

## PROPIEDADES ÓPTICAS Y PERMEABILIDAD DE VAPOR DE AGUA EN PELÍCULAS PRODUCIDAS A PARTIR DE ALMIDÓN

## OPTICAL PROPERTIES AND WATER VAPOR PERMEABILITY IN FILMS PRODUCED FROM STARCH

## PROPRIEDADES ÓPTICAS E PERMEABILIDADE DE VAPOR DE ÁGUA EM FILMES PRODUZIDOS A PARTIR DE AMIDO

DIEGO FABIÁN JOAQUI D.<sup>1</sup>, HÉCTOR SAMUEL VILLADA C.<sup>2</sup>

### RESUMEN

*En este trabajo se estudiaron las propiedades ópticas y la permeabilidad de vapor de agua (PVA) de películas biodegradables hechas a partir de dos variedades de almidón termoplástico de yuca nativo e hidrolizado, ácido poliláctico y policaprolactona. Las películas se obtuvieron por medio de un proceso de extrusión y se le evaluaron propiedades durante 1, 8, 60 y 120 días. La PVA durante los 120 días estuvo entre  $2,18 \times 10^{-11}$  y  $9,12 \times 10^{-11}$  g/Pa\*s\*m. Por otra parte la mayoría de películas conservaron sus aspectos de color presentando valores de L entre 83,92 y 87,89 y los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  estuvieron cercanos a 0, dando como resultado películas con una ligera tendencia al color amarillo. Con respecto al brillo los valores oscilaron entre 16,06 y 21,98 GU durante el envejecimiento. Este estudio encontró que el envejecimiento influye significativamente en las propiedades ópticas y la PVA.*

---

**Recibido para evaluación:** 16-04-2013. **Aprobado para publicación:** 04-09-2013 .

1 Ingeniero Agroindustrial. Centro Regional de Productividad e Innovación del Cauca CREPIC. diego\_lds85@hotmail.com

2 Ingeniero Agroindustrial. Ph D. Ingeniería de Alimentos. Docente Facultad de Ciencias Agropecuarias. Departamento de Agroindustria. Universidad del Cauca, Popayán. villada@unicauca.edu.co

**Correspondencia:** diego\_lds85@hotmail.com

## ABSTRACT

*In this work it was studied the optical properties and water vapor permeability (WVP) in biodegradable films made from two thermoplastic cassava starch varieties native and hydrolyzed, polylactic acid and polycaprolactone. The films were obtained by extrusion process, and their properties were rated for 1, 8, 60 and 120 days. The PVA for 120 days was between 2, 18 x 10<sup>-11</sup> and 9, 12 x 10<sup>-11</sup> g / Pa \* s \* m. Almost all the films retained their color issues with values of between 83,92 and 87,89 L, the parameter a\* and b\* were close to 0, resulting films with a slight tendency to yellow. The gloss values varied between 16,06 and 21,98 GU during the aging. This study found that aging affected significantly the optical properties and the WVP.*

## RESUMO

*Neste trabalho estudaram-se as propriedades ópticas e a permeabilidade de vapor de água (PVA) nos filmes biodegradáveis feitos de duas variedades de amido termoplástico de mandioca nativa e hidrolisado, ácido poliláctico e policaprolactona. Os filmes foram obtidos mediante o processo de extrusão, a este se avaliaron as propriedades mencionadas anteriormente durante 1, 8, 60 e 120 dias. A PVA durante 120 dias, esteve entre 2,18 x 10<sup>-11</sup> e 9,12 x 10<sup>-11</sup> g / Pa \* s \* m. Além disso a maioria dos filmes mantivemos seus aspectos de cor com valores de L entre 83,92 e 87,89 e os parâmetros a\* e b\* foram perto de 0 resultando filmes com uma ligeira tendência a cor amarelo. Com respeito ao brilho, estes oscilarem entre 16,06 y 21,98 GU durante o envelhecimento. Este estudo concluiu que o envelhecimento influencia significativamente as propriedades ópticas e o PVA.*

## INTRODUCCIÓN

Los plásticos convencionales producidos a partir de derivados del petróleo consumen recursos finitos y no renovables, contribuyendo a la problemática global de distribución de residuos en el medio ambiente [1], por tal razón el uso de materiales amigables al medio ambiente permitirá en un futuro próximo disminuir el impacto ambiental generado por los desechos de los polímeros sintéticos, en este sentido la utilización de materias primas renovables es una alternativa en el desarrollo de bioplásticos [2]. Una fuente renovable de materia prima es el almidón, el cual proviene principalmente de los cereales, las raíces y tubérculos. El almidón es sometido a modificaciones entre las que se encuentran reacciones de descomposición como hidrólisis [3]. Dichas modificaciones son necesarias debido a que son una alternativa importante para producir polímeros, alterando de manera positiva las propiedades de los biopolímeros producidos por almidones nativos [4].

El almidón es un biopolímero que proviene de fuentes renovables, para obtener el almidón termoplástico (TPS) el almidón se mezcla con un plastificante [5], en donde la cantidad de plastificante y la fuente botánica de almidón influyen en las propiedades de barrera de las películas [6 y 7]. La mezcla se realiza por medio de un proceso mecánico de extrusión [8]. En

## PALABRAS CLAVES:

Envejecimiento, Extrusión, Biodegradables.

## KEY WORD:

Aging, Extrusion, Biodegradable.

## PALAVRAS-CHAVE:

Envelhecimento, Extrusão, Biodegradável.

el TPS la migración del plastificante al ambiente aumenta la fragilidad del material, generando problemas de estabilidad estructural incrementándose con el envejecimiento debido a la disminución del volumen libre y la retrogradación del almidón [9], además los TPS son hidrofílicos, presentando propiedades mecánicas y de barrera inferiores a los termoplásticos de origen fósil [10]. Por tal razón para superar estas debilidades y mantener la biodegradabilidad, una alternativa es mezclar el TPS con otro polímero biodegradable [11]; como el ácido poliláctico (PLA), esta mezcla es una de las más prometedoras ya que el TPS es un biopolímero abundante y económico, y el PLA además de ser biodegradable aumenta las propiedades de barrera a la película [12], dando como resultado final un bioplástico con una baja absorción de agua [11]. Otro biopolímero utilizado para mezclar con el TPS mejorando las propiedades de la película es la policaprolactona (PCL) [13], la cual es un polímero alifático miscible con una gran variedad de polímeros [14]. Por otra parte las propiedades ópticas como brillo y color son factores estéticos que mejoran el aspecto general de un producto, así como la aceptación del consumidor [15] sobre todo al tener un impacto directo en la apariencia del producto cubierto [16]. Esto hay que considerarlo en la producción de películas debido a que el contenido de almidón en la película influye en las propiedades ópticas [17].

El propósito de este trabajo fue desarrollar y estudiar el envejecimiento de películas compuestas de TPS, PLA y PCL las cuales se sometieron a un envejecimiento por 1, 8, 60 y 120 días, evaluando la permeabilidad al vapor de agua (PVA) y propiedades ópticas como brillo y color.

## MÉTODO

### Obtención de la película biodegradable

Este proceso se realizó por medio de un extrusor de tornillo simple (Thermo Scientific, Haake PolyLab OS) provisto con un barril de un diámetro de 19 mm, un tornillo con una relación de compresión 5:1 y relación L/D de 25. Para la obtención de las películas se necesitó de los siguientes procesos:

Elaboración del almidón termoplástico (TPS). Se procesaron dos variedades de almidón de yuca (CUMBRE 3 y SM 1498-4). Se mezcló 75% de almidón y 25 % de glicerol, se dejó en reposo durante 24 horas. Una vez

acondicionado el material este fue termoplastificado mediante el uso de un dado de cordón y una boquilla con 1 mm de diámetro en su abertura. Las condiciones de temperatura y velocidad de tornillo fueron en promedio de 103,3 °C y 50 rpm. El cordón de TPS se llevó a secado a 45 °C durante 24 horas y se peletizó. El mismo proceso se utilizó con almidón hidrolizado de las mismas variedades con una dextrosa equivalente (DE) de 10. Para identificar los cuatro TPS se utilizó la simbología presentada en el Cuadro 1:

Elaboración de la mezcla binaria (MB). Se realizó de la siguiente manera: relación 70/30 de PLA/PCL, 2% de anhídrido maléico con respecto al peso de PLA/PCL, perfil de temperatura promedio de 152, 5 °C, velocidad de tornillo de 30 rpm, un dado de cordón y una boquilla con 1 mm de diámetro en su abertura.

Producción de la película flexible a partir de una mezcla ternaria (TPS + MB). Se realizó una mezcla entre el TPS y la MB con composiciones que se aprecian en el Cuadro 2; en donde previamente se ajustó la temperatura a cada mezcla ternaria, estas fueron extruidas mediante las siguientes condiciones de proceso: dado de soplado con una abertura de 70  $\mu$ m, una velocidad de tornillo de 30 rpm y un conjunto de rodillos.

Evaluación de la permeabilidad de vapor de agua y propiedades ópticas durante el envejecimiento

Las películas se almacenaron en una cámara ambiental (BINDER) a 23 °C y 50 % HR, y se evaluaron la permeabilidad de vapor de agua y las propiedades ópticas a 1, 8, 60 y 120 días.

Permeabilidad de vapor de agua (PVA). Se seleccionó el método desecante según norma ASTM-96 [18]. En una cápsula de vidrio se agregó sílica gel (0 % HR), se cubrió con los films, posteriormente esta cápsula fue ingresada en un desecador (50 % HR) a una temperatura controlada de 23 °C. Las cápsulas se pesaron en una balanza analítica RADWAG XA 110/X. Se registró el peso cada hora obteniendo una correlación mayor a

**Cuadro 1.** Simbología para la representación de almidón termoplástico

Variedad de almidón de yuca	Simbología TPS
SM 1498-4 nativo	TPSN1
SM 1498-4 hidrolizado	TPSH2
CUMBRE 3 nativo	TPSN3
CUMBRE 3 hidrolizado	TPSH4

**Cuadro 2.** Formulación y simbología utilizada para las películas

Formulación de TPS 75 % y MB 25 %	Simbología de la película	Temperatura de extrusión promedio °C
TPSN1 + MB	SM 1498-4 N	145
TPSH2 + MB	SM 1498-4 H	145
TPSN3 + MB	CUMBRE3 N	141,25
TPSH4 + MB	CUMBRE 3 H	137,5

0,95, igualmente cada hora se determinó el porcentaje de humedad y la temperatura. A partir de la pendiente de la curva peso vs. tiempo (J) se calculó la velocidad de transmisión de vapor de agua, VTVA, (Ec. 1) y con las presiones parciales de vapor de agua en ambas caras de la película y el espesor de la película se calculó la PVA (Ec. 2):

$$VTVA = \frac{J}{t * A} \quad (Ec.1)$$

$$PVA = \frac{VTVA * L}{Pw * (RH1 - RH2)} \quad (Ec.2)$$

Donde PVA es la permeabilidad al vapor de agua (g/Pa\*s\*m); L es el espesor promedio de la película [m]; A es el área de permeación [m<sup>2</sup>]; (RH1-RH2) es la diferencia de humedades relativas y Pw es la presión parcial de vapor de agua a la temperatura de ensayo [Pa].

Propiedades ópticas. Para determinar las propiedades ópticas de brillo y color se utilizó un espectrofotómetro portátil de esfera (X-Rite SP-64). Se utilizaron tres muestras de 5 x 5 cm realizando tres mediciones.

La determinación de brillo en las películas se realizó según norma ASTM D2457 [19], se utilizó un ángulo de 45 ° y un fondo de color negro. Los datos arrojados fueron en unidades de brillo (GU). Mientras que el color en las películas se determinó mediante un iluminante D65 y un ángulo de observación de 10 °. Se utilizó un fondo de color blanco. Se registraron las coordenadas L\*, a\*, b\* de la escala CIE.

### Diseños experimentales

Se realizaron diseños completamente al azar con tres réplicas, donde el factor de entrada fue el día de envejecimiento (1, 8, 60 y 120 días). La variable de respuesta fue el parámetro de color (a\*, b\*, L\*). En otro diseño la variable de respuesta fue el valor de PVA y el valor de brillo (GU). Estos diseños se ejecutaron a las cuatro películas (SM 1498-4 N, SM 1498-4 H,

CUMBRE 3 N y CUMBRE 3 H). Los datos fueron analizados en el paquete estadístico SPSS versión 14.0. Se empleó la prueba de comparación múltiple Tukey con un nivel de significancia del 5%. También se realizó un diseño completamente al azar, donde el factor de entrada fue la película (SM 1498-4 N, SM 1498-4 H, CUMBRE 3 N y CUMBRE 3 H), y como variable de respuesta se tomó el parámetro de color (a\*, b\*, L\*), brillo (GU) y PVA (g/Pa\*s\*m) solamente con valores del día 1. Se utilizó un nivel de significancia del 5% y se empleó la prueba de comparación múltiple Tukey.

## RESULTADOS

Evaluación de la permeabilidad de vapor de agua (PVA) en películas elaboradas a partir de TPS, PLA Y PCL

En el Cuadro 3., se presentan los valores de PVA de las películas en los días de envejecimiento. La comparación del envejecimiento se hizo con cada variedad por separado y la comparación entre variedades se realizó con los datos de PVA obtenidos en el día 1.

La PVA de las cuatro películas en el día 1, estuvo entre 7,39 x10<sup>-11</sup> g/Pa\*s\*m y 9,12 x10<sup>-11</sup> g/Pa\*s\*m, estos valores al compararlos con antecedentes que se muestran en el Cuadro 4, indica que el proceso de extrusión disminuye la PVA, además las mezclas entre TPS y biopolímeros comerciales mejora la PVA, demostrando que se acerca a valores de PVA característicos de los polímeros sintéticos. Los resultados de los Análisis de varianza (ANAVA), mostraron diferencias

**Cuadro 3.** Permeabilidad de vapor de agua de las películas

Día	PVA (g/Pa*s*m)			
	SM 1498-4 N	CUMBRE 3 N	SM 1498-4 H	CUMBRE 3 H
1	7,39 x 10 <sup>-11</sup> ± 1,6 x 10 <sup>-12</sup>	9,12 x 10 <sup>-11</sup> ± 1,0 x 10 <sup>-12</sup>	8,21 x 10 <sup>-11</sup> ± 1,0 x 10 <sup>-12</sup>	8,94 x 10 <sup>-11</sup> ± 1,6 x 10 <sup>-12</sup>
8	5,79 x 10 <sup>-11</sup> ± 1,4 x 10 <sup>-12</sup>	8,32 x 10 <sup>-11</sup> ± 6,1 x 10 <sup>-13</sup>	7,71 x 10 <sup>-11</sup> ± 1,2 x 10 <sup>-12</sup>	8,12 x 10 <sup>-11</sup> ± 9,0 x 10 <sup>-13</sup>
60	4,73 x 10 <sup>-11</sup> ± 8,0 x 10 <sup>-13</sup>	7,82 x 10 <sup>-11</sup> ± 9,0 x 10 <sup>-13</sup>	7,35 x 10 <sup>-11</sup> ± 6,0 x 10 <sup>-13</sup>	4,61 x 10 <sup>-11</sup> ± 4,3 x 10 <sup>-13</sup>
120	4,73 x 10 <sup>-11</sup> ± 8,0 x 10 <sup>-13</sup>	4,93 x 10 <sup>-11</sup> ± 7,5 x 10 <sup>-13</sup>	3,93 x 10 <sup>-11</sup> ± 6,8 x 10 <sup>-13</sup>	2,18 x 10 <sup>-11</sup> ± 6,1 x 10 <sup>-13</sup>

**Cuadro 4.** PVA de diferentes películas de origen sintético y biodegradable

Composición	Método	PVA (g/ Pa*s*m)
Almidóna	casting	2,17 x10-9
Almidón de plátanob	casting	1,98 x10-10
Almidón de ñamec	casting	9,89 x10-11
Tunad	casting	3,25 x10-10
Almidón oxidado de plátanoe	extrusión	7,77 x10-10
Maízf	extrusión	0,88-1,41 x10-10
Maízg	extrusión	2,19 x10-9
Yucah	extrusión	8,33 x10-11
PCLj	extrusión	3,81 x10-13
PLA j	extrusión	6,81 x10-13
PLA k	extrusión	1,11 x10-12
PLA + $\beta$ -cyclodextrinak	extrusión	3,58 x10-12
LDPLj	extrusión	4,2 x10-14
LDPLk	extrusión	9,81 x10-13
LDPLI	extrusión	7,3–9,7 x10 -13
HDPLk	extrusión	2,3 x10-13
HDPLI	extrusión	2,4 x10-13

Fuente: a. [20]; b. [6]; c. [21]; d. [22]; e. [23]; f. [3]; g. [24]; h. [25]; j. El autor, 2011; k. [26]; l. [27]

significativas ( $\alpha \leq 0,05$ ) en la PVA con respecto al envejecimiento, como también por la variedad en el día 1.

Uno de los factores más importantes que afecta la permeabilidad de vapor de agua, es el uso de plastificantes [20], ya que cuanto mayor contenido de plastificante, mayor será la PVA [15], esto debido a que su presencia disminuye las fuerzas intermoleculares en las cadenas del polímero, dando una mayor movilidad molecular, aumentando su permeabilidad al agua [28]. Igualmente los plastificantes incrementan 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 que forma la película y aumentan la capacidad de sorción de moléculas polares tales como el agua, por tal razón aumenta la permeabilidad de los mismos [27]. Durante el envejecimiento el contenido de plastificante disminuye debido al desplazamiento de este a la superficie y posteriormente al medio ambiente [29], lo que posiblemente generó una

disminución en la PVA con respecto al envejecimiento tal como se observa en el Cuadro 3. En las películas SM 1498-4 N y CUMBRE 3 N, la prueba de Tukey agrupó a estas dos películas en diferentes conjuntos en el día 1, indicando que el uso de diferentes variedades de almidón termoplástico nativo influye significativamente en la permeabilidad de vapor de agua, demostrando que el comportamiento de PVA también difiere en el contenido de amilosa amilopectina [23], debido a que la variedad de almidón SM 1498-4 posiblemente presenta mayor contenido de amilosa. Esto coincide con un estudio de TPS producido a partir de amilosa y amilopectina, en el que se analizaron las propiedades de barrera, las cuales mostraron una alta permeabilidad al O<sub>2</sub> y disminución al vapor de agua en TPS de amilosa comparados con los elaborados a partir de amilopectinas [7]. En las películas SM 1498-4 H y CUMBRE 3 H, se encontró un comportamiento similar.

Con respecto a la utilización de TPS nativo e hidrolizado de la misma variedad, la prueba de Tukey distribuyó en diferentes grupos las películas SM 1498-4 H y SM 1498-4 N, esta diferencia se debió principalmente a la depolimerización de las cadenas de amilosa y amilopectina ocasionadas por el proceso de hidrólisis [30], mientras que las películas CUMBRE 3 N y CUMBRE 3 H, no presentaron diferencias significativas ( $\alpha \geq 0,05$ ). Otro factor a tener en cuenta en la disminución significativa de la PVA en las películas, es el posiblemente aumento de la cristalinidad en las películas, lo que ocasiona una disminución del "volumen libre", el cual es definido como el espacio libre, que no es ocupado por la microestructura de la molécula del polímero [6], esto se debe a que inicialmente los polímeros no se encuentran en un equilibrio termodinámico presentándose un volumen libre, el cual se relaja con el tiempo de envejecimiento hasta llegar a su estado de equilibrio, generando que el envejecimiento disminuya significativamente la PVA, por una disminución del agente plastificante y la misma recristalinización del almidón. [31].

#### Evaluación del color en películas elaboradas a partir de TPS, PLA Y PCL

Los parámetros de color de las películas y sus respectivos valores de envejecimiento se muestran en el Cuadro 5. Las películas presentaron valores de L entre 83,92 y 87,89 durante los 120 días sin ningún cambio significativo, se puede apreciar que las variedades hidrolizadas presentaron mayor luminosidad en comparación con sus respectivas variedades de origen nativo en el día

**Cuadro 5.** Parámetros de color de las películas respecto al envejecimiento

Película	Día	L*	a*	b*
SM 1498-4 N	1	85,04±3,65	-0,49±0,47	7,90±0,19
	8	85,00±2,72	-0,45±0,36	7,73±0,02
	60	85,05±1,02	-0,54±0,15	7,67±0,35
	120	85,74±0,29	-0,41±0,05	7,31±0,18
CUMBRE 3 N	1	86,21±1,90	-0,27±0,30	5,88±1,34
	8	86,28±0,88	-0,25±0,18	5,94±0,80
	60	83,92±0,75	0,37±0,50	7,84±1,34
	120	84,17±1,10	0,31±0,32	7,38±1,33
SM 1498-4 H	1	87,58±0,73	-0,50±0,16	4,82±0,18
	8	87,74±0,43	-0,53±0,12	4,94±0,48
	60	87,73±0,76	-0,59±0,07	4,62±0,20
	120	87,29±0,52	-0,56±0,11	6,28±0,23
CUMBRE 3 H	1	87,78±1,25	-0,24±0,29	5,24±0,82
	8	87,89±1,23	-0,29±0,25	5,34±0,31
	60	87,47±0,22	-0,21±0,09	5,65±0,32
	120	85,82±0,14	-0,07±0,06	7,55±0,30

1, esto pudo deberse a la temperatura utilizada en la fabricación de cada película (ver Cuadro 2), ya que las películas CUMBRE 3 N y SM 1498-4 N, fueron obtenidas con un perfil de temperatura promedio de 145 °C, mientras que la película SM 1498-4 H se procesó a una temperatura de 141,25 °C y la película CUMBRE 3 H solo necesitó de una temperatura de 137,5 °C, existiendo una relación inversa entre temperatura y luminosidad debido a que los carbohidratos y proteínas, durante el proceso de extrusión intervienen generando reacciones de Maillard, las cuales producen compuestos coloreados llamados melanoidinas contribuyendo al oscurecimiento de las películas [23], sin embargo esta diferencia ( $\alpha \leq 0,05$ ) no fue significativa.

Con respecto al parámetro a\* la mayoría presentó valores negativos, ubicados en la fracción verde a excepción de los días 60 y 120 de la película CUMBRE 3 N, sin embargo estos cambios no fueron significativos. Los valores a\* están cerca al valor de 0, por lo tanto tienen más tendencia a un color neutro en el parámetro a\*. Así mismo al comparar las películas en el día 1, estas no tuvieron diferencias significativas ( $\alpha \geq 0,05$ )

con respecto al parámetro a\*. El parámetro b\* tuvo una tendencia positiva, si bien fue un valor que osciló entre 4,62 y 7,90 los cuales son mayores que el parámetro a\*, siguen siendo valores pequeños dando como resultado películas con una ligera tendencia al color amarillo. Al comparar las películas en el día 1, la película SM 1498-4 N fue la que tuvo el valor más alto, presentándose diferencias significativas ( $\alpha \leq 0,05$ ) entre las películas SM 1498-4 H y CUMBRE 3 H.

Con respecto al envejecimiento las películas SM 1498-4 N y CUMBRE 3 N no presentaron cambios con un  $\alpha \geq 0,5$ , mientras que las películas SM 1498-4 H y CUMBRE 3 H mantuvieron sus valores constantes del parámetro b\* solo hasta el día 60, ya que en el día 120, según la prueba de Tukey estos días fueron distribuidos en grupos diferentes. Esto indica que las películas hechas con almidón nativo mantuvo el parámetro b\*, mientras que las películas hidrolizadas aumentaron el valor b\*.

Los datos del sistema CIELab indican que las películas son estables con respecto al color hasta el día 60,

a excepción de la película CUMBRE 3 N, prolongando su estabilidad hasta el día 120. La luminosidad de las películas fue alta y el envejecimiento no generó ningún cambio, el parámetro  $a^*$  no tuvo cambio relevante durante el envejecimiento. El parámetro  $b^*$  fue el que en realidad tuvo influencia entre las variedades de películas y durante el envejecimiento, ya que las variedades hidrolizadas presentaron una tendencia a aumentar el valor de  $b^*$ , mientras que solamente una película de almidón nativo tuvo la tendencia a disminuir éste parámetro. Sin embargo estos valores son bajos, además cabe destacar que los bajos valores de color registrados para las películas a base de almidón indican que estos materiales son prácticamente incoloros [3], por ende se puede afirmar que las películas no son amarillas ni mucho menos verdes por el valor negativo del parámetro  $a^*$ , simplemente son neutras en el parámetro  $a^*$  y tienen una leve tendencia al amarillo por los valores de  $b^*$ , con una tonalidad alta y una saturación baja, dando como resultado películas con un leve color amarillo y con una blancura elevada. Esto es muy importante en el momento de comercializar el producto, debido a que el color blanco es una propiedad física primordial de los almidones y en muchas aplicaciones industriales esta característica es muy significativa como parámetro de calidad [6], sin embargo los parámetros de color de estas películas no son apropiados para el desarrollo de empaques en los cuales el producto empacado requiere visibilidad tales como vegetales mínimamente procesados, donde la visibilidad condiciona la aceptabilidad del producto [3].

#### Evaluación del brillo en películas elaboradas a partir de TPS, PLA Y PCL

El Cuadro 6 presenta el brillo de las películas durante los 120 días de envejecimiento, los cuales oscilaron entre 16,06 y 21,98 GU. Estos bajos valores se debieron posiblemente a la naturaleza hidrofóbica del PLA y de la PCL e hidrofílica del almidón ya que puede existir

**Cuadro 7.** Brillo de TPS, PLA, PCL y LDPL

Brillo	G.U.
Material	
TPS	13,19±3,45
PLA	84,97±0,79
PCL	85,97±0,13
LDPL	85,01±0,3

poca interacción interfacial dando como resultado una disminución de brillo [14], sin embargo al compararlos con una película de TPS, el brillo es mayor en la película TPS + MB (ver Cuadro 7).

Al determinar el brillo en las películas en el primer día de envejecimiento, se encontró una diferencia significativa con un  $\alpha \leq 0.05$ . Según la prueba de Tukey las películas SM 1498-4 N y SM 1498-4 H fueron distribuidas en grupos diferentes. El brillo en las cuatro películas presentó una disminución significativa de esta propiedad óptica durante el envejecimiento.

En la película CUMBRE 3 H según la prueba de Tukey el día 120 fue distribuido en un grupo diferente de lo demás días, presentándose una pérdida de brillo en el día 120, mientras que la película CUMBRE 3 N la prueba de Tukey generó 3 grupos presentándose una disminución de brillo en los días 60 y 120. Entre tanto las películas elaboradas con almidón de la variedad SM 1498-4 H, la prueba de Tukey agrupó cada día en conjuntos diferentes y en la película SM 1498-4 N, la disminución de brillo se presentó en los días 60 y 120 debido a que la prueba de Tukey los distribuyó en grupos diferentes.

La disminución de brillo durante el envejecimiento de las películas puede deberse seguramente al envejecimiento del TPS, debido a que a medida que pasa el tiempo, la rugosidad en el TPS aumenta [29]. En un estudio se utilizó microscopía de fuerza atómica (AFM) para

**Cuadro 6.** Brillo de las películas durante el envejecimiento

BRILLO (GU)				
Día	SM 1498-4 N	CUMBRE 3 N	SM 1498-4 H	CUMBRE 3 H
1	20,15+0,69	21,13+0,71	21,98+0,09	21,3+0,09
8	19,77+0,98	20,72+0,34	20,89+0,18	20,89+0,18
60	18,01+0,47	19,14+0,79	18,45+0,63	20,74+0,2
120	16,06+0,27	18,3+0,47	17,3+0,5	19,83+0,41

caracterizar la estructura superficial de TPS, dando como resultado cambios en la rugosidad con respecto al tiempo en almidones termoplásticos agrios de yuca y nativos de papa [32], y se ha encontrado que la rugosidad de la superficie de las películas influye en el brillo [33], ya que al aumentar la rugosidad disminuye el brillo en las películas [6], esto debido a un crecimiento de las zonas cristalinas en la superficie de la película induciendo una mayor superficie de rugosidad, lo que conduce a la dispersión de la luz y pérdida de brillo [24]. Otra posible causa de la disminución de brillo puede deberse a la pérdida de plastificante durante el envejecimiento, ya que el contenido de plastificante disminuye a medida que transcurre el tiempo [16], y se ha establecido que la adición de plastificante disminuye los parámetros de rugosidad de las superficies películas [3]. Igualmente el contenido de almidón en la película influye en propiedades ópticas [17]. Durante los 120 días de envejecimiento las películas hechas con almidón hidrolizado tuvieron siempre valores por encima en comparación con películas fabricadas con almidón nativo. Esto puede deberse a que las películas al tener un proceso extra como la hidrólisis tienden a tener menos impurezas, además almidones modificados permiten desarrollar películas con superficies más suaves con menos rugosidades [3].

## CONCLUSIONES

La permeabilidad de vapor de agua y el brillo de las películas disminuyeron con respecto al tiempo debido a la migración del glicerol, a la recristalización y aumento en la rugosidad superficial.

Las películas hidrolizadas y nativas en general no presentaron grandes diferencias, concluyendo que el proceso de hidrólisis no mejoró significativamente las propiedades de la película en comparación con películas trabajadas con almidón nativo.

La utilización de una mezcla entre PLA y PCL, mejoró en gran medida las propiedades de permeabilidad de vapor de agua del TPS, además de aumentar el brillo.

Este tipo de películas son aptas para ser utilizadas como barrera al vapor de agua ya que inicialmente tienen una baja PVA y al transcurrir el tiempo tienden a ser menos permeables.

El color un factor comercial importante mantiene por buen tiempo sus características iniciales, no obstan-

te el brillo otro factor llamativo para el consumidor es bajo y disminuye al transcurrir el tiempo.

## REFERENCIAS

- [1] CONTÓ, K., BALSAMO, V., LÓPEZ C. y FEIJOO, J.L. Modificación química de almidones carboximetilados con bromuro de hexaciltrimetilamonio. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 9 (3), 2008, p. 197-200.
- [2] YU, L. *Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources*. New Jersey (USA): John Wiley & Sons, Inc, 2009, p. 1-15.
- [3] LÓPEZ, O.V. Desarrollo, caracterización y aplicación de envases biodegradables a partir de almidón. [Tesis Doctor en Ciencias Exactas, Área Química]. La Plata (Argentina): Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, 2011, p. 183-201.
- [4] BARRIOS, S.E., CONTRERAS, J.M. y LÓPEZ CARRASQUERO, F. Estudio preliminar de modificación química de almidón de yuca mediante reacciones de carboximetilación asistida por microondas. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2 (1), 2009 p. 159-160.
- [5] MERCHÁN, J.P., BALLESTEROS, D., JIMÉNEZ, I.C., MEDINA, J.A. y ÁLVAREZ, O. Estudio de la biodegradación aerobia de almidón termoplástico (TPS). *Memorias X congreso iberoamericano de metalurgia y materiales IBEROMET*. Cartagena (Colombia): 2009, p. 39-44.
- [6] ZAMUDIO FLORES, P.B. Elaboración de películas degradables de almidón de plátano: Evaluación de sus propiedades mecánicas y de barrera [Tesis Magister en Ciencias en Desarrollo de Productos Bióticos]. Yauatepec, (México): Universidad del Papaloapan, 2005, p.18.
- [7] SOUZA, A.C., BENZER, R., FERRAO, E.S., DITCHFIELD, C., COELHO, A.C. and TADINI, C.C. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *Food Science and Technology*, 44 (1), 2012, p. 110-117.
- [8] TAJUDDIN, S., XIE, F., NICHOLSON, T., LIU, P. and HALLEY, P. Rheological properties of thermoplastic starch studied by multipass rheometer. *Carbohydrate Polymers*, 83, 2010, p. 914.
- [9] VILLADA, H.S., NARVAEZ, A.E. y ACOSTA, H. Elaboración, caracterización y envejecimiento de

- almidón termoplástico agrio de yuca extruido. Información Tecnológica, 17 (3), 2006, p. 71-78.
- [10] MINA HERNÁNDEZ, J.H., VALADEZ GONZALEZ, A., HERRERA FRANCO, P.J., ZULUAGA, F. y DELVASTO, S. Efecto de la modificación superficial de fibras de fique en las propiedades mecánicas a tensión de una mezcla ternaria PLA/PCL/TPS. Cali (Colombia): Universidad del Valle., 2009, p. 1-2.
- [11] SCHWACH, E., SIX J. and AVÉROUS, L. Biodegradable blends based on starch and poly(Lactic Acid): comparison of different strategies and estimate of compatibilization. Journal of Polymers and the Environment, 16 (4). 2008, p. 286.
- [12] KE, T. and SUN, X.S. Starch. Poly (lactic acid), and Poly (vinyl alcohol) Blends. Journal of Polymers and the Environment, 11 (1), 2003. p. 7-11.
- [13] REN, J., FU, H., REN, T., and YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate). Carbohydrate Polymers, 77, 2009, p. 577.
- [14] BALSAMO, V., MOLLEGA, I. y MÜLLER, A. J. Biodegradación de mezclas de policaprolactona/almidón de yuca en tierra compostada. Memorias XIII Congreso Venezolano de Microscopía y Microanálisis. Caracas (Venezuela). 2008, p. 1-4.
- [15] BANGYEKAN, C., AHT-ONG, D. and SRIKULKIT, K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. Carbohydrates Polymers, 63, 2006, p. 61-71.
- [16] VILLADA, H.S., ACOSTA, H.A. y VELASCO, R.J. Investigación de Almidones Termoplásticos, Precursores de Productos Biodegradables. Alimentos e Industria Alimentaria, 19 (3), 2008, p. 14.
- [17] RAJ, B., and SOMASHEKAR, R. Structure-property relation in polyvinyl alcohol/starch composites. Journal of Applied Polymer Science, 91(1), 2004, 630-635.
- [18] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (AOAC). ASTM E96: Standard test methods for water vapor transmission of materials. Pennsylvania (USA): 2010, p. 1-11.
- [19] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (AOAC). ASTM D2457: Standard test method for specular gloss of plastic films and solid plastics. Pennsylvania (USA): 2010, p. 1-6.
- [20] PASTOR NAVARRO, C. Recubrimientos comestibles a base de hidroxipropil metilcelulosa: caracterización y aplicación [Tesis Doctoral]. Valencia (España): Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de Tecnología de Alimentos, 2010, p. 30-59.
- [21] MALI, S., GROSSMANN, M.V., GARCÍA, M.A., MARTINO, M.N. y ZARITZKY, N.E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. Carbohydrate Polymers, 56, 2004, p. 129-135.
- [22] TERRAZAS, J.A., RODRÍGUEZ, A.I., VARGAS, A., HERNÁNDEZ, J., ROMERO, C.A., BELLO, L.A. y CHAVARRÍA, N. Propiedades mecánicas y de permeabilidad de películas comestibles elaboradas con polisacáridos de cáscara de tuna (Opuntia albicarpa) y gelana. Memorias XII Congreso nacional de ciencia y tecnología de alimentos. Guanajuato (México): 2010.
- [23] GARCÍA TEJEDA, Y.V. Elaboración de películas de almidón oxidado de plátano (Musa Paradisiaca L) por extrusión y su caracterización parcial [Tesis Magister en Ciencias en Desarrollo de Productos Bióticos]. Yautepec, (México): Instituto Politécnico Nacional, 2008, p. 1-76.
- [24] JIMÉNEZ, A., FABRA, M.J., TALENS, P. y CHIRALT, A. Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. Food Hydrocolloids, 26, 2011, p. 302-310.
- [25] MÜLLER, C., BORGES, J. and YAMASHITA, F. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. Industrial Crops and Products, 33, 2011, p. 605-610.
- [26] LAROTONDA, F. Biodegradable films and coatings obtained from carrageenan from Mastocarpus stellatus and starch from Quercus suber [Doctor of Philosophy in Chemical and Biological Engineering]. Porto (Portugal): University of Porto, Departamento de Engenharia Química, 2007, 161 p.
- [27] BERTUZZI, M.A., ARMADA, M., GOTTIFREDI, J.C., APARICIO, A.R. y JIMÉNEZ, P. Estudio de la permeabilidad al vapor de agua de films comestibles para recubrir alimentos. Memorias Congreso Regional de Ciencia y Tecnología. Catamarca (Argentina): 2002, p. 1-10.
- [28] ARIAS MOSCOSO, J.L. Study of collagen composite biofilms of giant squid (Dosidicus gigas) and quitosina [Thesis of Dissertation Master of Science]. Sonora (Mexico): Universidad de Sonora, División de Ciencias Biológicas y de la salud, 2009, p. 29-83.
- [29] VARGAS, M., ALBORS, A., CHIRALT, A. and GONZÁLEZ M. Characterization of chitosan-oleic

- acid composite films. *Food Hydrocolloids*, 23, 2009, p. 536–547.
- [30] CHAUDHARY, A.L., MILER, M., TORLEY, P.J., SOPADE, P.A. and HALLEY, P.J. Amylose content and chemical modification effects on the extrusion of thermoplastic starch from maize. *Carbohydrate Polymers*, 74, 2008, p. 907–913.
- [31] KIM, Y.J., HAGIWARA, T., KAWAI, K., SUSUKI, T. and TAKAI, R. Kinetic process of enthalpy relaxation of glassy starch and effect of physical aging upon its water vapor permeability property. *Carbohydrate Polymers*, 20, 2004, p.1-8.
- [32] ACOSTA, H.A., VILLADA, H.S. and PRIETO, P.A. Ageing of sour cassava and native potato thermoplastic starches by atomic force microscopy. *Información tecnológica*, 17 (3), 2006, p. 71-78.
- [33] IDES. Gloss of plastics [online]. 2010 Disponible:[http://www.ides.com/property\\_descriptions/ASTMD2457.asp](http://www.ides.com/property_descriptions/ASTMD2457.asp). [Citado 25 de Ene de 2012].