

EFEITO DE LA GELATINIZACIÓN DE LA HARINA DE YUCA SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE BIOPLÁSTICOS

EFFECT OF CASSAVA FLOUR GELATINIZATION ON MECHANICAL PROPERTIES OF BIOPLASTICS

EFEITO DA GELATINIZAÇÃO DE FARINHA DE MANDIOCA SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE BIOPLÁSTICOS

DIANA PAOLA NAVIA-PORRAS^{1*}, ALFREDO ADOLFO AYALA-APONTE²,
HÉCTOR SAMUEL VILLADA-CASTILLO³

RESUMEN

El desarrollo de materiales biodegradables destinados al empaque de alimentos es un tema de interés mundial, y en consecuencia el conocimiento de sus propiedades y características a partir de las cuales puede estimarse su aplicación. En este estudio, se elaboraron bioplásticos con harina gelatinizada y sin gelatinizar proveniente de dos variedades de yuca MPER 183 y CM 4574-7, fibra de fique y glicerol, los cuales fueron mezclados y sometidos a termo-compresión durante 5 min a 180°C y 1,5 bar de presión. Se evaluó el comportamiento mecánico de los bioplásticos a través de pruebas de flexión y tensión, y se identificaron las variaciones en la microestructura a través de imágenes por la técnica de microscopía electrónica de barrido. Se evidenció que la gelatinización favoreció el comportamiento mecánico de los bioplásticos, siendo la variedad de yuca MPER 183 la que presentó mayor resistencia al esfuerzo de rotura en tensión y flexión de 3,2 MPa y 8,8 MPa respectivamente, y modulo elástico de tensión y flexión de 748,7 MPa

Recibido para evaluación: 1 de Marzo de 2014. **Aprobado para publicación:** 17 de Abril de 2015.

- 1 Universidad de San Buenaventura. Facultad de Ingeniería. Grupo de Investigación Biotecnología. Magister en Ingeniería de Alimentos. Cali. Colombia.
- 2 Universidad del Valle. Escuela de Ingeniería de Alimentos. Doctor en Ciencia e Ingeniería de Alimentos. Cali. Colombia.
- 3 Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Agrarias. Departamento de Agroindustria. Doctor en Ingeniería de Alimentos. Popayán. Colombia.

Correspondencia: dnavia@usbcali.edu.co

y 791,6 MPa respectivamente. Los materiales obtenidos en este trabajo presentaron características funcionales favorables para su uso como empaques alimentarios.

ABSTRACT

The development of biodegradable packaging materials for food is an issue of global concern, and therefore knowledge of its properties and characteristics from which its application can be estimated. In this work, bioplastics were prepared with gelatinized and ungelatinized flour from two cassava varieties MPER 183 and CM 4574-7, sisal fiber, and glycerol, which were mixed and subjected to thermopressing for 5 min at 180°C and 1,5 bar pressure. The mechanical behavior of the bioplastics was evaluated through tension and flexion tests, and the variations in the microstructure were identified through images by the technique of scanning electron microscopy. It showed that the gelatinization favored the mechanical behavior of the bioplastics, with the variety of cassava MPER 183 which provided greater resistance to breaking strength in tension and flexion of 3,2 MPa and 8,8 MPa respectively, elastic modulus tensil and flexural of 748,7 MPa and 791,6 MPa respectively. The materials obtained in this study were favorable performance characteristics for use as food packaging.

RESUMO

O desenvolvimento de materiais de embalagens biodegradáveis para a comida é uma questão de preocupação global, e, portanto, o conhecimento das suas propriedades e características a partir do qual sua aplicação pode ser estimada. Neste trabalho, bioplásticos foram preparados a partir de farinha gelatinizada e não gelatinizada de variedades de mandioca MPER 183 e CM 4574-7, fibras de sisal e glicerol, os quais foram misturados e submetidos a termo-compressão durante 5 min a 180°C e 1,5 bar de pressão. O comportamento mecânico dos bioplásticos foi avaliada por meio de testes de flexão e tensão, e foram identificadas as variações na microestrutura através de imagens pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. Foi estabelecido que a gelatinização favoreceram o comportamento mecânico dos bioplásticos, com a variedade de mandioca MPER 183 que proporciona maior resistência à força de ruptura em tração e flexão de 3,2 MPa e 8,8 MPa, respectivamente, o módulo de elasticidade à tração e flexão de 748,7 MPa e 791,6 MPa, respectivamente. Os materiais obtidos neste estudo apresentaram características de desempenho favorável para o uso como embalagem de alimentos.

INTRODUCCIÓN

Existen tres grandes retos relacionados con la producción de bioplásticos: reducir los gases de efecto invernadero, disminuir la acumulación de los desechos sólidos que no se degradan en el ambiente [1] y minimizar la dependencia en el uso de los recursos de origen fósil para la producción de plásticos. Bajo estos lineamientos, existen alternativas para la obtención de

PALABRAS CLAVE:

Flexión, Tensión, Gelatinización.

KEYWORDS:

Flexion, Tension, Gelatinization.

PALAVRAS-CHAVE:

Flexão, Tensão, Gelatinização.

bioplásticos entre las cuales está el uso de materias primas renovables, que se han convertido en un campo ampliamente investigado a nivel mundial.

Si bien, las propiedades de los plásticos convencionales representan una gran ventaja para las diferentes aplicaciones (como empaques en el sector alimentario y no alimentario) [2], también presentan desventajas por su impacto negativo al ambiente por su acumulación como desecho sólido, obligando a los gobiernos mundiales a regular normas para evitar estos problemas.

Consecuentemente, los bioplásticos tienen un arduo desafío como sustitutos parciales o totales de los plásticos como el polietileno, polipropileno, poliestireno expandido, entre otros, debido a que su funcionalidad y aplicaciones son factores dependientes de las propiedades de las materias primas con las que son elaborados. Por esta razón, en los bioplásticos es importante el estudio de las propiedades mecánicas, térmicas y de estabilidad frente a la humedad.

En Colombia, existen materias primas ampliamente disponibles para la producción de bioplásticos, como los productos amiláceos procedentes de raíces y tubérculos; dentro de las raíces, la yuca es el principal producto como materia prima, cuyas condiciones edafoclimáticas le confieren preferencias para su producción y procesamiento a nivel nacional y en otros países de Latinoamérica [3]. En el norte del Departamento del Cauca y Sur del Valle (Colombia), se cultivan variedades industriales de yuca (para uso no alimentario) que son útiles para su agroindustrialización y obtención de harina, entre las cuales la variedad MPER 183 Ha presentado rendimientos sobresalientes de 27 ton/Ha [4] y la variedad CM 4574-7 conocida como “la amarga” es uno de los clones de yuca más difundidos por su alto rendimiento y resistencia a plagas [5] con rendimientos promedio de 29 ton/Ha.

De otro lado, el uso de fibras naturales como reforzantes o rellenos en los bioplásticos, se ha incrementado progresivamente, dado su compatibilidad con las materias primas amiláceas y su disponibilidad y bajo costo [6]. El fique, producido ampliamente en Colombia, es una de las fibras investigadas para su incorporación en los materiales bio-basados [7, 8, 9, 10], en razón a su prominente accesibilidad.

Estudios previos han proporcionado avances en el desarrollo de materiales semirrígidos utilizando harina de yuca, mezclada con fique y glicerol mediante moldeo

por compresión [11], sin embargo, se han identificado deficiencias en la plastificación del bioplástico y de su comportamiento mecánico [12]. Una alternativa para mejorar estos problemas de plastificación y del comportamiento mecánico del material bioplástico, es incorporar harina previamente gelatinizada al proceso de termo-compresión, o realizar un proceso de extrusión que anteceda el formado del bioplástico [13].

El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la variedad de yuca (MPER 183 y CM 4574-7) y la gelatinización sobre las propiedades mecánicas (esfuerzo y modulo elástico de tensión y flexión) de bioplásticos elaborados por la técnica de termo-compresión a partir de harina de yuca.

MÉTODO

Los bioplásticos fueron obtenidos por la técnica de termo-compresión a partir de harina de yuca gelatinizada (HG) y sin gelatinizar (HSG) mezclada con fibra de fique y glicerol (USP, Disan). La fibra de fique fue adquirida en la Cooperativa Agropecuaria de Paniquitá Ltda. (Cauca, Colombia) y se incorporó a la mezcla con un tamaño de partícula de 250 μm . La harina fue obtenida de la molienda de trozos secos de yuca de las variedades MPER 183 (MP) y CM 4574-7 (CM), cultivadas en la zona norte del Departamento del Cauca (Colombia). La gelatinización se realizó a partir de dispersiones de harina de yuca (30% p/p) en agua, en un baño termostataado a 75°C durante 20 min, de acuerdo con la metodología plateada por Fu *et al.*, [14] con algunas modificaciones.

Preparación de los bioplásticos

La HSG fue mezclada con la fibra de fique y el glicerol en proporción 60, 25 y 15%, respectivamente, y homogeneizada en una mezcladora industrial (KitchenAid, USA) durante 30 min con adición de 60% de agua (p/p), posteriormente la mezcla fue termo-comprimida en una prensa hidráulica (Edafa, Colombia) a 180°C durante 5 min y presión de 1,5 bar. La HG fue mezclada durante la gelatinización con la fibra y glicerol y posteriormente se llevó a termo-compresión de forma similar a la HSG.

Evaluación mecánica

Las pruebas de resistencia a la tensión fueron evaluadas de acuerdo a la norma ASTM D638-10 [15].

Se determinó el esfuerzo en la rotura (σ_T) y el módulo elástico (ET) en muestras tipo I (16,5 cm de largo, 2 cm de ancho y 3 mm de espesor), almacenadas previamente durante diez días a $23 \pm 1^\circ\text{C}$ y $50 \pm 1\%$ de humedad.

La resistencia a la flexión se evaluó bajo las especificaciones de la norma ASTM D790-10 [16]. Se determinó el esfuerzo en la rotura ($\sigma\Phi$) y el módulo elástico (EF) en muestras almacenadas durante diez días a $23 \pm 1^\circ\text{C}$ y $50 \pm 1\%$ de humedad relativa, previa realización de la prueba. Para la evaluación de las pruebas de tensión y flexión se utilizó un texturómetro (Shimadzu, EZ Test L, Japón), equipado con una celda de carga de 500 N.

Análisis estadístico

Se evaluaron 10 muestras por tratamiento y cada tratamiento se realizó por triplicado. Los datos reportados corresponden al promedio de las mediciones realizadas. Se realizó la prueba de normalidad de los datos, análisis de varianza y prueba de comparación múltiple de *Tukey* con un nivel de confianza del 95% ($p < 0,05$) usando el paquete estadístico SPSS versión 20.

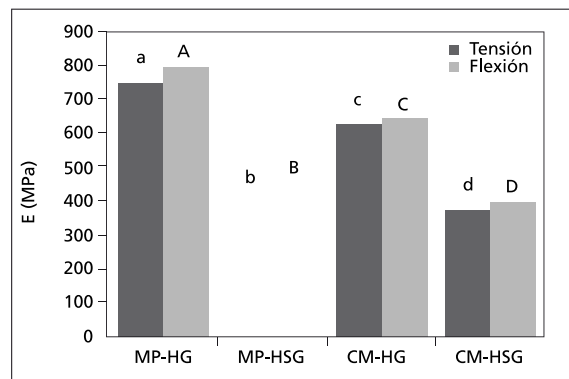
Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las imágenes de los cortes trasversales de los bioplásticos fueron capturadas con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6490LV (USA) a partir de muestras cubiertas con cinta adhesiva conductora y posteriormente con un baño de oro. Se usó un voltaje de aceleración de 20 Kv y una magnificación de 750 aumentos.

RESULTADOS

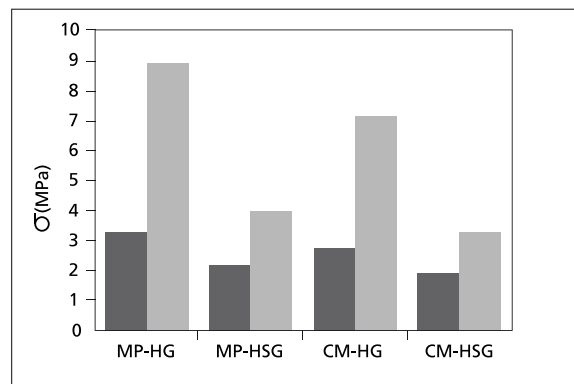
La figura 1, muestra la variación significativa ($p < 0,05$) en el módulo elástico de tensión y flexión entre los tratamientos evaluados. Puede notarse que los bioplásticos elaborados con harina de yuca de la variedad MP presentaron valores más altos de ET y EF frente a los elaborados con harina de la variedad CM. De forma similar, los valores de σ_T y $\sigma\Phi$ (figura 2) fueron superiores en las muestras elaboradas con harina de variedad de yuca MP. Este comportamiento puede relacionarse con la caracterización fisicoquímica de las harinas, en donde el poder de hinchamiento e índice de absorción de agua son mayores en la variedad CM [17]. En consecuencia, esto indica que los bioplásticos elaborados con la variedad CM absorben mayor cantidad de agua

Figura 1. Módulo elástico de los bioplásticos.



Las letras diferentes indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p < 0,05$)

Figura 2. Esfuerzo de rotura de los bioplásticos.



Letras diferentes indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p < 0,05$)

frente a la variedad MP, afectando sus propiedades mecánicas; debido a que el agua absorbida actúa como plastificante, incrementando la movilidad intermolecular en la estructura del bioplástico favoreciendo su ductilidad resultando en la disminución de su resistencia mecánica de tensión y flexión.

De acuerdo con lo anterior, Mello y Mali [18] quienes fabricaron bandejas espumadas basadas en almidón de yuca, reportaron que la hidrofiliidad de las moléculas de almidón favorece la formación de puentes de hidrogeno con el agua, la cual actúa como plastificante, reduciendo las interacciones y la proximidad entre las cadenas poliméricas (amilosa/amilopectina) del almidón, incrementando el volumen libre entre dichas moléculas, de manera que bajo fuerzas de tensión, los movimientos de las cadenas del almidón se facilitan y

esto se refleja en la disminución del esfuerzo mecánico del material.

Por otra parte, Lee y otros autores [19] reportaron que el incremento de la disponibilidad de agua disminuyó la resistencia mecánica de láminas bioplásticas termo-comprimidas, debido a que el agua ganada actúa como plastificante, aumentando la flexibilidad de las muestras y disminuyendo consecuentemente su esfuerzo a la tensión.

Las muestras elaboradas con HG fueron mecánicamente más resistentes en términos de E_T , E_F , s_T y $\sigma\Phi$ para ambas variedades (CM y MP) frente a las elaboradas con HSG. Este fenómeno puede atribuirse a que la gelatinización previa del componente amiláceo favorece la plastificación del bioplástico, incrementando la unión y adhesión entre la fibra, la harina y el glicerol, y consecuentemente incrementando su resistencia a los esfuerzos mecánicos aplicados. En la micrografía obtenida con MEB de la figura 3, puede apreciarse la plastificación incompleta en la micro-estructura de los bioplásticos elaborados con HSG, por cuanto permanecen gránulos de almidón libres en la matriz, y se evidencian poros y espacios vacíos que contribuyen a la disminución de la adherencia entre los componentes, disminuyendo su comportamiento mecánico. Janssen y Moscicki [20], afirman que la excesiva expansión y la presencia de poros afectan adversamente los valores de s_T de los materiales termoplásticos. No obstante, si la harina es previamente gelatinizada, la plastificación con la técnica de termo-compresión es más eficiente para la matriz polimérica, favoreciendo la homogeneidad en la microestructura y la adherencia entre sus componentes como se observa en la figura 4.

Los resultados del análisis de varianza, determinaron que la "variedad de yuca" empleada para obtener la harina y la "gelatinización" de la harina afectaron significativamente ($p < 0,05$) las propiedades mecánicas de esfuerzo de rotura y módulo elástico, tanto de tensión como de flexión en los tratamientos evaluados, agrupando las respuestas en grupos diferentes como puede notarse en las figuras 1 y 2.

El comportamiento mecánico promedio de los bioplásticos elaborados con MP-HG fue de 3,2 MPa (s_T), 748,7 MPa (E_T), 8,8 MPa ($\sigma\Phi$), y 791,6 MPa (E_F) y de los elaborados con CM-HG fue de 2,7 MPa (s_T), 623,9 MPa (E_T), 7,1 MPa ($\sigma\Phi$), y 637,6 MPa (E_F). En general, las muestras de bioplásticos presentaron valores superiores a los reportados en poliestireno expandido

Figura 3. Micrografía MEB del corte trasversal del bioplástico MP-HSG.

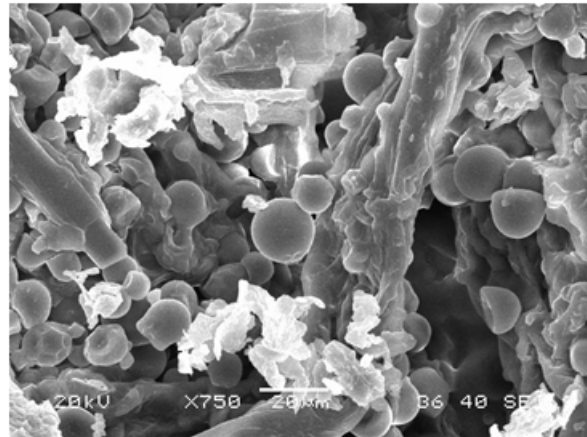
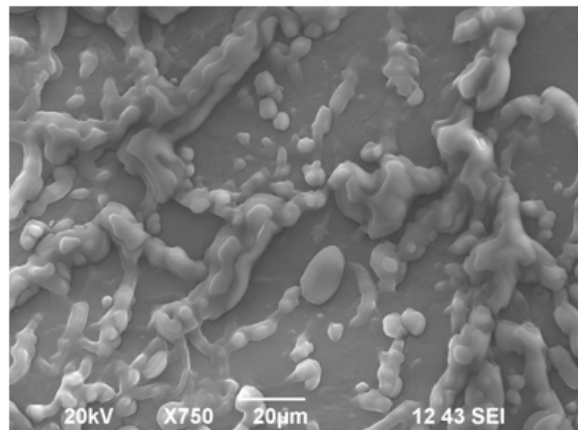


Figura 4. Micrografía MEB del corte trasversal del bioplástico MP-HG.



con E_T de 60,4 MPa, s_T de 1,15 MPa, E_F 78,9 MPa y $\sigma\Phi$: 0,96 MPa [12], por lo cual se consideran técnicamente factibles como alternativa de uso para empaquetar productos alimentarios. En otros estudios, la respuesta mecánica de bioplásticos de origen amiláceo ha tenido un comportamiento inferior al obtenido en este trabajo, como los reportados en materiales de almidón de yuca elaborados por termo-compresión con s_T de 1,7 MPa [21]; espumas extruidas a partir de almidón de papa y fibra de coco con $s_T < 1$ MPa [22] y materiales elaborados con almidón de yuca pre gelatinizado reforzados con caolinita por moldeo-compresión con valores de s_T de 1,2 MPa [23].

Sin embargo, otros estudios han evaluado productos similares elaborados por termo-compresión con respuestas inferiores para el módulo elástico y superiores para el esfuerzo de tensión, como los estudiados en materiales obtenidos a partir de almidón de yuca

y fibra de coco con valores de s_T entre 3 y 9 MPa y E_T entre 176 y 373 MPa [3]; bioplásticos elaborados por termo-compresión a partir de almidón de yuca y fibras de yute y capoc, valores de s_T entre 4 y 5 MPa y E_T entre 30 y 40 MPa [24] y bandejas espumadas obtenidas por la técnica de horneado elaboradas con almidón de yuca y bagazo de malta [18] con valores de s_T entre 10 y 13 MPa.

De acuerdo con lo anterior, se evidencia que los resultados de este estudio muestran un comportamiento mecánico similar e incluso superior en algunos casos con respecto a los productos investigados por otros autores en condiciones similares de procesamiento; lo cual promueve el interés de continuar con la investigación en el campo de los bioplásticos obtenidos a partir de recursos amiláceos.

CONCLUSIONES

Las muestras moldeadas por compresión elaboradas con harina de variedad de yuca MPER 183 presentaron mayores valores en las propiedades mecánicas de tensión y flexión frente a las elaboradas con harina de la variedad CM 4574-7.

La gelatinización de la harina previa al proceso de termo-compresión, evidenció un incremento en el módulo elástico y en el esfuerzo de rotura de tensión y flexión en los bioplásticos obtenidos con harina de las variedades MPER 183 Y CM 4574-7.

De acuerdo a los resultados de este trabajo, el uso de materia prima renovable (harina de yuca) puede ser una alternativa para el desarrollo de empaques para diferentes aplicaciones industriales (alimentos, farmacéuticos, entre otros) con propiedades mecánicas similares a las tradicionales.

REFERENCIAS

[1] NAFCHI, A., MORADPOUR, M., SAEIDI, M. and ALIAS, A. Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. *Starch/Stärke*, 65(1-2), 2013, p. 61-72.

[2] PEELMAN, N., RAGAERT, P., DE MEULENAER, B., ADONS, D., PEETERS, R., CARDON, L., IMPE, F. and DEVLIEGHERE, F. Application of bioplastics for food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 32(2), 2013, p. 128-141.

[3] LOMELÍ, M., KESTUR, S., MANRÍQUEZ, R., IWA-KIRI, S., BOLZON, G. and FLORES, T. Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: Part II—Structure and properties. *Carbohydrate Polymers*, 102(15), 2014, p. 576-583.

[4] COLOMBIA. CENTRO INTERNACIONAL DE AGRI-CULTURA TROPICAL (CIAT). Informe Anual 2008 [online]. 2008. Disponible en: http://ciat.cgiar.org/wp-content/uploads/2013/03/informe_anual_2008.pdf [citado 22 de marzo de 2014].

[5] JARAMILLO, G. Diagnóstico del cultivo de la yuca y su agroindustria en el departamento del Cauca año 2008 [online]. 2008. Disponible en: http://ciat.cgiar.org/wp-content/uploads/2012/11/2008_06_18_G_Jaramillo.pdf [citado 22 de marzo de 2014].

[6] FARUK, O., BLEZKI, A., FINK, H. and SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, 37(11), 2012, p. 1552- 1596.

[7] LUNA, G., VILLADA, H. y VELASCO, R. Almidón termoplástico de yuca reforzado con fibra de fique: Preliminares. *DYNA*, 76(159), 2009, p. 145-151.

[8] HIDALGO, M., MUÑOZ, M. y QUINTANA, K. Análisis mecánico del compuesto polietileno aluminio reforzado con fibras cortas de fique en disposición bidimensional. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 32(1), 2012, p. 89-95.

[9] BARRERA, M., HIDALGO, M. y MINA, J. Compuestos laminados de matriz polimérica reforzados con fibras naturales: Comportamiento mecánico. *Scientia et Technica*, 2(51), 2012, p. 51-59.

[10] MINA, J. Caracterización físico-mecánica de un almidón termoplástico (TPS) de yuca y análisis interfacial con fibras de fique. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 10(2), 2012, p. 99-109.

[11] VILLADA, H., NAVIA, D. and CASTAÑEDA, J. Biodegradable packaging obtained from cassava flour and fique fiber and their manufacture process. Patent WO 2013042094 A1, (C08L3/02, B65D65/46, B29C43/02, C08J5/04), 28 Mar 2013. Appl. PCT/IB2012/055060, 23 Sep. Bogotá (Colombia): 2012, 7 p.

[12] NAVIA, D., VILLADA, H. y AYALA, A. Evaluación mecánica de bioplásticos semirrígidos elaborados con harina de yuca. *Biotecnología en el sector Agropecuario y Agroindustrial*, Ed Especial 2, 2013, p. 77-84.

[13] XIE, F., POLLET, E., HALLEY, P. and AVÉROUS, L. Starch-based nano-biocomposites. *Progress*

- in *Polymer Science*, 38(10-11), 2013, p. 1590-1628.
- [14] FU, Z., WANG, L., ZOU, H., LI, D. and ADHIKARI, B. Studies on the starch water interactions between partially gelatinized corn starch and water during gelatinization. *Carbohydrate Polymers*, 101(1), 2014, p. 727-732.
- [15] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Pennsylvania (USA): 2010, 16 p.
- [16] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D790: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. Pennsylvania (USA): 2010, 11 p.
- [17] NAVIA D. Desarrollo de un material para empaques de alimentos a partir de harina de yuca y fibra de fique [Tesis de maestría Ingeniería de Alimentos]. Cali (Colombia): Universidad del Valle, 2011, 127 p.
- [18] MELLO, L. and MALI, S. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. *Industrial Crops and Products*, 55(1), 2014, p. 187-193.
- [19] LEE, R., PRANATA, M., USTUNOL, Z. and ALME-NAR, E. Influence of glycerol and water activity on the properties of compressed egg white-based bioplastics. *Journal of Food Engineering*, 118(1), 2013, p. 132-140.
- [20] JANSSEN, L. and MOSCICKI, L. *Thermoplastic starch*. 1 ed. Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2010, 242 p.
- [21] REOLON, V. Desenvolvimento de bandejas biodegradáveis a partir da fécula de mandioca, cálcio e fibra de celulose [Tesis de maestría en Engenharia de alimentos]. Florianópolis (Brasil): Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, 2006, 76 p.
- [22] AGUILAR, E., ZAZUETA, J., JIMÉNEZ, O. and MARTÍNEZ, F. Mechanical and structural properties of expanded extrudates produced from blends of native starches and natural fibers of henequen and coconut. *Starch – Stärke*, 59(11), 2007, p. 533-542.
- [23] KAEWTATIP, K., and TANRATTANAKUI, V. Structure and properties of pregelatinized cassava starch/kaolin composites. *Materials and Design*, 37(1), 2012, 423-428.
- [24] PRACHAYAWARAKORN, J., CHAIWATYOTHIN, S., MUEANGTA, S. and HANCHANA, A. Effect of jute and kapok fibers on properties of thermoplastic cassava starch composites. *Materials and Design* 47(1), 2013, p. 309-315.