

OXIDACIÓN Y CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE ALMIDÓN DE SAGÚ “MARANTHA ARUNDINACEA” PARA LA ELABORACIÓN DE BIOPLÁSTICO

Jhon E. Hernández B^{1*}; Oscar J. Medina V.¹; Angie L. Hernández B.²; Pablo M. Cocha V.³

¹ Grupo de investigación GIQTA. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Avenida Central del Norte 39-115, 150003. Tunja. Colombia.

² Grupo de investigación GIQTA. Universidad Politécnica de Valencia. Camí de Vera, s/n, 46022 Valencia, España.

³ Grupo de investigación en ciencias básicas NUCLEO. Universidad de Boyacá. Carrera 2E # 64-169, Tunja. Colombia.

*E-mail: jhonedison.hernandez@uptc.edu.co

RESUMEN

El uso excesivo de materiales derivados del petróleo como: combustibles, lubricantes, colorantes, disolventes, asfaltos, fibras textiles y plásticos ha generado a través del tiempo un grave problema ambiental, debido, a los largos periodos de degradación de estos materiales. Es por esto que hoy en día la investigación se centra en los plásticos ya que poseen poca vida útil, estos residuos terminan depositándose en rellenos sanitarios, océanos, lagos y demás fuentes hídricas generando la contaminación de este recurso vital para la vida, todo esto, provoca la muerte de especies animales y la desestabilización del ecosistema. La ciencia ha planteado soluciones tales como: reciclar, uso de papel y el desarrollo de materiales biodegradables siendo el almidón de sagú una alternativa como materia prima para la elaboración de este tipo de materiales. Esta investigación fue orientada a la elaboración de bioplástico utilizando como base almidón de sagú oxidado. Los estudios consisten en una caracterización fisicoquímica al almidón nativo, almidón oxidado y al bioplástico elaborado a base de almidón. Los análisis realizados fueron: porcentaje de grupos carbonilo y de grupos carboxilo, transparencia de los geles, microscopia electrónica de barrido donde se observó la apariencia irregular y los tamaños de los gránulos de almidón, además, el microscopio con EDS permitió observar las composiciones químicas simples de los gránulos, donde, los almidones oxidados tienen mayor porcentaje de oxígeno que el almidón nativo. En los análisis de difracción de rayos X se observa los patrones de difracción y el carácter semicristalino del almidón. El espectro de FT-IR muestra las bandas propias de los almidones nativos y oxidados. Por otra parte, las pruebas de solubilidad, transparencia muestran una ventaja del bioplástico elaborado con almidón oxidado.

Palabras clave: Almidón, sagú, Almidón oxidado, Bioplástico.

OXIDIZED AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF SAGU STARCH “MARANTHA ARUNDINACEA” FOR THE ELABORATION OF BIOPLASTIC

ABSTRACT

Excessive use of petroleum-based materials such as fuels, lubricants, dyes, solvents, asphalt, textile fibers and plastics has generated over time a serious environmental problem, due to long periods of degradation of these materials. That is why today's research focuses on plastics because they have little life, these wastes end up being deposited in landfills, oceans, lakes and other water sources causing pollution of this vital resource for life, all this, kills animal species and ecosystem's destabilization. Science has proposed solutions such as recycling, the use of materials made of paper, and the development of biodegradable materials, one of those is sago starch which is an alternative of raw material for the production of biodegradable plastics. This research was aiming to develop a bioplastic using oxidized sago starch. In this study, we performed a physicochemical characterization of native starch, oxidized starch, and bioplastic made from starch. The analyzes performed were: percentage of carbonyl and carboxyl groups, transparent gels. It was also applied a scanning electron microscopy where an irregular appearance of the starch granules size was observed. In addition, EDS microscopy allowed us to observe

Cita: Hernández, J., Medina, O., Hernández, A. y Cocha, P. (2017). Oxidación y caracterización fisicoquímica de almidón de sagú “Marantha Arundinacea” para la elaboración de bioplástico. *Revista Fuentes: El reventón energético*, 15 (1), 19-26.



the simple chemistry of the granules, where the oxidized starches have a higher percentage of oxygen than native starch. In the analysis of X ray diffraction, it was observed the patterns of diffraction and the semicrystalline character of the starch. The FT-IR spectrum shows the characteristics of native and oxidized starches bands. On the other hand, the solubility tests and transparency show an advantage of bioplastic made with oxidized starch.

Keywords: Starch, Sagu, Oxidized starch, Bioplastics

1. INTRODUCCIÓN

En el mundo se está limitando el uso de materiales plásticos debido al descontrolado uso de estos y el creciente problema ambiental que estos residuos están generando (García, et al., 2013). La solución al problema generado es el desarrollo de plástico biodegradable, tanto en la industria como en la academia el almidón ha sido de gran interés, ya que este recurso es renovable, abundante, de bajo costo y biodegradable (Zhang, Zhang, Wang y Wang, 2009). El almidón es un carbohidrato de estructura semicristalina, formado por dos polímeros, amilosa y amilopectina. La región amorfa del almidón se le atribuye a la amilosa, esta estructura es conformada por monómeros de glucosa unidas por enlaces glucosídicos α 1-4, por otra parte, la región cristalina del almidón pertenece a la amilopectina, formada también por monómeros de glucosa, pero unidas por enlaces α 1-6 glucosídicos. La investigación se lleva a cabo ya que el almidón en su forma nativa tiene varias limitaciones para su uso (Zhang, et al., 2009) (Guo, et al., 2015), se ha estudiado varias formas para mejorar la eficiencia de esta materia, como la modificación química del almidón. La oxidación del almidón es una de las más comunes y consiste en un blanqueamiento de los gránulos de almidón; usualmente se utilizan agentes oxidantes económicos como hipoclorito de sodio (NaClO) y peróxido de hidrogeno (H_2O_2), como también está la oxidación con agentes más agresivos como el permanganato de potasio ($KMnO_4$), peryodato (IO_4^-) y ozono (O_3) (Guo, et al., 2015) (Sangseethong, Termvejsayanon y Sriroth, 2010), la oxidación con estos agentes químicos requiere de un cuidadoso control de pH y temperatura. El almidón oxidado es ampliamente utilizado en la industria, se usa como: revestimiento en superficies, en la industria del papel y textil, también, en la industria alimentaria es cada vez mayor debido a sus propiedades de baja viscosidad, alta estabilidad, alta transparencia y excelente formador de películas (Guerra, et al., 2011). La investigación para el uso de este tipo de películas para envolturas comestibles es muy amplia en la industria de alimentos. Técnicas como microscopía electrónica de barrido, FT-IR y difracción de rayos X, permiten realizar una evaluación de las alteraciones estructurales de los gránulos de almidón, como: identificar los grupos funcionales propios de los almidones, la composición química simple y el carácter

semicristalino que este posee, estableciendo así una propuesta para su aplicación (Rivas, Méndez, Sánchez, Núñez y Bello, 2008).

La fabricación de bioplástico de almidón nativo u oxidado, comienza con la obtención de una suspensión en agua de almidón, la temperatura límite para la formación del gel depende del origen del almidón, generalmente, los almidones gelifican en un rango de 65° y $80^\circ C$. Una vez formado el gel es necesario el uso de plastificantes como glicerol, xilitol o sorbitol, estos agentes provocan una disrupción de la estructura cristalina del almidón, formando un nuevo tipo de material plástico (Andrade, Tapia y Menegalli, 2012). El estudio fisicoquímico del bioplástico a base de almidón es realizado mediante pruebas de transparencia y solubilidad las cuales son importantes para la valoración de este tipo de materiales ya sean biodegradables o sintéticos, el bioplástico a base de almidón oxidado posee ventajas en cuanto a la transparencia y textura. Estas propiedades del plástico se especifican con microscopía óptica y difracción de rayos X, permitiendo establecer la calidad fisicoquímica del material desarrollado (Luna, Villada y Velasco, 2009) e identificar la utilidad o el uso que se le puede dar al material plástico como empaque.

2. METODOLOGÍA

OXIDACIÓN DE ALMIDÓN CON PERÓXIDO DE HIDROGENO

Se realizó una suspensión con almidón de sagú 30% m/V, agitación a 450 rpm y $30^\circ C$ se ajustó el pH a 9 con NaOH 1M, después se adicionó sulfato de cobre $CuSO_4$ (0,1% en base a almidón) como catalizador de la reacción, manteniendo estas condiciones se agregó H_2O_2 30%. Después de 120 minutos de reacción, se neutralizó con HCl 1M, se filtró el almidón realizando lavados con agua destilada y solución de bisulfito de sodio y se secó en estufa durante 24 horas a $35^\circ C$ (Sangseethong, et al., 2010).

OXIDACIÓN DE ALMIDÓN CON HIPOCLORITO DE SODIO

Se preparó una suspensión almidón 30% m/v, seguido se agitó a 450 rpm y $30^\circ C$. Se llevó a pH de 9 con NaOH 1M, luego se agregó el oxidante (NaClO), hasta la

obtención del almidón blanqueado, este procedimiento se realizó durante 120 minutos, preservando el pH y la temperatura. Por último, se neutralizó la suspensión con HCl 1M a pH 6.5 – 7, después se filtró el almidón realizando lavados con agua destilada junto con solución de bisulfito de sodio y se secó en estufa por 24 horas a 35°C (Sandhu, Kaur, Singh y Lim, 2008).

OXIDACIÓN DE ALMIDÓN CON PERMANGANATO DE POTASIO

Para la oxidación de almidón con KMnO_4 se realizó siguiendo la metodología de Guadalupe A. M. y colaboradores (Guadalupe, Medina y Ramírez, 2005), con algunas modificaciones al procedimiento, se preparó una suspensión 30% m/v, después con agitación a 450 rpm y 30°C, el pH se ajustó a 1.2 con H_2SO_4 2M, bajo estas condiciones se agregó el oxidante, la reacción se realizó durante 120 minutos. Posteriormente, la suspensión se neutralizó con NaOH 1M, seguido se filtró lavando el producto con agua destilada y solución de bisulfito de sodio. Finalmente se secaron las muestras de almidón en estufa a 30°C por 24 horas.

CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE ALMIDÓN OXIDADO

DETERMINACIÓN DE GRUPOS CARBONILO

Se realizó por medio de titulación (Xiao, et al., 2011). A una suspensión 4% m/v de almidón oxidado, se llevó a 450 rpm, 40°C, y pH de 3,2 con HCl. En seguida, se añadió hidroxilamina (25 g en 100 mL de solución de NaOH 0,5 M y 400 mL de agua destilada) durante 4 horas. Al final, El exceso de hidroxilamina se determinó por titulando y el contenido de grupos carbonilo se determinó por la siguiente ecuación:

$$\% \text{grup. carbonilo} = \frac{(mL \text{ muestra} - mL \text{ blanco})}{\text{peso de la muestra en base seca (g)}} \cdot \frac{(normalidad del HCL)(0,028)(100)}{100 \text{ g almidón}}$$

DETERMINACIÓN DE GRUPOS CARBOXILO

La cuantificación de grupos carboxilo se realizó agitando 2 gramos de almidón oxidado en un vaso de precipitado con 25 mL de HCl durante 30 minutos, la mezcla se filtró y se lavó con suficiente agua destilada. Luego se adicionó 300 mL de agua a la mezcla y se calentó por 20 minutos a 90°C en baño de agua con agitación a 200 rpm, después se adicionó 150 mL de agua destilada, finalmente se tituló con NaOH estandarizado (Rivas, et al., 2008). El contenido de COOH se calculó con las siguientes ecuaciones:

$$\frac{m \text{ eq ácido}}{100 \text{ g almidón}} = \frac{(mL \text{ muestra} - mL \text{ blanco})}{\text{peso de la muestra en base seca (g)}} \cdot \frac{(normalidad del NaOH)(100)}{100 \text{ g almidón}}$$

$$\% \text{grup. carboxilo} = \frac{(m \text{ eq ácido})(0,0043)}{100 \text{ g de muestra}}$$

% TRANSMITANCIA DE LOS GELES

A 90°C se gelatinizó una suspensión 4% m/v durante una hora a 200 rpm, posteriormente se enfrió el gel a 25°C y se midió la transmitancia a 640 nm (Sandhu, et al., 2008).

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR)

El análisis se realizó en un IRPrestige-21 Shimadzu, los espectros se automatizaron entre 4,000 y 400 cm^{-1} . Las muestras deben estar secas para así evitar interferencias de agua en el espectro y se preparan soluciones de tres partes de KBr por una parte de almidón (Vanier et al., 2012).

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Para observar la estructura, tamaño y morfología del granulo de almidón nativo y modificado se utilizó un equipo ZEISS Evo MA10, las muestras se secaron durante 24 horas a 40°C en estufa con corriente de aire, y se dispersa sobre la superficie una placa de almidón y se cubre con un adhesivo. Para medir el tamaño de partícula (Sangseethong, et al., 2010) se realizaron tomas de los gránulos con un voltaje de 20.0 kV a 500X y 1000X. Y para la determinación de la composición química simple se utilizó el microscopio con un detector de energía dispersiva (EDS).

DIFRACCIÓN RAYOS X

Se analizaron muestras de 20 mg de almidón nativo y oxidado utilizando un difractor de rayos X (EXPERT-PRO) de ángulo ancho equipado con una fuente de cobre, operado a 40 KV y 40 mA que produce una radiación de $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de 1,54 Å (Vanier et al., 2012).

ELABORACIÓN DE BIOPLÁSTICO

Los bioplásticos se elaboraron según Hu G. y colaboradores con algunas variaciones al procedimiento (Hu, Chen y Gao, 2009), se preparó 400 mL de suspensión al 4 % m/v, se llevó a 200 rpm y 70°C, una vez se formó el gel se agrega glicerol como plastificante y se dejó agitando durante 15 minutos más. Después, la suspensión gelificada se dispersó en una placa antiadherente y se secó en una estufa con suave corriente de aire durante 24 horas a 30°C.

CARACTERIZACIÓN DEL BIOPLÁSTICO

% DE SOLUBILIDAD EN AGUA

Los bioplásticos elaborados con el almidón nativo y los almidones oxidados se dividen en fragmentos de 6x3 cm, se secan en estufa con circulación de aire a 40°C hasta obtener masa constante (W_1), se sumerge cada muestra en un vaso de precipitado con agua y se tapan manteniendo temperatura ambiente de 20°C durante 24 horas, finalmente se secan las películas a 40°C hasta obtener nuevamente masa constante (W_2) (Hu, et al., 2009). El porcentaje de solubilidad se calcula con la siguiente ecuación:

$$\%s = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100$$

TRANSPARENCIA

El análisis de transparencia, se realizó según el método descrito T. Woggum y sus colaboradores con algunas modificaciones (Woggum, Sirivongpaisal y Wittaya, 2015). La transmitancia de las biopelículas se midió en un espectrómetro HACH DR 5000 a una longitud de onda de 600 nm.

APARIENCIA MICROSCÓPICA

Para estudiar la apariencia del bioplástico a base de almidón nativo y oxidado, se cortaron muestras de 2x3 cm y se visualizaron con un microscopio óptico de alta resolución marca Olympus GX41, con una máxima resolución de 1000 X. Fueron tomadas fotomicrografías de las muestras con aumentos de observación de 100 y 500 X.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR)

Para el análisis FT-IR de las biopelículas a base de almidón y detectar los grupos funcionales propios de los almidones nativos y oxidados, se automatizaron los espectros de transmitancia entre 4,000 y 400 cm^{-1} .

3. RESULTADOS

OXIDACIÓN DE ALMIDÓN

Para la oxidación del almidón con KMnO_4 la adición de H_2SO_4 es necesaria para hidrolizar la molécula y así disminuir la masa molar del polímero, facilitando la oxidación, por otra parte, la oxidación con NaClO produce un efecto de decoloración y un grado de despolimerización, por acción del cloro generando compuestos de menor masa molecular (Zamudio, 2008) y para llevar a cabo la reacción de oxidación con H_2O_2 es necesario utilizar CuSO_4 como catalizador (Sandhu, et al., 2008).

CONTENIDO DE GRUPOS CARBONILO Y GRUPOS CARBOXILO

Al analizar el contenido de grupos carbonilo se puede observar que la presencia de grupos carbonilo y carboxilos en la muestra de almidón nativo es nula, semejante a los resultados descritos por Zamudio Flores P. B. (Zamudio, 2008), por otro lado, se observa que la oxidación de almidón con KMnO_4 presenta un 2,3% y 2,8% de contenido de grupos carbonilo y carboxilo respectivamente, en cuanto a los almidones oxidados con NaClO los porcentajes de grupos carbonilos son de 0,14% y grupos carboxilo de 0,81%, y la oxidación con H_2O_2 son 0,23% y 0,78% respectivamente. Este grado de oxidación se debe a que el KMnO_4 es un oxidante muy fuerte con respecto a los otros, por tal razón es utilizado ampliamente en la industria Q. Guo y colaboradores (Guo, et al., 2015). la oxidación con NaClO y H_2O_2 presentan menor grado de oxidación con respecto al KMnO_4 , sin embargo, se ha demostrado que al aumentar la concentración del oxidante NaClO o la cantidad de H_2O_2 el grado de oxidación aumenta Zhang S. D. y col. (Andrade, et al., 2012). Al realizar oxidaciones de almidón en medio alcalino se favorece la formación de grupos carboxilo siendo los grupos carbonilos productos intermedios de la reacción (Sangseethong, et al., 2010). También cabe señalar que la oxidación se produce principalmente en la lámina amorfa de los anillos de crecimiento semicristalino en gránulos de almidón (Vanier et al., 2012).

TRANSMITANCIA DE LA LUZ

Las transmitancia de los geles de almidón, donde se puede apreciar que la oxidación del almidón de sagú mejora la claridad de los geles. Los almidones con altos porcentaje de oxidación presentan mayor transmitancia (Xiao, et al., 2011) (Sun, Zhang y Ma, 2016). La formación de grupos carbonilo y grupos carboxilo permiten que las moléculas de agua se adhieran al almidón mejorando la hinchazón del granulo razón por la cual la transmitancia es superior, sin embargo, es importante mencionar que con el transcurso del tiempo la transmitancia va disminuyendo (Sun, et al., 2016).

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR)

En la **Figura 1** se observa los espectros FT-IR de los almidones nativo de sagú y los oxidados. Para el almidón nativo y oxidado con permanganato de potasio se observa una amplia banda de 3,294.42 cm^{-1} , esta señal es atribuida a las vibraciones de tensión de los enlaces de los grupos hidroxilos del almidón (García, et al., 2013) (Zhang, et al., 2009) (Liu, et al., 2014),

por otra parte, los espectros de los almidones oxidados con NaClO y H_2O_2 la banda es bastante atenuada debido a la oxidación. Los picos de absorción a 2,927.94, 1,419.61, 1,338.60 cm^{-1} , se debieron a los esfuerzos de vibración de tensión entre los enlaces C-H y flexión de metileno (García, et al., 2013). La banda a 1,647.21 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión del H_2O (Fredon, et al., 2002) lo cual indica que el polímero es algo higroscópico (García, Zamudio, Bello, Romero y Solorza, 2011). Los picos a 1,149.57 y 1,076.28 cm^{-1} , se atribuyeron a las tensiones de los enlaces de C-O-C de los enlaces glucosídicos (Liu, et al., 2014) (García, et al., 2011). El espectro del almidón oxidado con KMnO_4 presenta un pico en 1,734.01, esta importante señal pertenece al estiramiento del grupo C=O (Mello, et al., 2014).

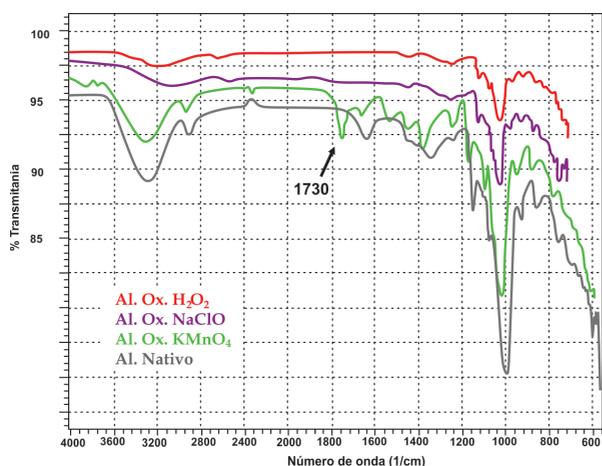


Figura 1. FT-IR de almidón nativo de sagú y almidones oxidados.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La **Figura 2** muestra la morfología los gránulos de almidón de sagú y los almidones oxidados realizada por microscopía electrónica de barrido (MEB). Los gránulos de almidón nativo de sagú y almidones oxidados **(a)**, **(b)**, **(c)** y **(d)**, poseen formas irregulares, ovalados y superficies lisas similar a los almidones de maíz, de yuca, legumbres y algunas semillas (García, et al., 2013) (Zhang, et al., 2009) (Rincón, Rached, Aragoza y Padilla, 2007). Los tamaños de los gránulos de almidón de raíces y tubérculos poseen tamaños que varían en rangos de 1 a 110 μm dependiendo el origen del almidón. El promedio de tamaño de los gránulos de almidón de sagú es de 41.68 μm , se encuentran en el rango de los tubérculos (Hoover, 2001). Las formas y tamaño de gránulo estas profundamente relacionadas

con el orden de la amilopectina y la amilosa dentro del gránulo, así, cortas cadenas ramificadas de amilopectina forman gránulos ovalados y pequeños (Salman, et al., 2009), mientras que cadenas largas forman gránulos más grandes.

La morfología del granulo de almidón es afectada por la acción de la oxidación. Se observa los gránulos de los almidones oxidados con fisuras, son irregulares, los bordes perdieron definición por fracturación de los mismos (Zhang, et al., 2009) (Guo, et al., 2015). Ciertos gránulos de almidón no mostraron alteraciones en la superficie, sin embargo, después de extensos tiempos de reacción y altas concentraciones de oxidante las superficies de los gránulos se tornaron más ásperas y muestran fisuras (Sangseethong, et al., 2010) (Vanier et al., 2012).

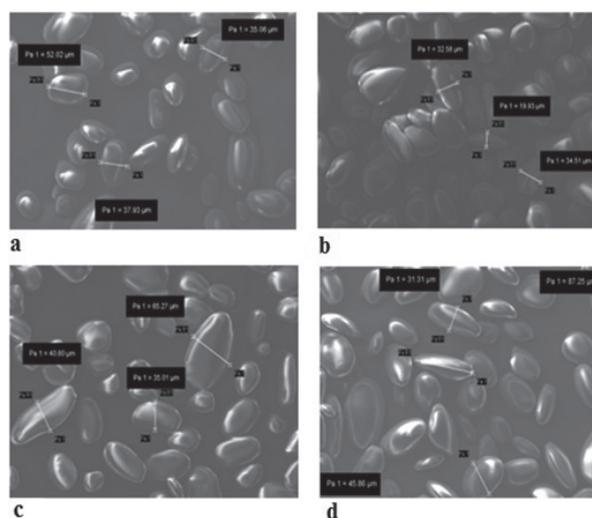


Figura 2. Microscopía electrónica de barrido (EDS). **a.** almidón nativo de sagú, **b.** almidón oxidado con KMnO_4 , **c.** almidón oxidado con NaClO , **d.** almidón oxidado con H_2O_2 .

La microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (EDS) permite conocer parte de la composición química simple del almidón nativo y los oxidados (figura 3). La muestra de almidón nativo de sagú tiene una composición simple de 76.43% de carbono y 23.23% oxígeno el resto corresponde a trazas producto de la maceración. La composición química simple del almidón oxidado con KMnO_4 , indica que el almidón está compuesto por 68.69% de carbono y 31.25% de oxígeno, considerando mayor porcentaje de oxígeno que en la composición química del almidón nativo. La muestra oxidada con NaClO tiene 29.92% de oxígeno y la muestra oxidada con KMnO_4 posee un porcentaje de oxígeno de 31.25%.

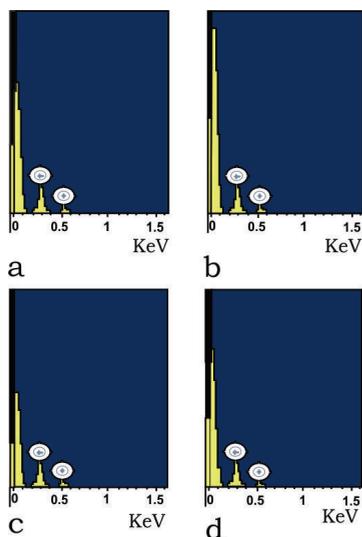


Figura 3. Espectro EDS. Almidón nativo y almidones oxidados.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la figura 4 se observa los espectros del almidón nativo de sagú, y de almidones oxidados. Se realizó difracción de rayos X con el fin de obtener los patrones de difracción del almidón nativo y de los almidones oxidados, así como su grado de cristalinidad. Los patrones de difracción tipo A- corresponden a los almidones provenientes de cereales como el maíz, tipo B- de los tubérculos raíces y rizomas y los tipos C- a las legumbres como lo describen varios autores (Zhang, et al., 2009) (Luna, et al., 2009). Los patrones de difracción de rayos X para el almidón de sagú, presenta picos agudos y dispersos característicos de almidones semicristalinos, que durante la modificación del almidón tiene la propensión a desaparecer (Guo, et al., 2015).

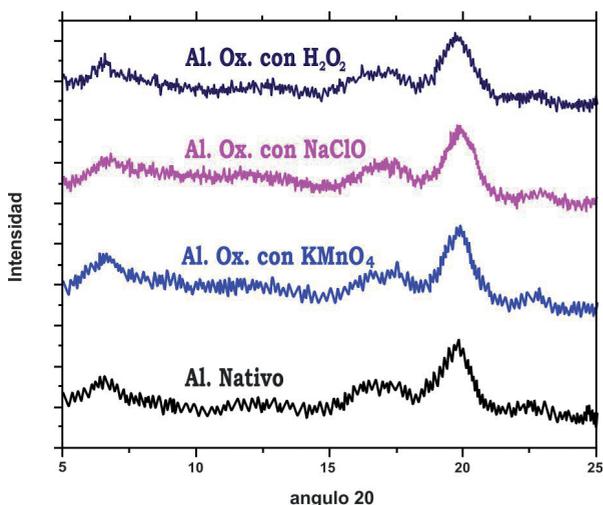


Figura 4. Espectro de difracción de rayos X de los almidones nativos y oxidados.

CARACTERIZACIÓN DE BIOPLÁSTICO

SOLUBILIDAD EN AGUA

La solubilidad de agua es una de las propiedades importantes de las películas, con este antecedente es posible verificar parte del comportamiento de la permeabilidad al vapor de agua, este parámetro es trascendental ya que una de las posibles funciones principales del polímero plastificado es el embalaje de alimentos (Gutiérrez, Tapia, Pérez y Famá, 2015) para prevenir o reducir la transferencia de la humedad del medio ambiente al alimento, esta propiedad es afectada por numerosos factores tales como el espesor de las películas, la humedad y las proporciones relativas de los componentes utilizados para su preparación, entre otros (Teodoro, Mal, Romero y Carvalho, 2015).

%TRANSMITANCIA DEL BIOPLÁSTICO

La transparencia del bioplástico a base de almidón dependen del origen botánico de cada almidón, en el análisis de transparencia cabe decir que todas las biopelículas tienen un alto grado de transparencia (Zamudio, 2008) (Salman, et al., 2009), sin embargo, el % transmitancia de las elaboradas con almidón oxidado presentan los niveles más altos de transparencia con respecto a Bioplástico de almidón nativo como se representa en la **tabla 5**. Los investigadores K. S. Sandhu y colaboradores (Sandhu, et al., 2008) afirman lo mismo. La concentración de glicerol es un factor importante en la transparencia de las biopelículas, se ha notificado que esta propiedad es proporcional a concentración de glicerol, es decir, a mayor cantidad de glicerol mayor transmitancia (Andrade, et al., 2012).

APARIENCIA MICROSCÓPICA

El bioplástico elaborado a base de almidón nativo observado bajo microscopio (figura 5) muestra superficies algo rugosas mientras que las películas elaboradas con almidones oxidados poseen superficies más finas y lisas, además, se puede observar que para cada muestra de bioplástico los gránulos de almidón son uniformes y gelatinizados como los resultados obtenidos por G. Luna y colaboradores (Liu, et al., 2014), lo cual significa que las matrices poseen una adecuada y alta plastificación debido a la acción del glicerol.

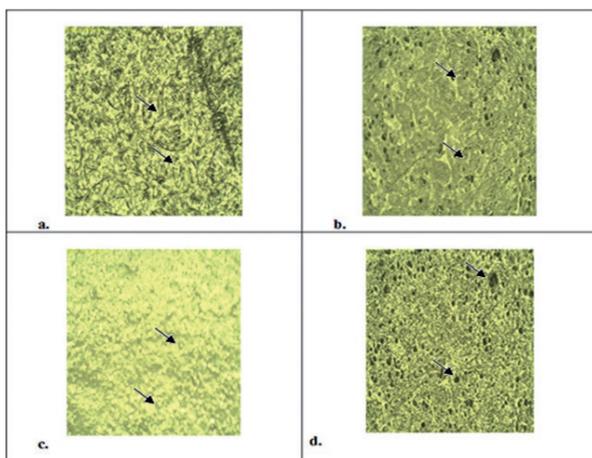


Figura 5. Microfotografía de bioplásticos de almidones nativo y oxidados.

4. CONCLUSIONES

La composición química los almidones presentan diferencias significativas entre almidones nativo y oxidados, debido a los tratamientos a los cuales fueron sometidos, originando las hidrólisis de las cadenas y posteriormente promoviendo la adición de grupos funcionales a las moléculas de almidón. Los tres métodos de oxidación logran un porcentaje de sustitución de grupos carbonilo y grupos carboxilo determinados por titulación, el almidón oxidado con KMnO_4 presenta un alto nivel de sustitución con respecto a los demás. Los tres oxidantes utilizados en el estudio tienen grandes ventajas sobre otros, ya que son eficientes, económicos y fáciles de obtener en el mercado, como el permanganato de potasio y el hipoclorito de sodio, además, el peróxido de hidrógeno es inofensivo para el medio ambiente. Los análisis de FT-IR muestran de forma clara una reducción de los grupos OH para los almidones oxidados con NaCl y oxidados con H_2O_2 . En cuanto a la oxidación de almidón con KMnO_4 se observó en el FT-IR la banda 1734 correspondiente a las vibraciones del grupo carbonilo, confirmando la sustitución de grupos en la molécula de almidón. Se obtuvieron bioplásticos con mayor índice de transmitancia con el aumento del grado de oxidación, siendo las de mayor transmitancia las muestra de almidón oxidado con KMnO_4 seguido de NaClO , H_2O_2 y las más opacas son las elaboradas con almidón nativo. Con el aumento de la humedad y el transcurso del tiempo las películas absorbieron agua, debido al grado de oxidación y la concentración de glicerol. El aumento del grado de oxidación mejora las condiciones de transparencia de los bioplásticos, presentando mayor porcentaje de transmitancia las películas elaboradas con almidón oxidado con permanganato de potasio.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Andrade M., Tapia D., Menegalli F. (2012). Development and optimization of biodegradable films base don Achira flour. *Carbohydrate polymers*, 88. pp. 449-458.
- Fredon E., Granet R., Zerrouki R., Krausz P., Saulnier L., Thibault J., Rosier J., Petit C. (2002). Hydrofobic films from maize bran hemicelluloses . *Carbohidrate Polimers*, 49. pp. 1-12.
- García Y., López C., Pérez J., Rendón R., Jiménez A., Flores E., Solorza J., Bastida C. (2013). Physicochemical and mechanical properties of extruded laminates from native and oxidized banana starch during storage". *LWT Food Science and Technology*. 54. pp. 447-455.
- García Y., Zamudio P. Bello L, Romero C., Solorza J. (2011). Oxidación del almidón nativo de plátano para su uso potencial en la fabricación de materiales de empaque biodegradables: caracterización física, química, térmica y morfológica. *Revista iberoamericana de polimeros. Volumen 12 (3)*. pp. 125-135.
- Guadalupe A., Medina D., Ramírez L. (2005). Comparación del almidón de maíz con el almidón modificado cuando es oxidado con permanganato de potasio (KMnO_4) y dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). *Universidad de El Salvador, Facultad de Química y Farmacia. San Salvador, El Salvador*.
- Guerra A., Zavareze E., Helbig E., Moura F., Galarza C., Ciacco C. (2011). Oxidation of fermented cassava starch using hydrogen peroxide. *Carbohydrate polymers*. 86. pp. 185-191.
- Guo Q., Wang Y., Fan Y., Liu X., Ren S., Wen Y., Shen B. (2015). Synthesis and characterization of multi-active site grafting starch copolymer initiated by KMnO_4 and $\text{HIO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ system. *Carbohydrate Polymers*, 117. pp. 247-25.
- Gutiérrez T., Tapia M., Pérez E., Famá L. (2015). Structural and mechanical properties of edible films made from native and modified cush-cush yam and cassava starch. *Food Hydrocolloids*. 45. pp. 211-217.
- Hoover R. (2001) Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber

- and root starches: a Review. *Carbohydrate Polymers*, 45. pp. 253-267.
10. Hu G., Chen J., Gao J. (2009) Preparation and characteristics of oxidized potato starch films. *Carbohydrate Polymers*. 76. pp. 291-298.
 11. Liu J., Wang B., Lin L., Zhang J., Liu W., Xie J., Ding Y. (2014) Functional, Physicochemical properties and structure of crosslinked oxidized maize starch. *Food Hydrocolloids*. 36. pp. 42-52.
 12. Luna G., Villada H., Velasco R. (2009). Almidón termoplástico de yuca reforzado con fibra de fique: preliminares. *Redalyc. Sistema de información científica. Dyna. Vol. 76 num. 159*. pp. 145-151.
 13. Mello S., Colussi R., Pinto V., Bartz J., Radunz M., Villarreal N., Guerra A., Da Rosa E. (2014). Structure, morphology and functionality of acetylated and oxidized barley starches. *Food Chemistry*. pp. 1-35.
 14. Rincón A., Rached L., Aragoza L., Padilla F. (2007). Efecto de la acetilación y oxidación sobre algunas propiedades del almidón de semillas de fruto de pan *Artocarpus altilis*. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición. Vol. 57. Num. 3*. pp. 287-294.
 15. Rivas M., Méndez M., Sánchez M., Núñez M., Bello L. (2008). Caracterización morfológica, molecular y fisicoquímica del almidón de plátano oxidado y linternizado. *Agrociencia* 42. pp. 487-497.
 16. Salman H., Blazek J., Lopez A. Gilbert E., Hanley T., Copeland L. (2009). Structure-function relationships in A and B granules from wheat starches of similar amylose content. *Carbohydrate Polymers*. 75. pp. 420-427.
 17. Sandhu K., Kaur M., Singh, S. Lim T. (2008). A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. *LWT*. 41. pp. 1000-1010.
 18. Sangseethong K., Termvejsayanon N., Sriroth K. (2010). Characterization of physicochemical properties of hypochlorite and peroxide-oxidized cassava starches. *Carbohydrate Polymers*. 82. pp. 446-453.
 19. Sun S., Zhang G., Ma C. (2016). Preparation, physicochemical characterization and application of acetylated lotus rhizome starches. *Carbohydrate Polymers*, 135. pp. 10-17.
 20. Teodoro A., Mal S., Romero N., Carvalho G. (2015). Cassava starch films containing acetylated starch nanoparticles as reinforcement: Physical and mechanical characterization. *Carbohydrate Polymers*, 126. pp. 9-16.
 21. Vanier N., Zavareze E., Pinto V., Klein B., Botelho F., Guerra A., Elias M. (2012). Physicochemical, crystallinity, pasting and morphological properties of bean starch oxidized by different concentrations of sodium hypochlorite. *Food Chemistry* 131. pp. 1255-1262.
 22. Woggum T., Sirivongpaisal P., Wittaya T. (2015). Characteristics and properties of hydroxypropylated rice starch based biodegradable films. *Food Hydrocolloids* 50. pp. 54-64.
 23. Xiao H., Lin Q., Liu G., Wu Y., Tian W., WU W., FU X. (2011). Physicochemical properties of chemically modified starches from different botanical origin. *Scientific Research and Essays. vol. 6(21)*. pp. 4517-4525.
 24. Zamudio P. (2008). Caracterización estructural de biopelículas elaboradas con almidón modificado de plátano con quitosano. *Instituto Politécnico Nacional, Centro de desarrollo de productos bióticos*. México.
 25. Zhang S., Zhang Y., Wang X., Wang Y. (2009). High carbonyl content oxidized starch prepared by hydrogen peroxide and its thermoplastic application. *Starch* 61. pp. 646-655.

Recepción: 22 de enero de 2017

Aceptación: 18 de marzo de 2017