINGH, J. 2003. Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. Carbohydrate Polymers 55, 2004, p. 211–223.
- [10] TALJA, A. Preparation and characterization of potato starch films plasticized with polyols. Disertación académica. Finlandia: Universidad de Helsinki, 2007.
- [11] ALPIZAR, I., TRUJILLO, A. y HERRERA, F. Determinación de capsaicinoides en Chile Habanero (*Capsicum chinense* Jacq) colectado en Yucatán, Citado por SILVA, Lyria Yesenia. Extracción y purificación de agente antimicrobiano a partir del fruto de ají (*Capsicum chinense*). 2008. p. 23.
- [12] SILVA, L. Extracción y purificación de agente antimicrobiano a partir del fruto de ají (*Capsicum chinense*) [Trabajo de grado]. Popayán, Cauca: Universidad del Cauca, 2008.