

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS, ELABORADAS A PARTIR DE HARINA DE QUINUA (*Chenopodium quinoa, Willd*), ALMIDÓN MODIFICADO DE YUCA (*Manihot esculenta*) Y MONTMORILLONITA

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA AGROINDUSTRIAL

ESTHELA MARIBEL MORALES YANCHAPAXI

estela_mari28@hotmail.com

DIRECTORA: ING. JENNY CUMANDA RUALES NÁJERA, Ph.D

jenny.ruales@epn.edu.ec

Quito, marzo del 2014

© Escuela Politécnica Nacional (2014)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Esthela Maribel Morales Yanchapaxi, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Esthela Maribel Morales Yanchapaxi

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Esthela Maribel Morales Yanchapaxi, bajo mi supervisión.

Ing. Jenny Ruales Nájera, Ph.D.
DIRECTOR DE PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto Agrobioenvase del Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), que se ejecuta en el Departamento de Ciencia de Alimentos y Biotecnología (DECAB)

AGRADECIMIENTO

Primero quiero dar gracias a Dios, por estar conmigo en cada paso de mi vida y por haber puesto en mi camino a las personas que han sido mi soporte y compañía durante la realización de este trabajo.

A mis padres Norma y Ramiro por su apoyo incondicional, por su amor, por su comprensión, por su guía y por darme ánimos en los momentos difíciles.

A la Escuela Politécnica Nacional por la formación académica brindada y al personal docente de la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustrial.

A la Dra. Jenny Ruales, quien con sus conocimientos, experiencia, paciencia y apoyo supo guiarme en el desarrollo de este proyecto. Gracias por sus consejos y amistad.

A todo el personal del DECAB, por su apoyo y colaboración para la realización de esta investigación.

Al personal del Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros (CIAP): Ing. Francisco Quiroz, Miguel Aldás y Elisabeth Venegas.

Al Ing. Omar Bonilla y a todo el personal del Centro Textil Politécnico (CTP).

A la Ing. Alicia Guevara del Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX).

A mis amigos, Andrea, Jenny, Michu, Dianita, Rodrigo, Santiago, Eduardo, Andrés, Ricardo y a todos mis compañeros que me apoyaron en este proceso, en especial a Vero y Cristina.

A mis hermanas Pamela y Janina por estar siempre presentes con su apoyo y amistad.

A mi familia especialmente a mis abuelitos, a mis tíos y a mi cuñado, quienes de una u otra forma, con su apoyo moral me han incentivado a seguir adelante, a lo largo de toda mi vida estudiantil.

DEDICATORIA

A mis padres, a mis tíos César y Lilia y a mis sobrin@s,
quienes con su amor, apoyo y comprensión incondicional
estuvieron a lo largo de mi vida estudiantil;
a ellos que siempre me brindaron una palabra de aliento
en los momentos difíciles de mi vida.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

		PÁGINA
RESUMEN		xii
INTRODUCCIÓN		xiii
1	PARTE TEÓRICA	1
1.1	Películas biodegradables	1
1.1.1	Generalidades	1
1.1.2	Composición de las películas	3
1.1.2.1	Matriz polimérica	3
1.1.2.2	Solventes y agentes reguladores de pH	9
1.1.2.3	Aditivos	10
1.1.3	Formación de películas	11
1.1.4	Almidón	12
1.1.4.1	Estructura y composición química del almidón	13
1.1.4.2	Modificación del almidón	15
1.1.4.3	Películas elaboradas a partir del almidón modificado	16
1.1.5	Yuca	17
1.1.6	Quinua	18
1.2.	Arcillas	21
1.2.1	Estructura y propiedades de las arcillas silicatos estratificados (2:1)	22
1.2.2	Películas compuestas por polímeros y arcillas	25
1.2.2.1	Métodos de elaboración de películas compuestas por polímeros y arcillas	28
1.2.2.2	Técnicas utilizadas para la caracterización de películas compuestas por polímeros y arcillas	30
1.2.2.3	Antecedentes de películas compuestas de biopolímeros y arcillas	32
2	PARTE EXPERIMENTAL	34
2.1	Materiales	35
2.2	Caracterización de la harina de quinua y del almidón de yuca	35
2.3	Modificación química del almidón de yuca	36
2.3.1	Caracterización del almidón modificado	37
2.3.1.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	37
2.3.1.2	Difracción de rayos X (DRX)	37
2.4	Elaboración de películas de harina de quinua, almidón modificado de yuca y montmorillonita	38

2.4.1	Pruebas preliminares	38
2.4.1.1	Velocidad y tiempo de agitación de la solución una vez adicionado el almidón modificado de yuca	38
2.4.1.2	Tiempo de baño ultrasonido de la solución final	38
2.4.2	Proceso de elaboración de películas	38
2.4.2.1	Elaboración de películas de harina de quinua	39
2.4.2.2	Elaboración de películas de harina de quinua, almidón modificado de yuca y montmorillonita	40
2.4.2.3	Acondicionamiento de las películas	41
2.4.3	Diseño experimental	42
2.5	Caracterización de las películas desarrolladas	44
2.5.1	Humedad de las películas	44
2.5.2	Solubilidad en agua	44
2.5.3	Permeabilidad al vapor de agua	45
2.5.4	Color	46
2.5.5	Propiedades mecánicas	46
2.5.6	Análisis microscópico	48
2.5.6.1	Microscopía	48
2.5.6.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	48
2.6	Análisis estadístico	48
2.7	Estabilidad de la película seleccionada	48
2.7.1	Ensayo de solubilidad en agua	49
2.7.2	Ensayo de permeabilidad al vapor de agua	49
2.7.3	Ensayo de color	49
2.7.4	Propiedades mecánicas	49
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
3.1	Caracterización de la harina de quinua y del almidón de yuca	50
3.1.1	Caracterización del almidón modificado	52
3.1.1.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	52
3.1.1.2	Difracción de rayos X del almidón nativo y modificado de yuca	53
3.2	Formación de las películas	55
3.2.1	Pruebas preliminares	55
3.2.2	Contenido de humedad de las películas	56
3.3	Evaluación de las diferentes formulaciones sobre las propiedades de las películas	58
3.3.1	Evaluación de la solubilidad en agua	58
3.3.2	Evaluación de la permeabilidad al vapor de agua	61
3.3.3	Evaluación del color	65
3.3.4	Evaluación de las propiedades mecánicas	71
3.3.4.1	Tensión	72

3.3.4.2	Desgarre	76
3.3.5	Análisis microscópico	79
3.4	Análisis de componentes principales	84
3.5	Microscopía electrónica de barrido de las películas de composición óptima y de referencia	87
3.6	Ensayos de estabilidad de las películas	90
3.6.1	Ensayos de estabilidad de la solubilidad en agua	90
3.6.2	Ensayos de permeabilidad al vapor de agua	91
3.6.3	Ensayos de color	92
3.6.4	Ensayos de tracción	93
3.6.5	Ensayos de elongación	94
3.6.6	Ensayos de desgarre	95
3.7	Comparación de propiedades de películas de harina y películas de otros materiales	95
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	103
4.1.	Conclusiones	103
4.2.	Recomendaciones	105
	BIBLIOGRAFÍA	106
	ANEXOS	122

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1.	Aplicaciones de las películas	2
Tabla 1.2.	Propiedades de barrera y solubilidad de las películas de harina y almidón de amaranto	9
Tabla 1.3.	Propiedades mecánicas de las películas de harina y almidón de amaranto	9
Tabla 1.4.	Composición química y parámetros característicos de los 2:1 filosilicatos	24
Tabla 2.1.	Formulación y nomenclatura de las películas elaboradas	43
Tabla 3.1.	Composición química de la harina de quinua	50
Tabla 3.2.	Composición química del almidón de yuca	51
Tabla 3.3.	Resultados de pruebas preliminares para la determinación de la velocidad y tiempo de agitación de la solución final	56
Tabla 3.4.	Humedad de las películas	57
Tabla 3.5.	Análisis ANOVA para la humedad	58
Tabla 3.6.	Porcentaje de solubilidad en agua de las películas	59
Tabla 3.7.	Análisis ANOVA para la solubilidad en agua	60
Tabla 3.8.	Permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas	62
Tabla 3.9.	Análisis ANOVA para la permeabilidad al vapor de agua	63
Tabla 3.10.	Color de las películas	66
Tabla 3.11.	Análisis ANOVA para el color	67
Tabla 3.12.	Resistencia a la tracción y elongación a la ruptura de las películas	72
Tabla 3.13.	Análisis ANOVA para la resistencia a la tracción	73
Tabla 3.14.	Análisis ANOVA para la elongación a la ruptura	73
Tabla 3.15.	Resistencia al desgarre de las películas	77
Tabla 3.16.	Análisis ANOVA para la resistencia al desgarre	77

ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 1.1. Fuentes naturales de materiales formadores de películas	4
Figura 1.2. Estructura multiescala del almidón	13
Figura 1.3. Estructura química de la amilosa	14
Figura 1.4. Estructura química de la amilopectina	14
Figura 1.5. Vista de gránulos de almidón nativo y esquema del gránulo	15
Figura 1.6. Cultivo y raíces de yuca	17
Figura 1.7. Planta de quinua	19
Figura 1.8. Representación estructural de los 2:1 filosilicatos	23
Figura 1.9. Estructura de la montmorillonita	24
Figura 1.10. Posible dispersión de las partículas en capas en una matriz polimérica	27
Figura 1.11. Esquema de preparación de películas compuestas por intercalación del polímero en solución	29
Figura 1.12. Imágenes de microscopía electrónica de barrido	31
Figura 2.1. Procedimientos experimentales realizados	34
Figura 2.2. Proceso de elaboración de películas de harina de quinua empleado en la experimentación	39
Figura 2.3. Proceso de elaboración de películas de harina de quinua, almidón modificado de yuca y montmorillonita	42
Figura 2.4. Secuencia del análisis al comienzo de la medición, antes de su ruptura y una vez provocada la ruptura	47
Figura 3.1. Micrografía electrónica de barrido del almidón nativo (AN) y modificado (AM) de yuca a 2 000 x	53
Figura 3.2. Espectros de difracción de rayos X de almidones de diferente origen botánico	54
Figura 3.3. Difractograma del almidón nativo (AN) y modificado (AM) de yuca	55

Figura 3.4.	Valores medios en el análisis de varianza de solubilidad en agua de cada formulación, con los intervalos al 95 % de confianza	61
Figura 3.5.	Valores medios en el análisis de varianza de la permeabilidad al vapor de agua de cada formulación, con los intervalos al 95 % de confianza	64
Figura 3.6.	Valores medios en el análisis de varianza del color de cada formulación, con los intervalos al 95 % de confianza	68
Figura 3.7.	Apariencia de las películas obtenidas a partir de harina de quinua, glicerol, AMY y MMT	70
Figura 3.8.	Valores medios en el análisis de varianza de la resistencia a la tracción de cada formulación, con los intervalos al 95 % de confianza	74
Figura 3.9.	Valores medios en el análisis de varianza de la elongación a la ruptura de cada formulación, con los intervalos al 95 % de confianza	75
Figura 3.10.	Valores medios en el análisis de varianza de la resistencia al desgarre de cada formulación, con los intervalos al 95 % de confianza	78
Figura 3.11.	Micrografías de la superficie de la formulación 1 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x y 540 x	80
Figura 3.12.	Micrografías de la superficie de la formulación 2 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x y 540 x	80
Figura 3.13.	Micrografías de la superficie de la formulación 3 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x y 540 x	80
Figura 3.14.	Micrografías de la superficie de la formulación 4 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x y 540 x	81
Figura 3.15.	Micrografías de la superficie de la formulación 5 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x y 540 x	81
Figura 3.16.	Micrografías de la superficie de la formulación 6 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x y 540 x	81
Figura 3.17.	Micrografías de la superficie de la formulación 7 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x y 540 x	82
Figura 3.18.	Micrografías de la superficie de la formulación 8 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x y 540 x	82

Figura 3.19. Micrografías de la superficie de la formulación 9 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x y 540 x	82
Figura 3.20. Micrografías de la superficie de la formulación 10 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x y 540 x	83
Figura 3.21. Distribución de las propiedades y de las películas en el análisis de componentes principales	86
Figura 3.22. Micrografías de la superficie y sección transversal de las películas de harina de quinua y glicerol (F1) obtenidas por SEM a un aumento de 500 x y 2 000 x	88
Figura 3.23. Micrografías de la superficie y sección transversal de las películas de harina de quinua, glicerol, 1,5 % de AMY y 1,5 % de MMT (F2) obtenidas por SEM a un aumento de 500 x y 2 000 x	89
Figura 3.24. Comparación de la solubilidad en agua de las películas recién elaboradas con las almacenadas	90
Figura 3.25. Comparación de la permeabilidad al vapor de agua de las películas recién elaboradas con las almacenadas	91
Figura 3.26. Comparación del color de las películas recién elaboradas con las almacenadas	92
Figura 3.27. Comparación de la resistencia a la tracción de las películas recién elaboradas con las almacenadas	93
Figura 3.28. Comparación de la elongación a la ruptura de las películas recién elaboradas con las almacenadas	94
Figura 3.29. Comparación de la resistencia al desgarre de las películas recién elaboradas con las almacenadas	95
Figura 3.30. Comparación de la permeabilidad al vapor de agua de las películas de harina de quinua (F1) y harina de quinua, 1,5 % de AMY y 1,5 % de MMT (F2) con la permeabilidad de películas de otros biopolímeros	96
Figura 3.31. Comparación de la permeabilidad al vapor de agua de la película de harina de quinua, 1,5 % de AMY y 1,5 % de MMT (F2) con la permeabilidad de películas de otros materiales	98
Figura 3.32. Comparación del ΔE de las películas de harina de quinua (F1) y harina de quinua, 1,5 % de AMY y 1,5 % de MMT (F2) con películas de otros materiales	99

Figura 3.33. Comparación de la resistencia a la tracción y elongación a la ruptura de las películas de harina de quinua (F1) y harina de quinua, 1,5 % de AMY y 1,5 % de MMT (F2) con la resistencia a la tracción y elongación de películas de otros biopolímeros	100
Figura 3.34. Comparación de la resistencia a la tracción de la película de harina de quinua, 1,5 % de AMY y 1,5 % de MMT (F2) con la resistencia de películas de otros materiales	101
Figura 3.35. Comparación de la elongación a la ruptura de la película de harina de quinua, 1,5 % de AMY y 1,5 % de MMT (F2) con la elongación de películas de otros materiales	102
Figura AIII.1. Proceso de elaboración de la primera solución	125
Figura AIII.2. Proceso de elaboración de la segunda solución	125
Figura AIII.3. Baño de ultrasonido 15 min	126
Figura AIII.4. Adición de almidón modificado y homogenización	126
Figura AIII.5. Proceso de secado y obtención de películas (Formulación F2)	126
Figura AV.1. Celda utilizada para medir la permeabilidad al vapor de agua de las películas	129
Figura AVI.1. Análisis de color de las películas	130
Figura AVI.2. L*a*b color space diagrama de cromaticidad	130
Figura AVI.3. Sólido L*a*b color space	131
Figura AVI.4. Parte de L*a*b diagrama de cromaticidad	131
Figura AVII.1. Troqueladora	132
Figura AVII.2. Probeta para ensayos de tracción	132
Figura AVII.3. Probeta para ensayos de desgarre	133
Figura AVII.4. Micrómetro digital Mitutoyo	133
Figura AVII.5. Tensiómetro Lloyd Instruments	133

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I Hoja técnica del almidón de yuca	123
ANEXO II Hoja técnica de la montmorillonita “Nanofil 116”	124
ANEXO III Proceso de elaboración de películas de harina de quinua, almidón modificado de yuca y montmorillonita	125
ANEXO IV Cálculo de la solubilidad y de las propiedades mecánicas	127
ANEXO V Ensayo de permeabilidad al vapor de agua de las películas	129
ANEXO VI Gráficas del análisis del color de las películas y de los parámetros de color instrumental	130
ANEXO VII Equipo para pruebas mecánicas	132

ABREVIATURAS Y UNIDADES

a_w	Actividad de agua
A	Área transversal inicial de la película (m^2)
AMY	Almidón modificado de yuca
ANOVA	Análisis de varianza
AOAC	Association of Official Agricultural Chemists
cm	Centímetro
DE	Desviación estándar
ΔE	Diferencia de color
ε	Porcentaje de elongación a la ruptura (%)
F_m	Fuerza máxima en el momento de la rotura de la película (N)
$^{\circ}C$	Grados centígrados
g	Gramo
h	Hora
ha	Hectárea
HQ	Harina de quinua
HR	Humedad relativa
HR_1	Humedad relativa en el interior de la celda ($HR_1 = 0 \%$)
HR_2	Humedad relativa de la cámara con solución saturada de cloruro de sodio ($HR_2 = 75 \%$)
kV	Kilovoltio
L^* , a^* y b^*	Cromaticidad y luminosidad de las películas sobre el paño negro
L, a y b	Cromaticidad y luminosidad del paño negro
m	Metro
μm	Micrómetro
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
M	Molaridad
MMT	Motmorillonita
MPa	Megapascal

nm	Nanómetro
N	Normalidad
%	Porcentaje
% (p/p)	Porcentaje del peso del soluto sobre el peso de la solución
% (p/p HQ)	Porcentaje del peso del soluto sobre el peso de la harina de quinua
% (p/v)	Porcentaje del peso del soluto sobre el volumen de la solución
pl	Punto isoeléctrico
rpm	Revoluciones por minuto
S`	Presión al vapor de agua (MPa)
T	Temperatura
WVP	Permeabilidad al vapor de agua (g/h*m*MPa)
z	Espesor de la película

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar películas a partir de harina de quinua, almidón modificado de yuca y montmorillonita. En primer lugar se realizó la caracterización de la materia prima (harina de quinua) y la modificación química del almidón de yuca, mediante una hidrólisis ácida. Seguidamente se prepararon las películas mediante el método de vaciado con evaporación de solvente y se seleccionaron las mejores condiciones de proceso utilizando un diseño experimental completo unifactorial. Además se elaboraron materiales solo con harina de quinua con el objetivo de comparar sus propiedades mecánicas, de barrera, solubilidad en agua y color con las diferentes muestras y obtener una con mejores propiedades. A la cual se realizó un análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar su microestructura y pruebas de estabilidad, mediante el análisis de solubilidad, permeabilidad al vapor en agua, resistencia a la tracción, al desgarre y elongación a la ruptura durante los dos meses de almacenamiento.

La harina de quinua presentó un contenido de 14,69 % de proteína, 8,24 % de lípidos y 8,54 % de amilosa. La hidrólisis ácida del almidón nativo causó cambios en su morfología presentando una forma oblonga irregular. Se determinó que la película que posee mejores propiedades de resistencia a la tracción, de solubilidad en agua y de permeabilidad al vapor de agua fue la película elaborada con 4 % de harina de quinua, 25 % (p/p HQ) de glicerol, 1,5 % (p/p HQ) de almidón modificado de yuca y 1,5 % (p/p HQ) de montmorillonita. Con esta composición se obtuvo un aumento en la resistencia a la tracción de 2,87 MPa a 5,56 MPa y una disminución en la solubilidad en agua de 25,16 % a 21,58 %, en comparación con la película de referencia (sin almidón modificado de yuca y sin montmorillonita). En cuanto a la permeabilidad al vapor de agua hubo una disminución de 0,326 g/m²h*MPa a 0,284 g/m²h*MPa. El análisis de la microestructura de la película seleccionada mostró una dispersión homogénea de la montmorillonita y del almidón modificado en la matriz polimérica. Se observó que el almacenamiento de las películas causa un aumento en la solubilidad y permeabilidad al vapor de agua y una disminución en la resistencia a la tracción.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el interés por desarrollar nuevos materiales o películas biodegradables ha incrementado, debido principalmente a la creciente demanda de parte de los consumidores por preservar la calidad de los alimentos durante su almacenamiento, transporte y las preocupaciones ambientales sobre la eliminación de materiales no renovables utilizados para el envasado de alimentos (Bourtoom, 2008, p. 1).

Las películas biodegradables son elaboradas a partir de polisacáridos y proteínas, que son capaces de formar una matriz estructural. Dentro de los polisacáridos se tiene el almidón, que es constituido como una fuente importante en la elaboración de este tipo de materiales, debido a su bajo costo y abundancia en la naturaleza. Presentan buenas propiedades mecánicas y ópticas, sin embargo son sensibles a la humedad. Con el fin de mejorar sus propiedades, algunos investigadores han desarrollado películas a partir de mezclas de almidón y proteína, otros de almidón, proteína y lípidos. Por ejemplo, las películas de almidón de maíz con aceite de girasol, como resultado de sus estudios se obtuvieron materiales con una menor permeabilidad al vapor de agua (Baldwin, Nisperos-Carriedo y Baker, 1995, p. 36; García, Martino y Zaritzky, 2000, p. 944).

Así, el uso de un material integral como la harina de quinua, compuesta de almidón (8,54 % de amilosa), proteína (14,69 %) y lípidos (8,24 %), se presenta como una alternativa interesante para el desarrollo de películas biodegradables. Sin embargo, la harina por sí misma posee deficiente resistencia a la tracción y al desgarre, por lo que la tendencia actual es utilizar materiales de refuerzos, como la montmorillonita y almidón modificado, para mejorarlas. El objetivo de un material de empaque, en este caso de las películas es mantener la calidad y aumentar la vida útil de un producto, por lo cual se necesita que presenten buenas propiedades mecánicas y de barrera (Sinha y Okamoto, 2003, p. 1 541).

El presente trabajo tuvo como objetivo desarrollar películas a partir de harina de quinua, almidón modificado de yuca y montmorillonita por medio del método de

vaciado con evaporación de solvente, evaluar las propiedades mecánicas, de solubilidad, permeabilidad al vapor de agua, color y estudiar la estabilidad de la película seleccionada.

1 PARTE TEÓRICA

1.1 PELÍCULAS BIODEGRADABLES

1.1.1 GENERALIDADES

Las películas biodegradables son materiales de composición heterogénea, elaborados a partir de sustancias de origen natural, capaces de ser degradados por la acción enzimática de los microorganismos, bajo determinadas condiciones ambientales, en sustancias sencillas (agua, dióxido de carbono) y biomasa (Zaritzky, 2009, p. 1).

Las películas se han utilizado desde hace muchos años para la protección y conservación de alimentos. En Japón y algunas regiones de Asia, en el siglo XV, utilizaban la yuba, una película comestible elaborada a partir de la proteína de la soya, para la preservación de algunos alimentos. Sin embargo, a partir de la década del 70 se intensificó las investigaciones alrededor de las películas biodegradables, debido a la crisis mundial del petróleo y al alza de su precio. Actualmente, se ha puesto mayor énfasis en el desarrollo de películas provenientes de fuentes renovables, debido principalmente a la creciente demanda de parte de los consumidores por preservar la calidad de los alimentos, la preocupación ambiental causada por la eliminación de materiales no renovables de embalaje y las oportunidades para abrir nuevos mercados para las materias primas que forman las películas a partir de productos agrícolas no tradicionales (Bourtoom, 2008, p. 1; Durango, Soares y Artega, 2011, p. 123; Zaritzky, 2009, p. 1).

La finalidad de las películas biodegradables no es reemplazar a los envases de polímeros sintéticos, es conseguir una barrera para ayudar a preservar e incluso a mejorar la calidad del alimento, extender su vida útil y mejorar la eficiencia económica de los materiales que son utilizados como envases (Kester y Fennema, 1986, p. 47).

Además de realizar otras funciones importantes como reducir la pérdida de humedad, ya que se deben mantener ciertos niveles de actividad de agua (a_w) en los alimentos con el fin de que presenten una calidad óptima y seguridad aceptable. También ayuda a retardar el transporte de gases como dióxido de carbono y oxígeno, a retener los compuestos volátiles, reducir el transporte de solutos y la migración de aceites y grasas, y conservar el sabor y aroma. Las películas proveen protección mecánica y de manejo a los alimentos, ayudando a mantener la integridad estructural del producto; pueden contener aditivos alimentarios como antimicrobianos, antioxidantes, colorantes y conservantes que mejoran la integridad y calidad del producto (Biquet y Labuza, 1988, p. 989; Kester y Fennema, 1986, p. 48).

La eficiencia funcional de las películas depende de sus componentes, composición y sus propiedades, de acuerdo a esto, se puede usar en diferentes aplicaciones tales como: cubiertas para alimentos como salchichas, chocolates, frutas y verduras, películas separadoras, productos desechables para alimentos como platos y cubiertos, fundas para basura, fundas solubles en agua para fertilizantes y pesticidas, recubrimientos para pastillas y cápsulas y productos médicos desechables. En la Tabla 1.1. se puede observar el tipo de película a utilizar dependiendo de la aplicación final que se quiere darle al material (Bourtoom, 2008, p. 1; Guilbert, Cuq y Gontard, 1997, p. 741).

Tabla 1.1. Aplicaciones de las películas

Aplicación	Tipo de película
Retardar la pérdida de humedad	Lípidos, compuestos*
Retardar la migración de gases	Hidrocoloides, lípidos o compuestos
Retardar la migración de lípidos (aceites y grasas)	Hidrocoloides (proteínas y polisacáridos)
Retardar la migración de solutos	Hidrocoloides, lípidos o compuestos
Mejorar la integridad estructural o de manejo	Hidrocoloides, lípidos o compuestos
Retener los compuestos volátiles	Hidrocoloides, lípidos o compuestos
Incorporar aditivos	Hidrocoloides, lípidos o compuestos

*Películas compuestas: consiste en una combinación de componentes lípidicos e hidrocoloides (Greener y Fennema, 1994, p. 2)

1.1.2 COMPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS

La elaboración de las películas implica la utilización de varios componentes, cada uno con un propósito o fin específico. Sus formulaciones están constituidas básicamente por un agente capaz de formar una matriz estructural continua y cohesiva (biopolímeros naturales), un solvente (agua, etanol, agua/etanol), un plastificante (glicerol, sorbitol), y un agente regulador de pH (ácido acético, hidróxido de sodio) utilizado principalmente en películas de proteína. Además de estos componentes, también se puede utilizar aditivos como antioxidantes, antimicrobianos, vitaminas, colorantes y aromas (Guilbert et al., 1997, p. 741).

1.1.2.1 Matriz polimérica

Uno de los componentes necesarios en la formación de películas son los biopolímeros naturales, que tienen la capacidad de formar una matriz polimérica o estructural con suficiente cohesión. La cohesión es el resultado de la capacidad de los polímeros de formar numerosas uniones moleculares fuertes entre cadenas poliméricas. El grado de cohesión depende de la estructura química del polímero, del proceso de elaboración, de los factores físicos (temperatura, presión) y de la presencia de plastificante y aditivos; e influye en las propiedades mecánicas y de barrera de las películas, de forma que una cohesión estructural elevada se traduce en una reducción de la flexibilidad y de la permeabilidad a los gases y a los solutos (Guilbert, Gontard y Cuq, 1995, p. 340; Jooyandeh, 2011, p. 296).

Las películas pueden agruparse en cuatro tipos o clases, en función de la matriz polimérica utilizada: hidrocoloides, lípidos, componentes mixtos y material integral. Los hidrocoloides incluyen a los polisacáridos (almidón y sus derivados, celulosa, alginato, pectina) y a las proteínas (gelatina, gluten de trigo, caseína, zeína, proteínas miofibrilares), los lípidos incluyen a las ceras, acilgliceroles y ácidos grasos, los componentes mixtos son una combinación de los dos: hidrocoloides y lípidos y los materiales compuestos o integral que incluyen a la harina de amaranto, de quinua, entre otros (Greener y Fennema, 1994, p. 3).

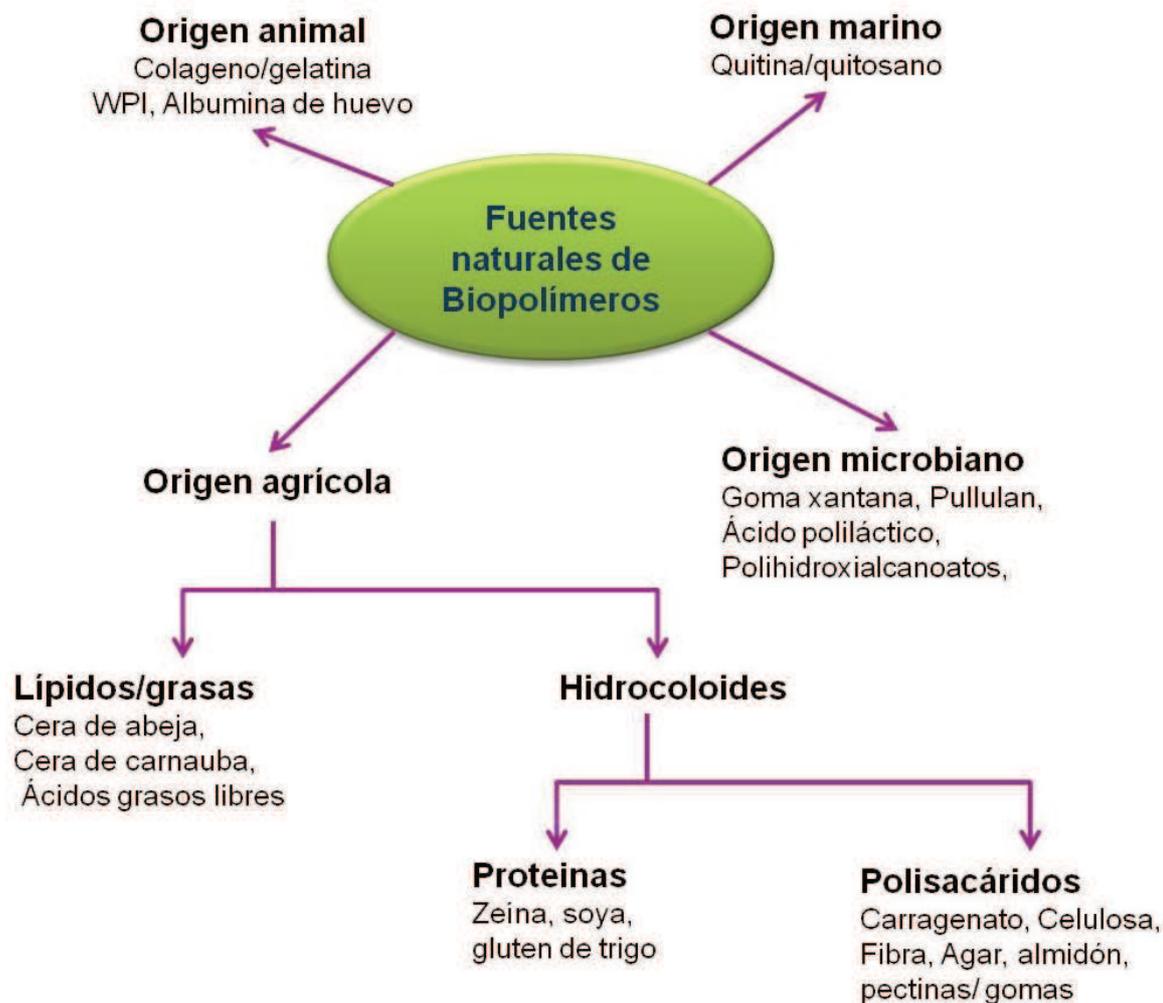


Figura 1.1. Fuentes naturales de materiales formadores de películas
(Murillo, 2011, p. 10)

- **Polisacáridos**

Los polisacáridos son polímeros de cadena larga, solubles en agua, que producen un aumento en la viscosidad al dispersarse en ella. Son ampliamente utilizados en la industria de alimentos como estabilizantes, espesantes y gelificantes, también se utiliza en la elaboración de películas, gracias a sus propiedades filmógenas (Guilbert y Biquet, 1995, p. 339).

Dentro del grupo de polisacáridos que han sido utilizados en la elaboración de películas están incluidos: los alginatos, pectinas, carragenina, gomas vegetales, quitosano, almidón nativo y modificado, celulosa y sus derivados. En general, los

polisacáridos producen películas con buenas propiedades mecánicas y de barrera frente a gases (CO_2 y O_2), sin embargo, debido a su naturaleza hidrofílica no tienen buenas propiedades de barrera contra la humedad (Baldwin et al., 1995, p. 36).

Entre sus ventajas que se puede mencionar son: no tóxicas, generalmente de bajo costo y pueden emplearse para extender la vida útil de frutas y hortalizas (Nisperos-Carriedo, 1994, p. 305).

- **Proteínas**

Las proteínas son biomoléculas poco solubles o insolubles en agua, formadas por cadenas lineales de aminoácidos que se pliegan adquiriendo una estructura tridimensional que les permite llevar a cabo una extensa gama de propiedades funcionales, especialmente un elevado potencial de unión a nivel intermolecular. Las películas a base de proteína pueden formar uniones en diversas posiciones y con diferentes grupos y ofrecer un elevado potencial de formación de enlaces e interacciones (Bourtoom, 2008, p. 6; Bourtoom, 2009, p. 1).

En general las películas de proteínas poseen mejores propiedades mecánicas que las películas de polisacáridos y lípidos, debido a su estabilidad estructural. Sus propiedades de barrera frente a los gases (O_2 y CO_2) son moderadamente buenas y a pesar de que son susceptibles a variaciones de pH, pueden proporcionar un valor nutricional agregado al producto, además se adhieren fácilmente a superficies hidrofílicas y tienen la capacidad de actuar como antioxidantes naturales. Algunas proteínas que son moderadamente solubles en agua como eticelulosa, gluten de trigo y zeína forman películas con mayor resistencia al vapor de agua que los hidrocoloides solubles en agua (Pavlath y Orts, 2009, p. 15; Dangaran, Tomasula y Qi, 2009, p. 48).

Las fuentes más comunes de proteína utilizadas como agentes formadores de películas se destacan las proteínas de origen vegetal como zeína (proteína de

maíz), gluten de trigo y proteína de soya; y de origen animal como la proteína aislada de suero lácteo, caseína, colágeno, albúmina de huevo y gelatina.

- **Lípidos**

Los lípidos se caracterizan por ser hidrofóbicos y no poliméricos. Sus películas y recubrimientos presentan excelentes propiedades de barrera frente a la humedad, debido a su polaridad relativamente baja y a su capacidad para formar una red molecular densa y ordenada tras un enfriamiento apropiado. Sin embargo, su falta de estabilidad e integridad estructural hace que presenten malas propiedades mecánicas, formando recubrimientos quebradizos. Por lo cual, los lípidos deben mezclarse con otras sustancias formadoras de polímeros, como proteínas o polisacáridos, para que actúe como material de soporte (Bourtoom, 2008, p. 4; García et al., 2000, p. 941).

Las propiedades de barrera de estas películas son altamente dependientes del arreglo o empaquetamiento cristalino que presenten los lípidos. Si presentan cristales estrechamente empaquetados, mayor es la resistencia a la difusión de gases, pero si consisten en cristales sueltos es menor (Greener y Fennema, 1994, p. 4).

Una de las aplicaciones más importantes es en frutas y vegetales frescos tales como manzana, pera, cítricos, tomate, espárrago, pepino, zanahoria, berenjena y patata; los recubrimientos con lípidos retardan la tasa de respiración y disminuyen la pérdida de agua, además mejoran su apariencia aportando brillo a su superficie. También pueden ser utilizados para recubrir confitería, pero una de las desventajas es que puede ocurrir rancidez o la superficie se puede poner grasosa (Pavlath y Orts, 2009, p. 16).

Los lípidos más utilizados en la formulación de recubrimientos son ceras naturales (cera de abeja, candelilla y carnauba), parafinas, aceites vegetales (de maíz y soya), acetoglicéridos y ácido oleico.

- **Componentes mixtos**

Se definen como dos o más componentes que se mezclan con el objetivo de contrarrestar las deficiencias propias que presentan cada uno por separado, y así obtener una película con mejores propiedades mecánicas y de barrera (Bourtoom, 2008, pp. 7-8).

Estas películas, generalmente están compuestas por una matriz estructural hidrocoloidal (polisacáridos o proteína), que aporta la consistencia estructural y la barrera frente a los gases, y por un lípido que proporciona la resistencia al vapor de agua. También se puede realizar otras combinaciones como proteínas y polisacáridos, polímeros sintéticos y naturales, entre otros (Durango et al., 2011, p. 124; García, Pinotti, Martino y Zaritzky, 2009, p. 169).

Las películas de componentes mixtos pueden ser de dos tipos: laminados y emulsiones o conglomerados.

Laminados o bicapa: se establecen mediante la superposición de una capa lipídica sobre una de hidrocoloides, formando una bicapa. De esta manera se logra una distribución homogénea de los lípidos controlando de manera satisfactoria la transferencia de agua (Debeaufort y Voilley, 2009, p.139).

Emulsiones o conglomerados: se trata de mezclas heterogéneas de lípidos dentro de una matriz de hidrocoloides, obtenidas mediante emulsión o micro emulsión. Este tipo de películas son menos eficientes respecto a la transferencia de humedad ya que no se logra una distribución homogénea de los lípidos, sin embargo tienen la ventaja de presentar buena resistencia mecánica y de requerir solo de un paso simple para su elaboración al igual que su aplicación (Debeaufort y Voilley, 2009, p.139).

Kamper y Fennema (1984) fueron los primeros en utilizar emulsiones de metilcelulosa y ácidos grasos para mejorar las propiedades de barrera al vapor de agua de las películas de celulosa. Numerosas investigaciones se han realizado

sobre la elaboración de este tipo de películas por ejemplo: películas de aislado proteico de lactosuero y lípidos; gelatina y almidón; proteína aislada de soya y alginato; gelatina y lípidos; almidón y aceite de girasol, entre otras (Fakhouri, 2009, p. 78; Ferreira, 2006, p. 1; García et al., 2000, p. 941; Rhim, Wu, Weller y Schnepf, 1999, p. 149; Talens y Krochta, 2005, p. E239).

- **Material integral o compuesto**

El uso de un material integral de origen agrícola, compuesto por proteínas, polisacáridos y lípidos, como es la harina aparece como una nueva alternativa en la elaboración de películas biodegradables, con el fin de aprovechar las ventajas de cada uno de sus componentes y obtener así una película con propiedades especiales (Tapia, 2003, pp. 128-129).

En la actualidad, existen muy pocos estudios sobre la elaboración de películas a partir de este tipo de materia prima (harina). Es más común encontrar información sobre películas preparadas a partir de la mezcla de biopolímeros, tales como proteínas, polisacáridos y lípidos.

Tapia (2003) utilizó harina de amaranto, material compuesto de almidón (68,17 %), proteína (14,21 %) y lípidos (8,93 %), para la producción de películas biodegradables. Este autor determinó los parámetros óptimos para la preparación de películas a partir de harina de amaranto (*Amaranthus Caudatus*), que consistió en 22,50 % (p/p de harina de amaranto) de glicerol, un pH de 10,7 y una temperatura de proceso 85 °C. Las películas preparadas con estos parámetros de proceso presentaron excelentes propiedades de barrera al vapor de agua (0,009 g/h*m*MPa), alta elongación (83,74 %) y una solubilidad intermedia (42,30 %). Además, observó que las interacciones almidón - proteína - lípido influyen en las características finales de la película, ya que las películas obtenidas a partir del almidón presentaron una mayor solubilidad y una menor elongación en comparación con las películas de harina como se observa en las Tablas 1.2 y 1.3 (pp. 50, 111, 112, 114).

Otra materia prima que se utilizó en la elaboración de películas es la harina de cebada, compuesta de 76,20 % de almidón, 1,30 % de proteína y 2,20 % de lípidos (Mendoza, 2012, p. 58). Mendoza (2012) observó que las películas de harina de cebada presentan una alta permeabilidad al vapor de agua (3,26 g/h*m*MPa) y una elongación a la ruptura moderada (69,46 %) (p. 73).

Tabla 1.2. Propiedades de barrera y solubilidad de las películas de harina y almidón de amaranto

Películas	Permeabilidad al agua (g/h*m*MPa)	Solubilidad (%)
Harina de amaranto	0,009	42,25 ± 1,82
Almidón de amaranto	-	62,50 ± 2,50

(Tapia, 2003, pp. 112, 114)

Tabla 1.3. Propiedades mecánicas de las películas de harina y almidón de amaranto

Propiedades	Harina de amaranto	Almidón de amaranto
Resistencia a la tracción (MPa)	1,45 ± 0,04	6,50 ± 0,20
Elongación a la ruptura (%)	83,74 ± 5,11	2,27 ± 0,09
Módulo de Young (MPa)	215,00 ± 1,4	296,90 ± 6,30

(Tapia, 2003, pp. 112, 114)

1.1.2.2 Solventes y agentes reguladores de pH

Los solventes utilizados en la elaboración de las películas generalmente son: agua, etanol o una combinación de los dos. La solubilidad de las biomoléculas es un aspecto importante para la formación de las películas y de sus propiedades finales. Para lo cual, a veces es necesario, en el caso de películas elaboradas a partir de componentes de proteína, ajustar el pH de la solución de modo que se pueda formar una matriz homogénea, es decir, alcanzar la mayor solubilidad de la macromolécula (Arvanitoyannis, Nakayama y Aiba, 1998, p. 371; Bourtoom, 2008, p. 1; Cuq, Aymard, Cuq y Guilbert, 1995, p. 1 369).

Cuando se trabaja con valores por encima o por debajo del punto isoeléctrico (pI),

hace que la proteína se cargue positiva o negativamente, hay un aumento en la interacción de la proteína con el agua, aumentando así su solubilidad. También se puede decir que, el cambio en el pH promueve un cambio en la repulsión electrostática entre las cadenas de proteínas intra e intermoleculares, lo que permite una mayor aproximación de la misma, produciendo enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares (Chen, Lin y Yang, 1994, p. 41; Hall, 1996, p. 15).

El pH del solvente, la fuerza iónica y el tipo de solvente empleado en la preparación de la solución, son parámetros que pueden ser modificados para alterar las propiedades mecánicas y de barrera de las películas (Arvanitoyannis et al., 1998, p. 371).

Entre los diversos agentes reguladores de pH se puede mencionar ácido acético, ácido clorhídrico, ácido láctico, ácido ascórbico, hidróxido de sodio, hidróxido de amonio (Villamán, 2007, p. 28; Zhang y Mittal, 2010, pp. 204, 210-212).

1.1.2.3 Aditivos

Se puede incorporar diferentes aditivos en las películas biodegradables para mejorar sus propiedades mecánicas, de barrera, sensoriales o nutricionales. La influencia que tendrá el aditivo en las propiedades de las películas dependerá de su concentración, estructura química, grado de dispersión en la película y en la interacción con los polímeros (Kester y Fennema, 1986, p. 56).

Entre los aditivos que se utilizan comúnmente son plastificantes, agentes antioxidantes y microbianos, vitaminas, saborizantes y pigmentos.

- **Plastificantes**

Los plastificantes son sustancias estables, de baja volatilidad y con un alto punto de ebullición, que al ser adicionado a un polímero, modifican las propiedades

físicas y mecánicas del mismo. Actúan disminuyendo las fuerzas intermoleculares entre las cadenas de polímeros adyacentes, incrementando la movilidad de las mismas y produciendo un descenso en la fragilidad y un aumento en la flexibilidad de las películas. La reducción en las uniones internas implica a su vez una menor cohesión del conjunto y una malla estructural más espaciada, que facilita la difusión de los gases y el vapor de agua a través de la película (Baldwin y Hagenmaier, 2011, p. 5; McHugh y Krochta, 1994, p. 841).

Los plastificantes se caracterizan por ser un componente muy importante en la formulación de las películas, ya que permite obtener películas menos frágiles, más flexibles, más suaves, y más resistentes (Famá, Rojas, Goyanes y Gerschenson, 2005, p. 632).

La elección del plastificante debe realizarse de acuerdo con la compatibilidad del polímero y del solvente a utilizarse, es decir, el plastificante debe ser miscible con el polímero y de ser posible soluble en el solvente, con el fin de evitar una separación durante el proceso de secado, causando una menor flexibilidad en las películas (Mahmoud y Savello, 1992, p. 942).

Los plastificantes más utilizados en la elaboración de las películas son los polioles como glicerol, sorbitol, polietilenglicol, propilenglicol y manitol; y oligosacáridos como la sacarosa, glucosa y fructosa, que son de naturaleza hidrofílica. También se utiliza agua como plastificante en las películas hidrofílicas (Suyatma, Tighzert y Copinet, 2005, p. 3 951)

1.1.3 FORMACIÓN DE PELÍCULAS

Existe varios métodos para la formación de películas biodegradables pero el principal es el de moldeo con evaporación de solvente. A nivel industrial, las películas o botellas se pueden fabricar vía extrusión, inyección, moldeo o soplado (Durango, Ferreira, De Andrade, Puschmann, Rodrigues y Cruz, 2005, p. 227; Durango et al., 2005, p. 227).

- **Moldeo con evaporación de solvente (Casting)**

Las películas de biopolímeros naturales se obtienen principalmente por moldeo con evaporación de un solvente, que puede ser agua, para películas de almidón, o etanol, para materiales de proteína.

Mediante este método se obtiene películas premoldeadas. El proceso implica tres etapas principales: la primera consiste en la solubilización del polímero o macromolécula en un solvente adecuado (agua o etanol) y la adición de un plastificante (glicerol, sorbitol) y otros aditivos (agentes antimicrobianos y vitaminas), seguido de una segunda etapa, donde se vierte la suspensión sobre una placa y la última que es la evaporación de solvente, donde se deja secar para que se forme la película. La velocidad de secado junto con la temperatura y humedad relativa son condiciones determinantes para la calidad de la película (transparencia, consistencia, propiedades mecánicas), por lo tanto deben ser controladas correctamente (Escobar, Sala, Silvera, Harispe y Márquez, 2009, p. 33; Greener y Fennema, 1994, p. 7).

1.1.4 ALMIDÓN

El almidón es uno de los polisacáridos más abundantes, considerado como una materia prima prometedora en la elaboración de películas biodegradables, gracias a su capacidad para formar una matriz adecuada y a su bajo costo de producción, en comparación con otras películas. Además de que se trata de un recurso renovable, barato y ampliamente disponible (Doane, 2006, p. 293).

Se encuentra distribuido en las plantas donde es almacenado como hidratos de carbono en las semillas, frutas, tubérculos, raíces, hojas y tallos. Los principales cultivos de los cuales se obtiene el almidón son maíz, trigo, arroz, papa y de la yuca. El 75 % de almidón que se produce a nivel mundial proviene del maíz, mientras que el 25 % restante está distribuido entre la papa, el trigo, la yuca y el arroz (Pérez y Bertoft, 2010, p. 389).

1.1.4.1 Estructura y composición química del almidón

El almidón posee una estructura multiescala que consiste en gránulos microscópicos de 2 a 100 μm , dependiendo del origen botánico, que están formados por anillos de crecimiento (120 - 500 nm), éstos están compuestos por blocklets o agregados (20 - 50 nm) que están hechos de láminas amorfas y cristalinas (9 nm) que contiene cadenas de amilosa y amilopectina (0,1- 1 nm) como se observa en la Figura 1.2 (Le Corre, Bras y Dufresne, 2010, p. 1 142).

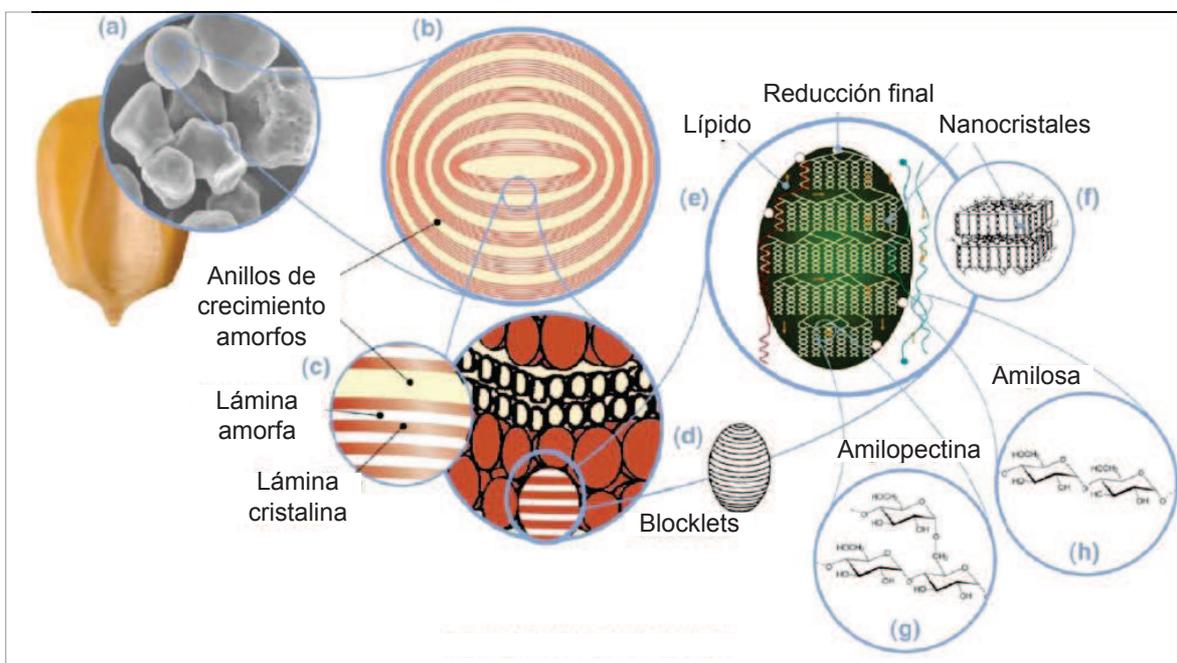


Figura 1.2. Estructura multiescala del almidón (a) gránulos de almidón de maíz (30 μm), (b) anillos de crecimiento amorfos y semicristalinos, (c) láminas amorfas y cristalinas, (d) Blocklets (unidad constitutiva de los anillos de crecimiento), (e) amilopectina (dobles hélices forman las laminillas cristalinas de los blocklets), (f) nanocristales, (g) estructura molecular de la amilopectina, (h) estructura molecular de la amilosa.

(Le Corre et al., 2010, p. 1 143)

Las principales moléculas que forman al almidón son: amilosa y amilopectina. La amilosa es un polímero de estructura lineal, soluble en agua, formada por moléculas de glucosa que están conectadas por enlaces glucosídicos α -(1 \rightarrow 4)-D como se aprecia en la Figura 1.3. Por su parte, la amilopectina es un polímero de estructura ramificada, insoluble en agua, sus cadenas de glucosa están unidas por enlaces glucosídicos α -(1 \rightarrow 4)-D, así como por ramificaciones que ocurren

cuando el enlace es α -(1 \rightarrow 6)-D como se observa en la Figura 1.4. En general, el almidón contiene aproximadamente entre el 25 y 30 % de amilosa y el 70 y 75 % de amilopectina, depende de la especie vegetal (Svensson, 1996, pp. 4, 5).

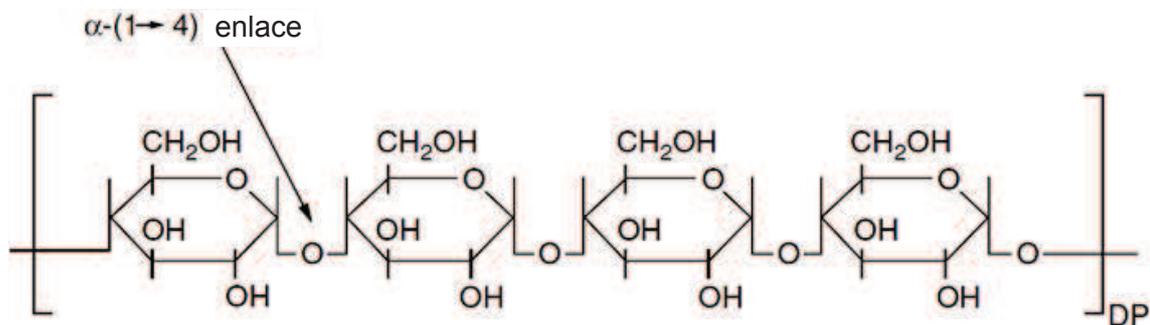


Figura 1.3. Estructura química de la amilosa
(Lui, 2005, p. 314)

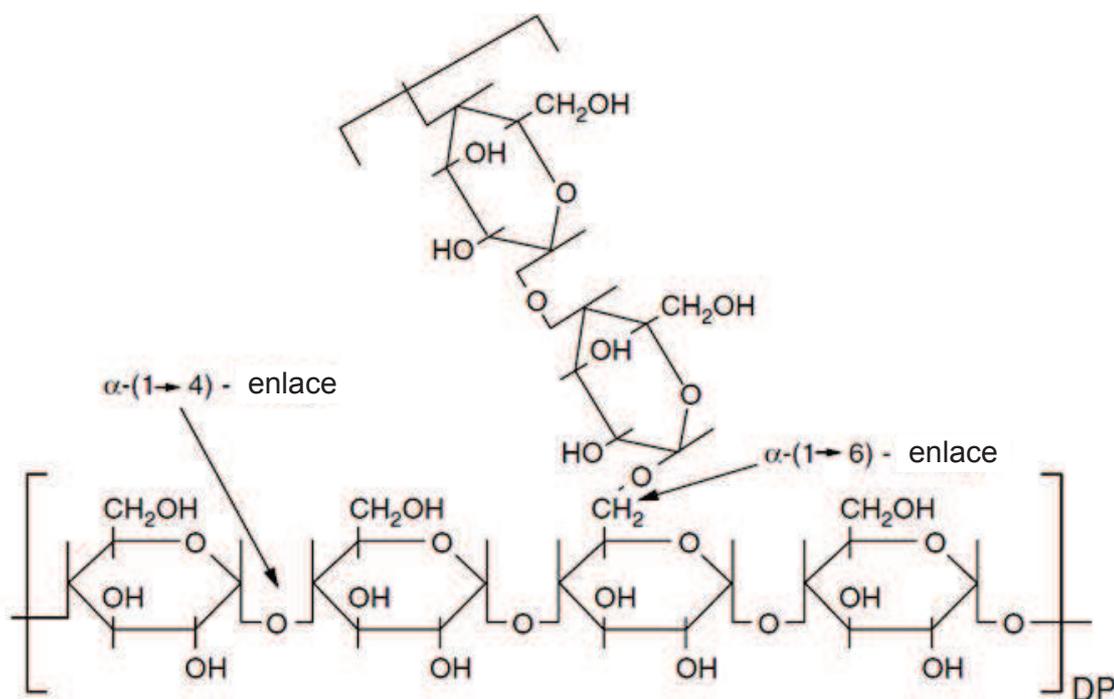


Figura 1.4. Estructura química de la amilopectina
(Lui, 2005, p. 318)

La mayor parte de los almidones nativos son semicristalinos, tienen un porcentaje de cristalinidad del 20 al 45 % dependiendo de la fuente botánica. La amilosa y los puntos de ramificación de la amilopectina forman las regiones amorfas, mientras que las cadenas de la amilopectina constituyen las zonas cristalinas

como se aprecia en la Figura 1.5. El almidón que tenga un mayor contenido de amilopectina tendrá una mayor cristalinidad (Cheetham y Tao, 1998, p. 277; Soest y Vliegenthart, 1997, p. 208).

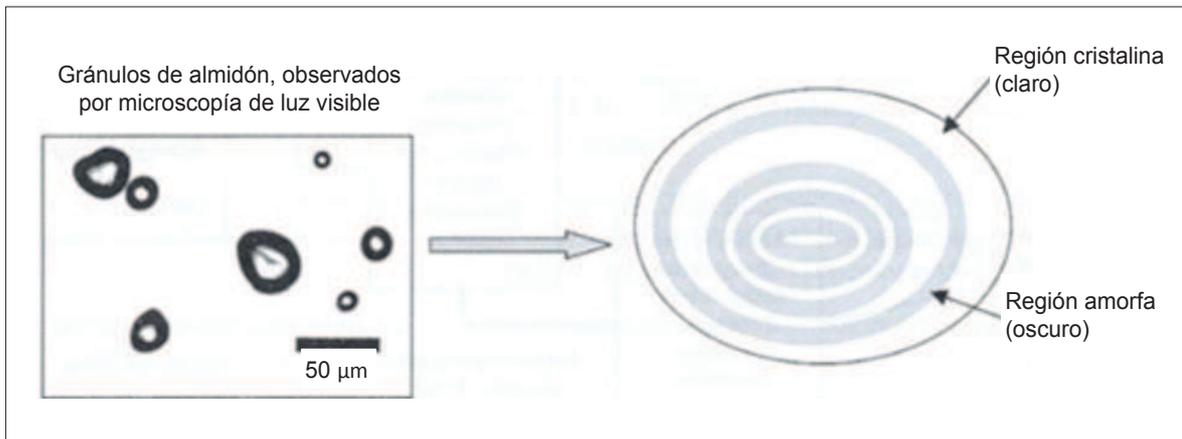


Figura 1.5. Vista de gránulos de almidón nativo y esquema del gránulo (Parada y Rozowski, 2008, p.88)

1.1.4.2 Modificación del almidón

Los almidones nativos pueden ser modificados mediante métodos químicos, físicos, mecánicos o enzimáticos, los cuales pueden causar cambios en su estructura y conferir propiedades necesarias para usos específicos (Singh, 2008, p. 1).

- **Hidrólisis ácida**

La modificación química por hidrólisis ácida es una alternativa para producir almidones con mayor cristalinidad. Consiste en separar los enlaces α -(1 \rightarrow 4) y α -(1 \rightarrow 6) y acortar la longitud de la cadena con el tiempo. La modificación ácida incluye dos etapas: en la primera etapa, se produce una hidrólisis rápida en las regiones amorfas del almidón y en la segunda etapa se da una hidrólisis más lenta que tiene lugar en las zonas más cristalinas. Con la hidrólisis, las regiones amorfas de los gránulos se disuelven, mientras que las regiones cristalinas

quedan relativamente intactas (Lin, Huang, Chang, Anderson y Yu, 2011, p. 1; Xie, Liu y Cui, 2005, p. 34).

El proceso consiste en mezclar el almidón en una solución de ácido (clorhídrico o sulfúrico) y mantener a una temperatura entre la ambiente (20 °C) y por debajo de la temperatura de gelatinización (60 - 65 °C), para evitar la pérdida de la estructura cristalina. Luego se neutraliza el ácido y se recupera por filtración (Lin et al., 2011, p. 1).

La hidrólisis ácida depende de muchos factores como: el origen botánico, la relación amilosa / amilopectina, la morfología de los gránulos, el tipo y la concentración de ácido y las condiciones de la hidrólisis, como la temperatura y el tiempo de la hidrólisis (Angellier, Choisnard, Molina-Boisseau, Ozil y Dufresne, 2004, p. 1 546).

1.1.4.3 Películas elaboradas a partir del almidón modificado

García, Ribba, Dufresne, Aranguren y Goyanes (2009a) fabricaron películas con dos tipos matriz: almidón de maíz tipo "Waxy" (99 % amilopectina) y almidón de mandioca (28 % de amilosa, 72 % amilopectina), cada una con 2,5 % en peso de almidón modificado de maíz Waxy. Como resultado obtuvieron un aumento del 572 % para el Waxy y del 380 % para la mandioca de los valores del módulo de almacenamiento en comparación con el blanco (sin almidón modificado de maíz Waxy), y una disminución del 40 % en la permeabilidad al vapor de agua de las películas a base de almidón de mandioca y un aumento del 79 % en la permeabilidad de las películas de Waxy (p. 907).

Zheng, Ai, Chang, Huang y Dufresne (2009) elaboraron películas a partir de proteína aislada de soya con diferentes concentraciones de almidón modificado de arveja. Ellos observaron que la adición de almidón modificado en una concentración de 2 % (p/p) mejora la resistencia y el módulo de Young, sin embargo, disminuye la elongación a la ruptura (p. 476).

Duan, Sun, Wang y Yang (2011) prepararon películas a base de carboximetil quitosano y almidón modificado de maíz tipo "Waxi", a diferentes concentraciones (0, 3, 6, 10, 15, 20, 30, 40 % p/p), como resultado obtuvieron que las propiedades de tracción y permeabilidad al vapor de agua mejoran con el aumento de la concentración de almidón modificado hasta un 30 % (p/p); a partir de esta concentración hay una disminución en la tracción y la permeabilidad al vapor de agua permanece constante. Sin embargo, la elongación a la ruptura disminuye a medida que se aumente la concentración del almidón modificado (p. 4).

1.1.5 YUCA

La yuca es un arbusto de tamaño variable de 1 a 5 m de altura como se observa en la Figura 1.6, pertenece a la familia Euphorbiaceae, género Manihot y especie Manihot esculenta, se conoce comúnmente como mandioca, cassava, manior, manioca, tapioca y omowgo (IICA-INIAP, 2004).



Figura 1.6. Cultivo (a) y Raíces de Yuca (b)
(Diario "La Hora", 2012)

Se cultiva en todo el Ecuador tanto en la Costa, Sierra (Loja) y en el Oriente Ecuatoriano, pero, la mayor producción de yuca a nivel nacional se da en la provincia de Manabí (IICA-INIAP, 2004).

En los últimos ocho años, la superficie cosechada de yuca se ha mantenido por encima de las 2 000 ha, siendo la Costa la de mayor producción con el 37,0 % del

área sembrada en el país, mientras que en las provincias de la Sierra se registró el 31,2 %, en el Oriente 31,4 % y en Galápagos 0,4 % (IICA-INIAP, 2004).

Su almidón se obtiene mediante una extracción acuosa. Las operaciones que se realizan son: lavado, pelado, desintegrado, despulpado, tamizado, sedimentación y secado.

El almidón de yuca se utiliza en la fabricación de sopas, compotas, salsas, tortas y en la panificación.

1.1.6 QUINUA

La quinua (*Chenopodium quinoa*, Willd) es una planta dicotiledónea perteneciente a la familia Chenopodiaceas, originaria de los países andinos, de la región del lago Titicaca. Se ha cultivado desde hace 7 000 años por culturas precolombinas, e históricamente constituye uno de los principales alimentos en la dieta de los pobladores andinos, de las zonas más altas (Mujica, Jacobsen, Izquierdo y Marathee, 2011).

Es considerada un pseudocereal debido a que las semillas presentan características y propiedades similares a los cereales tales como trigo, especialmente por su alto contenido de almidón; sin embargo, botánicamente no pertenece a los cereales (Repo-Carrasco-Valência y Serna, 2011, p. 225).

Tiene una gran capacidad de adaptación climática, es resistente a heladas, sequías, salinidad o acidez de suelos, y se puede cultivar desde los 600 hasta 4 000 m sobre el nivel del mar dependiendo de la variedad o ecotipo (Ruales, 1992, p. 3).

La quinua es una planta herbácea anual, que puede alcanzar una altura que varía entre 0,7 a 3 m. Su raíz es fibrosa, pivotante, con muchas ramificaciones y alcanza hasta 30 cm de profundidad. El tallo es de forma cilíndrica a la altura del

cuello y angular a partir de las ramificaciones. Las hojas son polimorfas y su color puede ser verde, rojo o púrpura, según su estado de maduración. Las flores son pequeñas y carecen de pétalos, se encuentran agrupadas a lo largo del eje principal. El fruto es un aquenio, cubierto por un perigonio, el cual es fácilmente removido por medio de fricción en seco. Está formado por una cubierta externa llamado pericarpio, donde se encuentra la saponina causante del sabor amargo de la quinua; el episperma, que envuelve la semilla; y el embrión, que está formado por los cotiledones y la radícula, que representa el 60 % del volumen del episperma como se aprecia en la Figura 1.7 (Ruales, 1992, pp. 3-5).

El mayor componente del grano de quinua es el almidón, contiene entre 57,5 y 65,2 % (base seca) de la semilla, dependiendo de la variedad. Sus gránulos son pequeños (0,6 a 2,0 μm) y su temperatura de gelatinización es relativamente baja, similar a la del almidón de trigo y papa. Posee propiedades únicas en las aplicaciones para alimentos, como sustitutos de grasa, espesantes y películas biodegradables (Ruales, 1992, p. 17; Ruales y Nair, 1992, p. 7).



Figura 1.7. Planta de quinua

La quinua es uno de los granos más nutritivos, tanto por su composición química, como por la cantidad y calidad de sus proteínas, ha sido seleccionado por la FAO como uno de los cultivos destinados a ofrecer seguridad alimentaria, debido a su

calidad nutritiva, su amplia variedad genética, su adaptabilidad y su bajo costo de producción (FAO, 2011, p. 4).

Los principales países productores del grano de quinua son Bolivia, Perú y Ecuador, siendo los dos primeros los mayores productores y comercializadores de este producto a nivel mundial (FAO, 2011, p. 4).

En el Ecuador se cultiva en el Callejón Interandino y en ciertas zonas que se ubican sobre los 3 000 m de altura. Las provincias con mayor aptitud para este cultivo son: Pichincha, Imbabura, Cotopaxi, Tungurahua, Chimborazo y Carchi (FAO, 2011, p. 4).

Existe muchas variedades de quinua que se cultivan desde hace muchos años en el Ecuador, sin embargo, las variedades de mayor vigencia actual en el mercado son: variedad INIAP – Pata de Venado, una quinua mediana, blanca, dulce, proveniente de Bolivia; y variedad INIAP - Tunkahuan, una quinua nacional (provincia del Carchi), de color claro, pequeña y dulce (Peralta, Mazón, Murillo, Rivera, Rodríguez, Lomas y Monar, 2012, pp. 33, 42).

- **Harina de quinua**

La harina se obtiene a partir de la molienda del grano de quinua perlado. Su composición es 12,65 % de humedad, 13,81 % de proteína, 5,2 % de fibra, 5,01 % de grasa y 59,74 % de carbohidratos, esta composición depende de la variedad y las condiciones del cultivo (Jacobsen y Sherwood, 2002, p. 66).

Tiene un alto contenido de proteína, entre 12 y 20 %, y una composición equilibrada de aminoácidos. Su proteína contiene altas proporciones de lisina, en relación con las proteínas de los cereales (especialmente en el trigo) que son deficientes en este aminoácido, también es rica en isoleucina, metionina y leucina. Sin embargo, tiene un bajo contenido de prolaminas, lo que indica que la quinua está libre de gluten (Ruales y Nair, 1992, p. 9).

La proteína de quinua se compone de dos fracciones: la albumina y la globulina, siendo esta última la de mayor predominancia. La globulina contiene fracciones de tipo 11S llamadas "chenopodinas", se caracterizan por tener dos grupos heterogéneos de polipéptidos, cuya masa molecular es de 30 - 40 kDa (subunidades ácidas) y 20 - 25 kDa (subunidades básicas), las cuales son unidas por un puente de disulfuro. La albúmina contiene fracciones de tipo 2S, con una masa molecular 8-9 kDa (Goundan y Brinegar, 1993, p. 182).

El punto isoeléctrico (pI) de las proteínas de quinua están entre pH 3 y 4, menor que el pI para la harina (pH 6). Según Ogungbenle (2003), la mayor solubilidad (50 y 45 %) de las proteínas de la harina de quinua se da a pH 10 (p. 157).

La quinua contiene entre 5,8 y 9,5 % de grasa. En la composición de los lípidos dominan los ácidos grasos insaturados, como el ácido linoleico (50,7 %) y oleico (48 %), y moderado de linolénico (0,8 %) (Ruales y Nair, 1992, p. 12).

1.2 ARCILLAS

Una arcilla se define como un material de origen natural compuesto principalmente de minerales filosilicatos y otros materiales que imparten plasticidad y se endurecen cuando se secan, con un tamaño inferior a 2 μm (Guggenheim y Martin, 1995, p. 255).

Las arcillas se utilizan en la industria como materiales básicos de muchos tipos de cerámicas, tales como porcelana, ladrillos, tejas y artículos sanitarios, así como constituyente esencial de plásticos, pinturas, papel, caucho y cosméticos; se consideran no contaminantes y de bajo costo. También se utiliza en la elaboración de películas biodegradables para mejorar sus propiedades mecánicas y de barrera. Las arcillas más empleadas en la preparación de estos compuestos (polímero/silicato) son los silicatos intercalados o estratificados, más conocido como filosilicatos 2:1 (Bergaya y Lagaly, 2006, p. 1; Chuayjuljit, Hosililak y Athisart, 2009, p. 60; Sinha Ray y Okamoto, 2003, p. 1 541).

1.2.1 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS SILICATOS ESTRATIFICADOS (2:1)

Su estructura cristalina consiste en dos capas bidimensionales de estructura tetraédrica compuesta por silicatos hidratados, que están unidas por una capa octaédrica central de aluminio o magnesio como se observa en la Figura 1.8. Todo este conjunto forma una lámina. Cada lámina tiene un espesor muy fino, alrededor de 1 nm, y sus dimensiones laterales pueden variar desde 30 nm hasta varias micras, dependiendo del tipo de silicato (Giannelis, 1998, p. 676).

Estas láminas se organizan formando apilamientos con un espacio regular de Van der Waals entre ellas, llamada capa intermedia o galería. La sustitución isomorfa entre las capas (por ejemplo: Al^{3+} sustituido por Mg^{2+} o Fe^{2+} , o Mg^{2+} remplazado por Li^{1+}) genera cargas negativas que se compensan con cationes alcalinos y alcalinotérreos que están en el interior de las galerías (Sinha Ray y Okamoto, 2003, p. 1 541).

Los silicatos estratificados presentan dos características particulares, que generalmente se consideran en la elaboración de películas biodegradables, que son: la capacidad de las partículas de silicato de dispersarse en capas individuales y la capacidad de modificar su química superficial con reacciones de intercambio iónico con cationes orgánicos e inorgánicos. Estas dos características se correlacionan, ya que el grado de dispersión del silicato estratificado en una matriz de polímero depende del catión existente en la capa intermedia (Sinha Ray y Okamoto, 2003, p. 1 542).

Las arcillas más utilizadas de este tipo son montmorillonita (MMT), Hectorita y Saponita. Se caracterizan por una moderada carga negativa superficial, conocida como capacidad de intercambio catiónico (CEC) que se expresa en meq/100 g que se presenta en la Tabla 1.4 (Sinha Ray y Okamo, 2003, p. 1 541).

Dimensiones laterales de hasta $10\ \mu\text{m}$
depende del tipo de arcilla

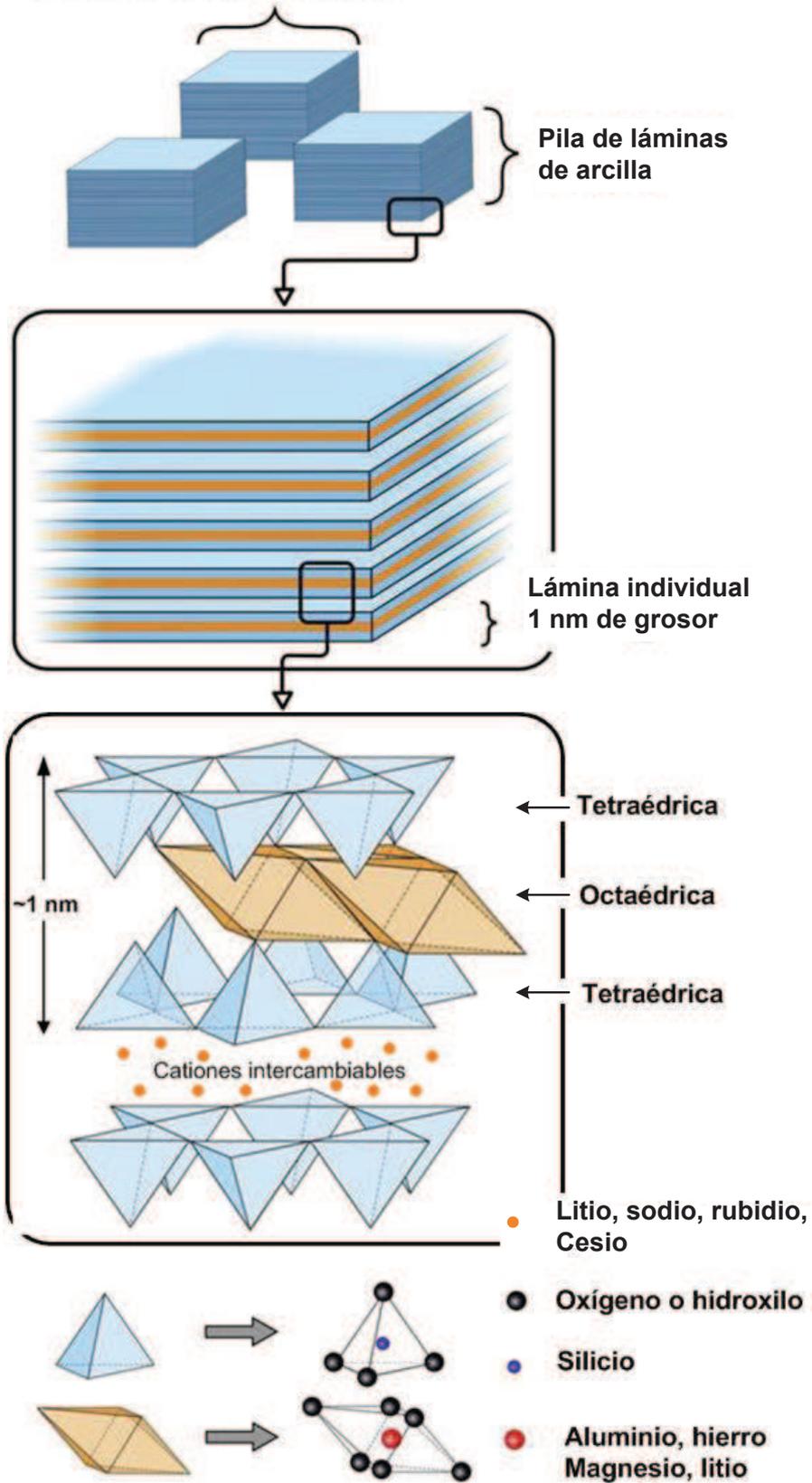


Figura 1.8. Representación estructural de los 2:1 filosilicatos
(Olad, 2011, p. 117)

Tabla 1.4. Composición química y parámetros característicos de los 2:1 filosilicatos

2:1 filosilicatos	Fórmula química	CEC* (meq/100g)	Longitud de la partícula (nm)
Montmorillonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110,0	100 - 150
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120,0	200 - 300
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86,6	50 - 60

M: catión monovalente

x: grado de sustitución isomórfica

***CEC:** capacidad de intercambio catiónico

(Sinha Ray y Okamoto, 2003, p. 1 542)

• Montmorillonita

La montmorillonita es un filosilicato laminar, perteneciente a la familia de las esmectitas (2:1). Posee una estructura trilaminar, formada por dos capas tetraédricas y una capa octaédrica central como se indica en la Figura 1.9. Es el componente principal de la bentonita y es uno de los filosilicatos más utilizados para la producción de películas biodegradables (Kampeerappun, Aht-ong, Pentrakoon y Srikulkit, 2007, p. 155).

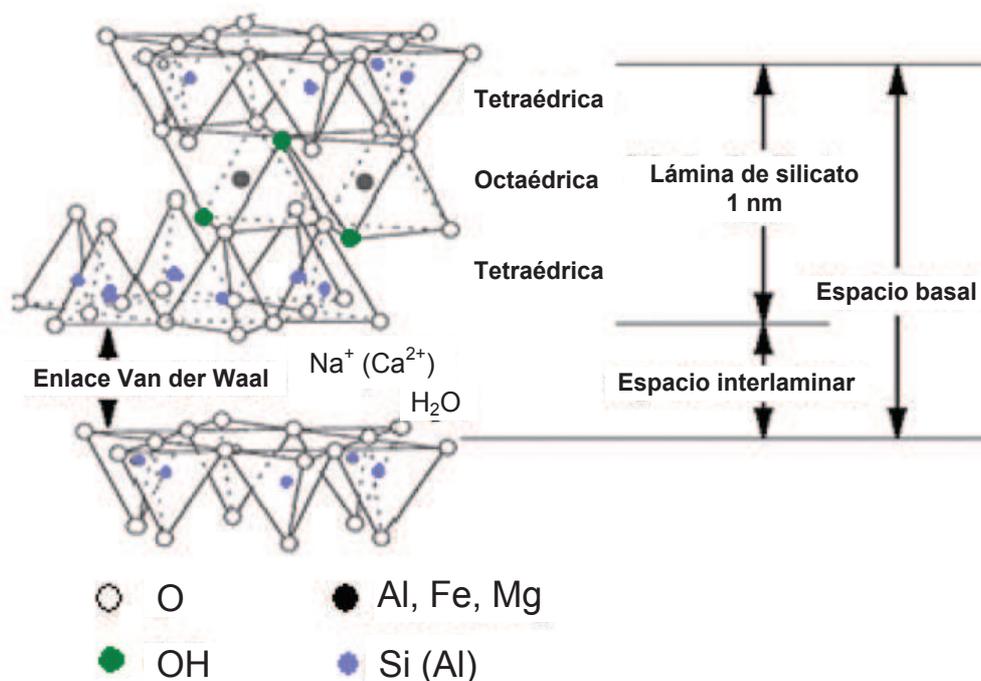


Figura 1.9. Estructura de la montmorillonita
(Sinha Ray y Okamo, 2003, p. 1 542)

El espacio basal de la arcilla (suma del espesor de la capa y de la distancia interlaminar) puede variar desde aproximadamente 0,96 nm, cuando las capas de arcilla están unidas en su estado natural, hasta 2 a 5 nm cuando existe moléculas de gran tamaño que se expanden en la región interlaminar. El espacio basal inicial depende de la naturaleza de la arcilla y del grado de hidratación de los cationes presentes en la región interlaminar (Aylmore, 1977, p. 148).

Existen diferentes tipos de montmorillonita tales como las sódicas o las cálcicas, que se diferencian por el catión presente en la galería interlaminar. Las sódicas son las que se utilizan en la preparación de películas biodegradables, debido a su capacidad de hincharse, es decir la posibilidad de incorporar agua entre las láminas de la arcilla. Esto se da, debido a que el sodio es un ion con una sola carga positiva que permite el ingreso del agua entre las láminas, mientras que el ion calcio posee dos cargas positivas con lo que forma puentes entre las láminas impidiendo así el ingreso del agua, por lo cual, este tipo de arcilla no se hincha (Aylmore, 1977, p. 148; Nam, Ebina y Mizukami, 2009, p. 158).

La montmorillonita es un material inorgánico, hidrofílico, inmiscible con materia orgánica, incluyendo los polímeros, de tal forma que es necesario modificarla superficialmente para hacerla más compatible con el polímero y que se pueda incorporar. La modificación se realiza mediante el reemplazo de los iones sodio por varios cationes orgánicos (Kampeerappun, Srikulkit y Pentrakoon, 2004, p. 185).

1.2.2 PELÍCULAS COMPUESTAS POR POLÍMEROS Y ARCILLAS

Las películas compuestas por polímeros y arcillas se caracterizan por la dispersión homogénea de partículas, generalmente inorgánicas, dentro de una matriz polimérica (Martínez y Salavagione, 2011, p. 51).

Este tipo de materiales surgieron a finales de los ochenta cuando investigadores de la empresa Toyota descubrieron que la adición de arcilla incrementaba

significativamente las propiedades mecánicas y la resistencia térmica del nylon. Las piezas fabricadas con esa base soportaban una temperatura de 120 °C antes de flexionarse, mucho mayor que la temperatura (70 °C) que soportan antes de añadir las partículas (Weiss, Takhistov y McClements, 2006, p. 113). Desde esa época las películas compuestas por polímeros-silicato laminar han recibido un gran interés tanto en sector industrial como en el académico.

Están formados por dos componentes: la matriz (biopolímero), cuya función es apoyar y proteger los materiales de relleno y transmitir y distribuir la carga aplicada a ellos, y los rellenos ya mencionados (arcillas) que son los componentes más fuertes y rígidos que refuerzan la matriz (Le Corre et al., 2010, p. 1 140).

Las principales ventajas que estas películas compuestas presentan en comparación con los materiales convencionales son: más ligeros en peso, una mayor rigidez, mayor resistencia a la tracción, mayor estabilidad térmica, disminución de la permeabilidad a los gases, entre otras propiedades, aun cuando las concentraciones de las partículas son pequeñas, entre 3-5 % en peso (Giannelis, 1998, p. 675).

Las propiedades de estos materiales dependen fundamentalmente de su capacidad de dispersarse dentro de las matrices poliméricas (Mathew y Dufresne, 2002, p. 610).

Dependiendo de la fuerza de interacción entre el polímero y el silicato laminar (modificado o no), y también del método empleado para la preparación de estas películas, se puede distinguir tres tipos estructuras de materiales compuestos por polímeros/silicato laminar, que se describen a continuación:

Compuestos intercalados: son aquellos donde la matriz polimérica se inserta en el espacio de las galerías entre las láminas de silicatos como se observa en la Figura 1.10, dando como resultado una estructura de forma cristalina regular, independientemente de la proporción de polímero incluido (Sinha Ray y Okamoto, 2003, p. 1 543).

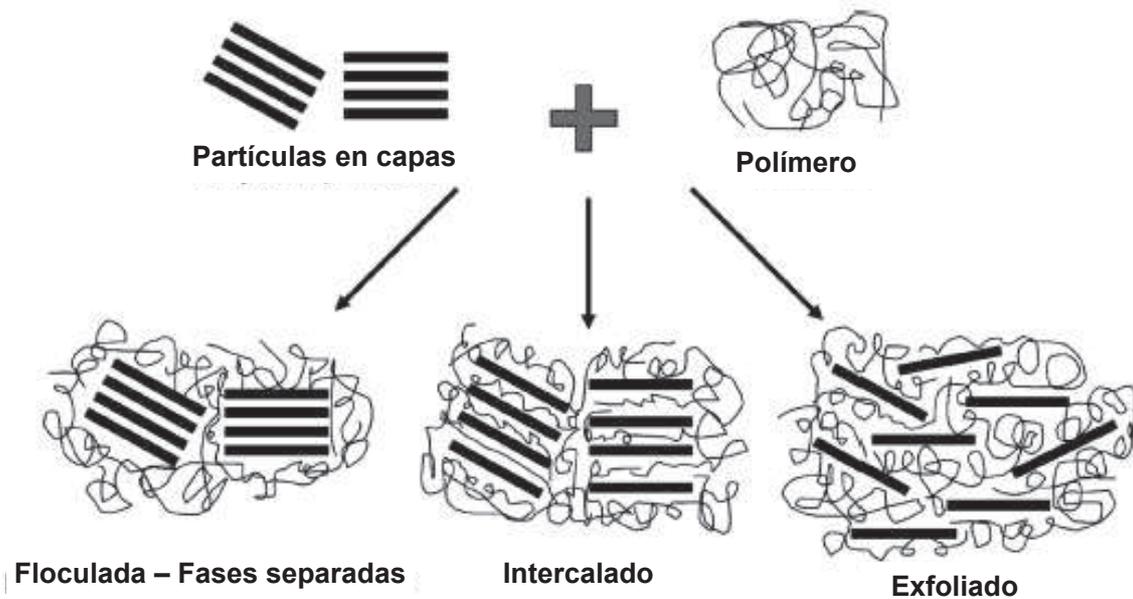


Figura 1.10. Posible dispersión de las partículas en capas en una matriz polimérica
(Le Corre et al., 2010, p. 1 140)

Compuestos floculados: estos presentan la misma estrategia de formación que los materiales intercalados. Sin embargo, algunas veces las láminas de silicato floculan debido a la interacción entre los compuestos hidroxilados. Esto se da cuando la arcilla y el polímero son incompatibles. En estos casos se produce una dispersión incompleta y no uniforme de la arcilla, y por lo tanto, habrá regiones puras de polímero sin cargar como se aprecia en la Figura 1.10, las cuales afectarán a las propiedades finales (Sinha Ray y Okamoto, 2003, p. 1 543).

Compuestos exfoliados: las láminas de silicato se encuentran uniformemente dispersas en la matriz polimérica como se indica en la Figura 1.10. Cada lámina está separada por una distancia media dentro de la matriz, esta distancia depende de la proporción de arcilla en la mezcla. Este tipo de materiales es posible cuando las cadenas poliméricas pueden insertarse en la galería interlaminar de la arcilla gracias a las interacciones favorables que se producen entre los grupos polares de la arcilla y del polímero, consiguiendo separar las láminas de arcilla (Sinha Ray y Okamoto, 2003, p. 1 543; Ray, Young, Eastal y Dong, 2006, p. 2).

Sin embargo, un compuesto ideal que se debería conseguir es de estructura

completamente exfoliada, para obtener mejores propiedades mecánicas y de barrera (Sinha Ray y Okamoto, 2003, p. 1 543).

1.2.2.1 Métodos de elaboración de películas compuestas por polímeros y arcillas

Existe diferentes métodos para la preparación de estas películas entre ellos tenemos intercalación con polimerización in-situ, intercalación del polímero en solución e intercalación en fundido o físico.

- **Intercalación con polimerización in-situ**

En este método, el filosilicato se mezcla con el monómero líquido o con la solución de monómero, de modo que penetre en el espacio interlaminar, para posteriormente llevar a cabo una polimerización. La polimerización puede ser iniciada mediante la adición de un agente de curado o catalítico o un tratamiento térmico, aumentando la temperatura. Durante la fase de mezclado, los monómeros polares se difunden entre las láminas de silicato, atraídos por la alta polaridad de las superficies de los silicatos intercalados. Cuando se inicia la polimerización, el monómero intercalado comienza a reaccionar con el agente de curado, el cual se difunde entre las láminas de silicato, aumentando la distancia entre ellas. Se puede obtener materiales compuestos intercalados o exfoliados después de la polimerización; sin embargo, se obtiene más exfoliados, ya que se puede seleccionar los reactivos y la ruta de reacción que sea más apropiada para aumentar la interacción entre el polímero y las láminas de silicato, lo que facilita la exfoliación (Ray et al., 2006, p. 3).

- **Intercalación del polímero en solución**

Este método se basa en un sistema de solvente en el que el polímero es soluble, y que también es absorbido por las láminas de silicato provocando una expansión

de la matriz. Primero, la arcilla se suspende en un solvente adecuado como agua, cloroformo o tolueno, de modo que permite el hinchamiento de las láminas. Posteriormente el polímero es disuelto en un solvente similar y añadido a la suspensión anterior, de manera que las cadenas poliméricas se intercalan en el espacio que existe entre las láminas de la arcilla (galería), expandida por el solvente, desplazando las moléculas del solvente fuera de la galería. Después se elimina el solvente por evaporación, obteniendo la película compuesta como se muestra en la Figura 1.11 (Sinha Ray y Okamoto, 2003, p. 1 548).

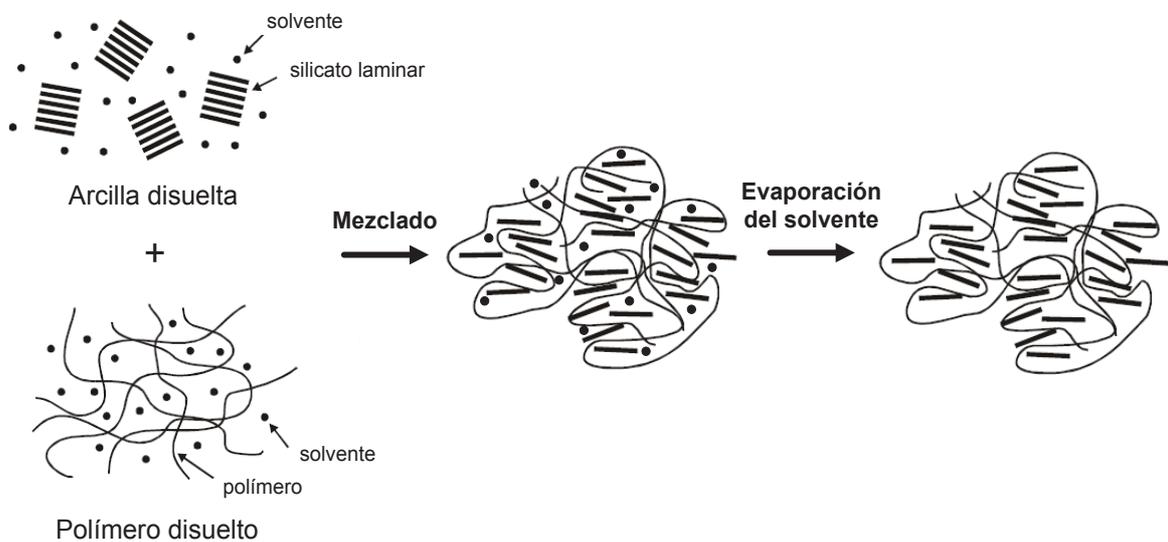


Figura 1.11. Esquema de preparación de películas compuestas por intercalación del polímero en solución
(Le Corre et al., 2010, p. 1 141)

- **Intercalación en fundido**

En este método se mezcla la arcilla con el polímero en estado fundido. Si las láminas de arcilla son suficientemente compatibles con el polímero, las cadenas poliméricas pueden insertarse en la región interlaminar y formar un material exfoliado o intercalado (Ray et al., 2006, p. 4).

Este método presenta dos ventajas principales: no necesitan de disolvente, y por tanto es menos perjudicial para el medio ambiente, y es de gran interés para la

industria porque se puede utilizar tecnologías convencionales como extrusión, tecnología barata y rápida (Sinha Ray y Okamoto, 2003, p. 1 549).

1.2.2.2 Técnicas utilizadas para la caracterización de películas compuestas por polímeros y arcillas

Dentro de las técnicas más utilizadas para la caracterización de estos materiales están: microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), las cuales permiten ver de forma directa la morfología de la película formada, y difracción de rayos X que sirve para identificar el cambio cristalino del polímero por efecto del componente inorgánico, así como la distancia entre las láminas de silicato en una morfología de intercalación de la arcilla en compuestos polímero/arcilla. También se utilizan otros métodos de caracterización como ensayos de tracción, elongación y de barrera (Giannelis, Krishnamoorti y Manaias, 1999, p. 113).

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido es una de las principales herramientas disponibles para el estudio y análisis de la estructura de los materiales, tales como la homogeneidad o la presencia de fracturas en la superficie, las mismas que pueden afectar significativamente las propiedades mecánicas de un material (Zhou, Apkarian, Lin Wang y Joy, 2006, p.1).

En las películas compuestas de polímero/arcilla la microscopía electrónica de barrido permitirá el análisis de la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, detectándose la presencia o no de agregados de pequeño tamaño.

Hakim e Ismail (2009) estudiaron el tipo de fractura del material compuesto de caucho natural/arcilla modificada por SEM a diferentes concentraciones 0 - 10 % (p/p de caucho). El análisis de las imágenes resultantes mostró que con 0 % (p/p

de caucho), la superficie fracturada es relativamente lisa en comparación con las otras concentraciones como se aprecia en la Figura 1.12a. Con 8 % (p/p de caucho) la superficie es más irregular y con pocos agregados de arcilla debido a la buena interacción entre las fases esto se puede observar en la Figura 1.12b, y con 10 % (p/p de caucho) la superficie fracturada es más irregular en comparación con las otras y con agregados de arcilla no dispersos como se indica en la Figura 1.12c, posiblemente debido a la alta concentración de carga en la matriz. Con el aumento de la concentración de la arcilla, el desplazamiento de la arcilla en la matriz se hace más evidente (p. 1 428).

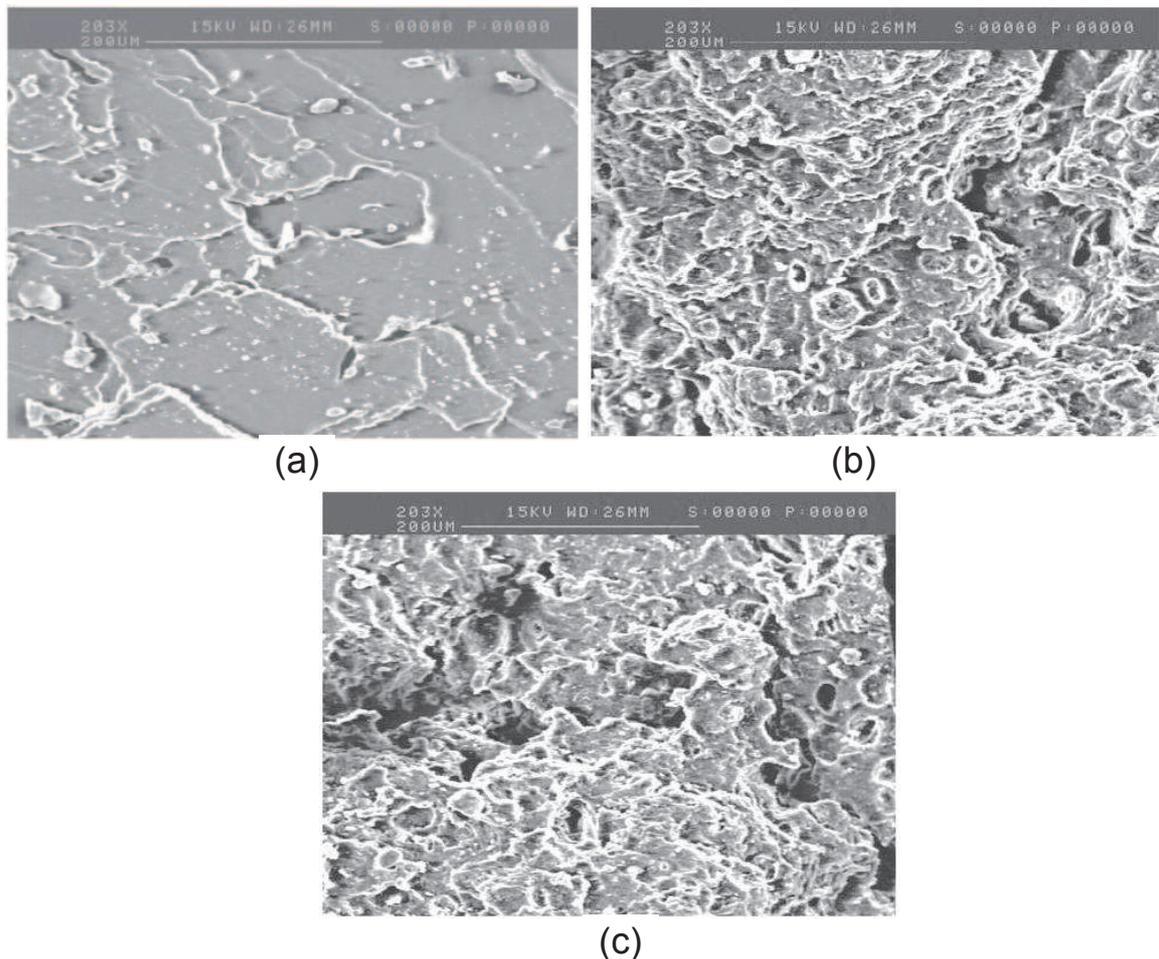


Figura 1.12. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las siguientes muestras: (a) película de caucho natural (CN), (b) materiales compuestos CN/8 % (p/p de caucho) de arcilla y (c) CN/10 % (p/p de caucho) de arcilla. (Hakim e Ismail, 2009, p. 1 428)

1.2.2.3 Antecedentes de películas compuestas de biopolímeros y arcillas

A partir del 2000 varios estudios se han centrado en la preparación de películas compuestas por polímeros biodegradables y arcilla mineral, especialmente la montmorillonita (MMT) (Sinha Ray y Okamoto, 2003, p. 1 541).

Tang, Alavi y Herald (2008) utilizaron diferentes almidones (de maíz, trigo y papa) para preparación de películas compuestas, mediante el método de extrusión en estado fundido, y estudiaron sus propiedades finales. Como resultado obtuvieron que la adición de MMT en una concentración de 9 % (p/p) en la formulación mejora significativamente la resistencia a la tracción (aumentando en un 51-66 % dependiendo de la fuente de almidón), y una menor permeabilidad al vapor de agua (disminuyendo en un 52-54 %). Las propiedades mecánicas y de barrera de las películas no varían significativamente con las diferentes fuentes de almidón; sin embargo, la película de almidón de maíz presenta mejores propiedades (pp. 437, 438).

Kumar, Sandeep, Alavi, Truong y Gorga (2010a) investigaron el efecto de diferentes tipos (Cloisite 20A y 30B) y concentraciones de MMT modificada sobre la estructura y propiedades de las películas de proteína aislada de soya y MMT, preparadas mediante extrusión en estado fundido. Los autores observaron que la adición de MMT modificada mejora las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción y porcentaje de elongación) y de barrera al agua, en comparación con las películas de proteína aislada de soya y las películas compuestas de MMT sin modificar. Sin embargo, los valores de permeabilidad al vapor de agua de estas películas son más altos en comparación con los plásticos, lo cual limita la aplicación de estas películas para envasado de alimentos de alta humedad, tales como frutas y verduras frescas (pp. N52, N53, N55).

Villamán (2010) utilizó harina de amaranto y estudió las propiedades finales de las películas compuestas resultantes, elaboradas mediante el método de intercalación de polímero en solución. Como resultado observó que la adición de MMT en una concentración del 9,4 % (p/p de harina de amaranto) en la

formulación mejora las propiedades mecánicas, como la tensión, que aumentó de 1,20 MPa a 1,61 MPa. También observó que disminuye significativamente los valores de permeabilidad al vapor de agua en un 96 %, al igual que la solubilidad que disminuyó de 48,2 % a 44,98% en comparación con el blanco (MMT = 0 %) (pp. 36, 54-56).

Abarca (2012) evaluó el efecto de la incorporación de arcilla (MMT) sobre la permeabilidad al vapor de agua y propiedades mecánicas en películas de quitosano y quitosano-proteínas de quínoa. Concluyendo que la adición de arcilla en las películas de quitosano, no es adecuada para disminuir su permeabilidad al vapor de agua, ya que no presentó cambios significativos, sin embargo aumenta su rigidez y resistencia (pp. 28, 29).

2 PARTE EXPERIMENTAL

En la Figura 2.1 se observa la metodología empleada en la presente investigación. Incluye la descripción de la materia prima; la caracterización de la harina de quinua y del almidón de yuca mediante el análisis químico proximal; el método empleado para la modificación química del almidón de yuca y su caracterización física por medio del análisis de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X; la elaboración de las películas y las técnicas utilizadas para la evaluación de la humedad, solubilidad, permeabilidad al vapor de agua, color, propiedades mecánicas y análisis microscópico; así como también el estudio de la estabilidad de la película seleccionada y su microestructura.

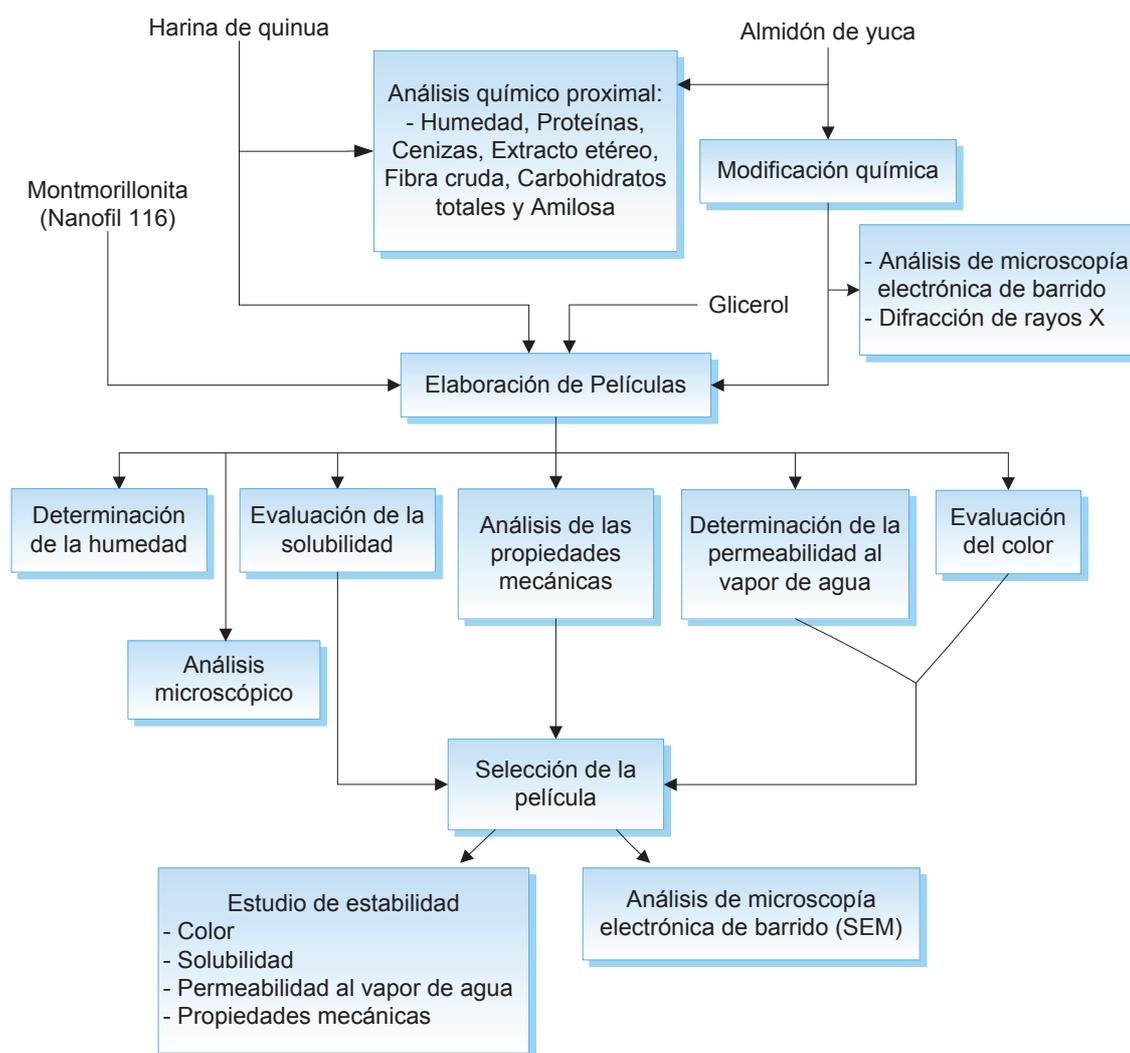


Figura 2.1. Procedimientos experimentales realizados

2.1 MATERIALES

Como materia prima se usó la quinua (*Chenopodium quinoa*, Willd) de la variedad INIAP-Tunkahuan, cultivada en la provincia de Carchi. La harina se obtuvo de la molienda de la quinua previamente desaponificada y secada ($T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t=5\text{ h}$), en un molino de disco, marca Alpine, modelo 160 UPZ, a temperatura ambiente ($T=20,3 \pm 1,4\text{ }^{\circ}\text{C}$) y $45,1 \pm 2,7\%$ de humedad relativa. Su tamaño medio de partícula es $212\text{ }\mu\text{m}$.

El almidón de yuca que se utilizó para la modificación química fue adquirido de Corn Products Andina, Colombia. Las especificaciones técnicas del almidón se muestran en el Anexo I.

La montmorillonita que se empleó fue la Nanofil 116, disponible comercialmente en forma de polvo, con un tamaño medio de partícula de $12\text{ }\mu\text{m}$. Se obtuvo de Southern Clay Products, Inc., U.S.A y sus especificaciones técnicas se indican en el Anexo II.

El plastificante que se utilizó fue el glicerol, reactivo de grado analítico con 87% p/p de pureza, obtenido de la Merck.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA HARINA DE QUINUA Y DEL ALMIDÓN DE YUCA

Se realizó una caracterización de la composición de la harina de quinua y almidón de yuca. Se cuantificaron los siguientes analitos: proteína, fibra cruda, humedad, cenizas, extracto etéreo, carbohidratos totales y amilosa, con los siguientes métodos:

Proteína: se obtuvo por el método AOAC 2001.11, (4.2.11) (2005, Cap. 4, p. 33).

Fibra cruda: se evaluó según el método I.C.C. ESTÁNDAR (2001, pp. 1-6).

Humedad: se determinó según el método descrito en AOAC 925.10, (32.1.03) (2005, Cap. 32, p. 1).

Cenizas: se determinaron según el método explicado en AOAC 923.03, (32.1.05) (2005, Cap. 32, p. 2).

Extracto etéreo: se cuantificó empleando el método AOAC 920.85, (32.1.13) (2005, Cap. 32, p. 5).

Carbohidratos totales: se determinó por diferencia a partir de la composición proximal y se calculó mediante la siguiente ecuación (FAO, 2003, p. 12).

$$\% \text{ Carbohidratos} = 100 - \% (\text{Humedad} + \text{Extracto Etéreo} + \text{Proteína} + \text{Cenizas}) \quad [2.1]$$

Amilosa: se cuantificó utilizando el método de calorimetría diferencial de barrido descrito por Mestres, Matencio, Pons, Yadij y Flliedel (1996, pp. 2-6).

Estos análisis se realizaron en el Departamento de Ciencias de Alimentos y Biotecnología de la Escuela Politécnica Nacional.

2.3 MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN DE YUCA

La modificación química del almidón se realizó de acuerdo a la metodología descrita por Angellier et al., (2004), mediante la hidrólisis ácida de almidón de yuca. Se pesaron 36,73 g de almidón de yuca y se mezclaron con 250 mL de ácido sulfúrico de 3,16 M en un erlenmeyer de 500 mL, luego se colocó en un baño termostático Precision Scientific, a 40 °C y 100 rpm, durante 5 días. La suspensión resultante se lavó por centrifugaciones sucesivas con agua destilada hasta alcanzar la neutralidad, se usó una centrifuga Thermo Scientific, modelo IEC CL31R Multispeed. Finalmente el precipitado se homogenizó por 3 min en un agitador de ultrasonido Branson, modelo 3210 y se almacenó a 4 °C en presencia de cloroformo (pp. 1 549-1 551).

Una vez obtenido el almidón modificado se realizó una caracterización física, para determinar sus características morfológicas, su estructura cristalina y evaluar el efecto que tuvo la hidrólisis ácida sobre las mismas.

2.3.1 CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDÓN MODIFICADO

Al almidón modificado de yuca se realizó un análisis de microscopía electrónica de barrido y de difracción de rayos X, para determinar sus características morfológicas y estructura cristalina, respectivamente.

2.3.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca TESCAN, modelo VEGA \ LMU, con un voltaje de aceleración de 15 kV, del Departamento de Metalurgia Extractiva de la Escuela Politécnica Nacional. Para la obtención de las respectivas micrografías, las muestras de almidón modificado de yuca se colocaron sobre un portaobjetos de aluminio junto a una doble capa de adhesión de carbono y se ubicaron en el equipo para su observación.

2.3.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

La medición de DRX se llevó a cabo en un difractómetro marca Bruker D8 Advance. La muestra se pulverizó y se colocó en los portaobjetos para obtener el difractograma, las corridas se hicieron desde $2\theta = 3$ hasta $2\theta = 70^\circ$. Este análisis se realizó en el Departamento de Metalurgia Extractiva de la Escuela Politécnica Nacional.

2.4 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DE HARINA DE QUINUA, ALMIDÓN MODIFICADO DE YUCA Y MONTMORILLONITA

2.4.1 PRUEBAS PRELIMINARES

2.4.1.1 Velocidad y tiempo de agitación de la solución una vez adicionado el almidón modificado de yuca

Estas pruebas preliminares se hicieron con el fin de obtener una solución libre de espuma, películas lisas, manejables y no quebradizas. Para lo cual, se realizó cuatro ensayos con agitación magnética en un agitador magnético IKAMAG REC.G, a una velocidad de 250 y 750 rpm durante 5 y 10 min; y dos pruebas con agitación mecánica intensa en un ultra-turrax IKA, modelo T50, a 7 000 rpm durante 5 y 10 min, se probó esta última velocidad porque es la misma que se utiliza para el proceso de mezcla de la solución de harina de quinua y montmorillonita. Los ensayos se desarrollaron en 856 g de solución.

2.4.1.2 Tiempo de baño de ultrasonido de la solución final

Se aplicó diferentes tiempos (5, 15 y 30 min) de baño de ultrasonido a todas las formulaciones que contiene almidón modificado de yuca. Esto con el fin de eliminar las burbujas de aire de la solución final y para tener una mejor dispersión de la arcilla y del almidón modificado en la matriz.

2.4.2 PROCESO DE ELABORACIÓN DE PELÍCULAS

Para la elaboración de las películas se utilizó como matriz polimérica la harina de quinua, como plastificante el glicerol y como material de refuerzo la montmorillonita (MMT) y el almidón modificado de yuca (AMY). Se elaboró tanto películas de harina quinua como de harina de quinua, almidón modificado de yuca y montmorillonita.

2.4.2.1 Elaboración de películas de harina de quinua

Las películas de harina de quinua y glicerol fueron empleadas como muestras de referencia o blanco para el análisis y comparación de los materiales reforzados con montmorillonita y almidón modificado, se obtuvieron mediante el método de vaciado con evaporación de solvente, descrito por Villamán (2010, p. 22), con algunas modificaciones como se observa en la Figura 2.2.

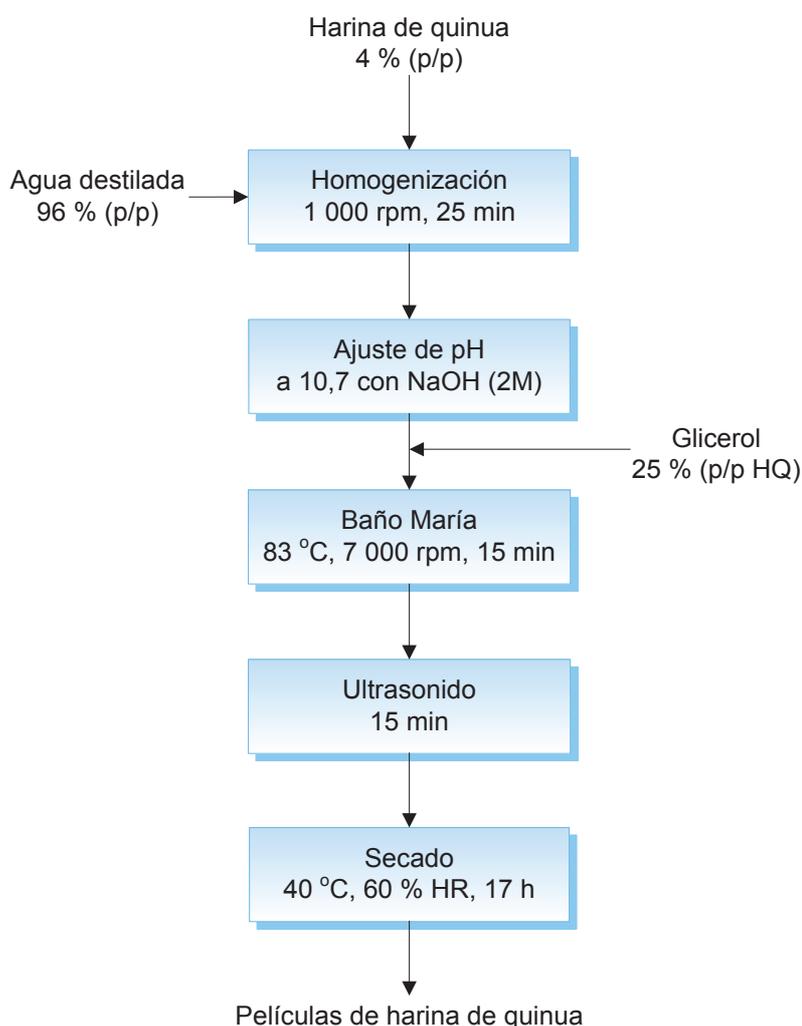


Figura 2.2. Proceso de elaboración de películas de harina de quinua empleado en la experimentación

El proceso se basó en lo siguiente: se preparó 800 g de una solución que contienen 4 % (p/p) de harina de quinua, se homogenizó a 1 000 rpm durante 25 min en un agitador magnético IKAMAG REC.G. Se ajustó el pH de la solución a 10,7 con hidróxido de sodio 2 M, para lograr solubilizar la proteína de la harina.

Posteriormente, se agregó el glicerol a una concentración fija de 25 % (p/p de harina de quinua) y se calentó la solución a baño maría, en un baño termostático GLF, hasta alcanzar una temperatura de 83 °C, se mantuvo constante esta temperatura por 15 min y con agitación (7 000 rpm).

Finalmente, la solución fue sometida a ultrasonido, en un baño de ultrasonido Branson, modelo 3210, durante 15 min, con el fin de eliminar las burbujas.

Una vez obtenida la solución final, se depositó sobre las placas acrílicas de 10 cm x 20 cm, las cuales se colocaron en una estufa Sematec, a una temperatura de 40 °C y una humedad relativa de 60 %, por 17 horas. Las películas formadas se desmoldaron una vez que alcanzaron la temperatura ambiente ($21,1 \pm 0,9$ °C).

2.4.2.2 Elaboración de películas de harina de quinua, almidón modificado de yuca y montmorillonita

Las películas fueron elaboradas mediante el método de vaciado con evaporación de solvente, utilizando el método propuesto por Villamán (2010, p. 22) y la metodología descrita por García, Ribba, Dufresne, Aranguren y Goyanes (2009b, p. 170) con algunas modificaciones, como se aprecia en la Figura 2.3.

El proceso consistió en lo siguiente: se preparó una solución de montmorillonita del 1 % (p/v) y se agitó durante 16 h a 1 000 rpm, para permitir la hidratación de la montmorillonita. Luego, el glicerol se añadió a la solución de montmorillonita a una concentración fija de 25 % (p/p de harina de quinua) y se agitó a 6 000 rpm durante 15 min en un ultra-turrax IKA, modelo T50 (primera solución).

Después, se preparó 800 g de una solución que contiene 4 % (p/p) de harina de quinua, se homogenizó durante 25 min a 1 000 rpm y se ajustó el pH de la solución a 10,7 con hidróxido de sodio 2 M (segunda solución).

Se mezcló la primera con la segunda solución, se calentó a baño maría, en un

baño termostático GLF, hasta alcanzar una temperatura de 83 °C, se mantuvo constante esta temperatura por 15 min y con agitación (7 000 rpm), luego la solución fue colocada en un baño de ultrasonido durante 15 min.

Posteriormente, se agregó la suspensión de almidón modificado de yuca en la solución y se homogenizó durante 10 min a 750 rpm en un agitador magnético IKAMAG REC.G. Finalmente, se sometió nuevamente a ultrasonido durante otros 30 min, con el fin de eliminar burbujas y tener una mejor dispersión de la arcilla y del almidón modificado en la matriz.

La solución final, se depositó sobre las placas acrílicas y se colocaron en una estufa a una temperatura de 40 °C y una humedad relativa de 60 %, por 17 horas. Las películas formadas se desmoldaron una vez que alcanzaron la temperatura ambiente ($21,1 \pm 0,9$ °C).

El proceso de elaboración de películas de harina de quinua, almidón modificado de yuca y montmorillonita se muestra en el Anexo III.

2.4.2.3 Acondicionamiento de las películas

Previo a los análisis, las películas fueron almacenadas por 2 días, en un desecador a 20 °C, el cual contenía una solución saturada de bromuro de sodio creando una humedad relativa de 58 % (Moyers y Baldwin, 1997, p. 12-35).

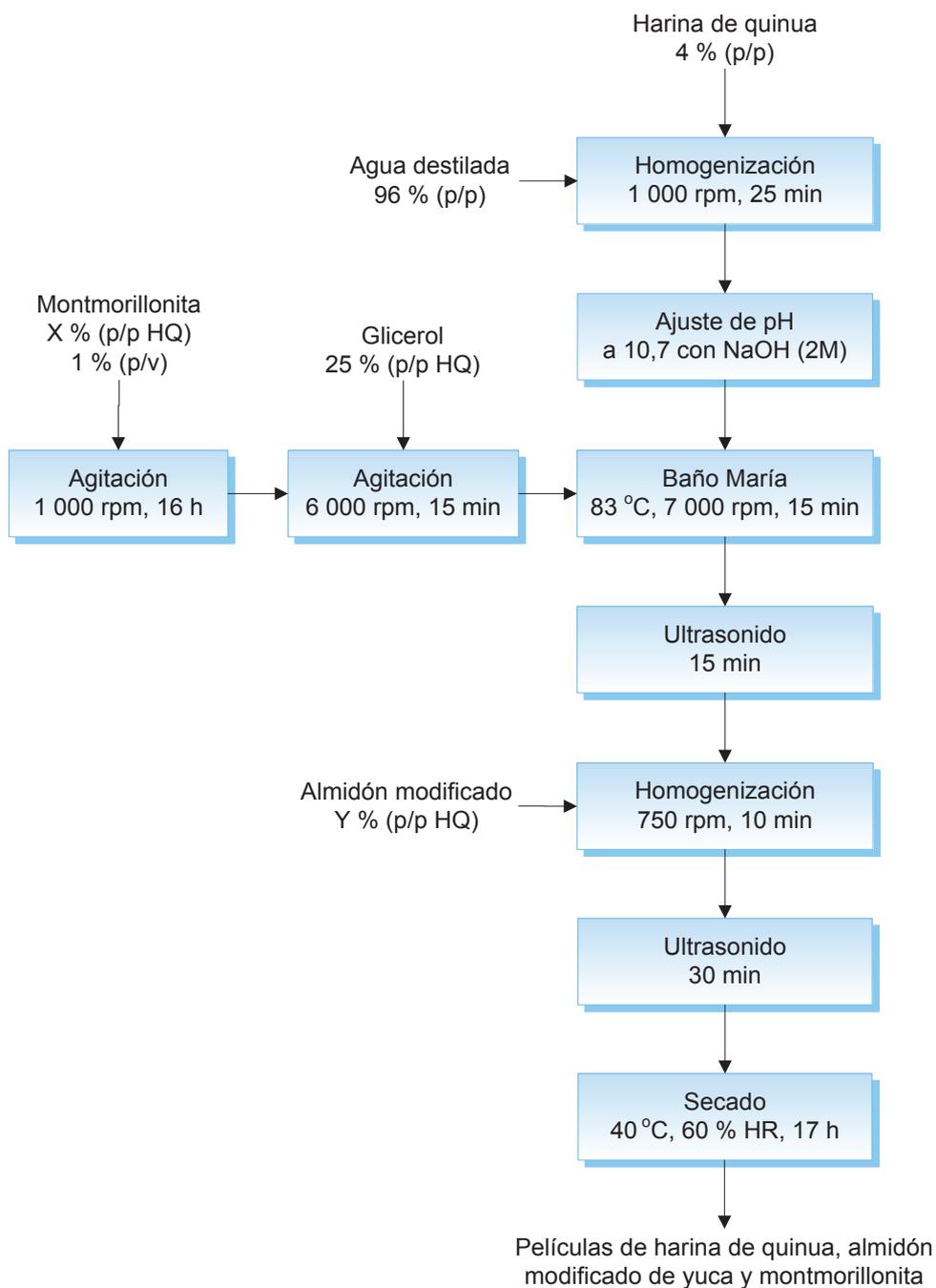


Figura 2.3. Proceso de elaboración de películas de harina de quinua, almidón modificado de yuca y montmorillonita

2.4.3 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para evaluar las propiedades de las películas (solubilidad en agua, permeabilidad al vapor de agua, color, resistencia a la tracción y al desgarre y elongación a la

ruptura), se aplicó un diseño experimental completo unifactorial, con 10 formulaciones de una repetición cada una.

Las 10 formulaciones fueron realizadas para tener películas con harina de quinua, harina de quinua y almidón modificado de yuca, harina de quinua y montmorillonita y harina de quinua, almidón modificado de yuca y montmorillonita, las mismas que se detallan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Formulación y nomenclatura de las películas elaboradas

Puntos Experimentales	Nomenclatura	Formulación
1	F1	HQ - G (referencia)
2	F2	HQ - G - AMY (1,5 % p/p HQ) - MMT (1,5 % p/p HQ)
3	F3	HQ - G - AMY (8,5 % p/p HQ) - MMT (1,5 % p/p HQ)
4	F4	HQ - G - AMY (1,5 % p/p HQ) - MMT (8,5 % p/p HQ)
5	F5	HQ - G - AMY (8,5 % p/p HQ) - MMT (8,5 % p/p HQ)
6	F6	HQ - G - AMY (5 % p/p HQ)
7	F7	HQ - G - AMY (5 % p/p HQ) - MMT (10 % p/p HQ)
8	F8	HQ - G - MMT (5 % p/p HQ)
9	F9	HQ - G - AMY (10 % p/p HQ) - MMT (5 % p/p HQ)
10	F10	HQ - G - AMY (5 % p/p HQ) - MMT (5 % p/p HQ)
11	F1	HQ - G (referencia)
12	F2	HQ - G - AMY (1,5 % p/p HQ) - MMT (1,5 % p/p HQ)
13	F3	HQ - G - AMY (8,5 % p/p HQ) - MMT (1,5 % p/p HQ)
14	F4	HQ - G - AMY (1,5 % p/p HQ) - MMT (8,5 % p/p HQ)
15	F5	HQ - G - AMY (8,5 % p/p HQ) - MMT (8,5 % p/p HQ)
16	F6	HQ - G - AMY (5 % p/p HQ)
17	F7	HQ - G - AMY (5 % p/p HQ) - MMT (10 % p/p HQ)
18	F8	HQ - G - MMT (5 % p/p HQ)
19	F9	HQ - G - AMY (10 % p/p HQ) - MMT (5 % p/p HQ)
20	F10	HQ - G - AMY (5 % p/p HQ) - MMT (5 % p/p HQ)

F: formulación; HQ: harina de quina (4 % p/p); G: glicerol (25 % p/p HQ); MMT: montmorillonita; AMY: almidón modificado de yuca

2.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DESARROLLADAS

Se realizó la caracterización física (humedad, solubilidad y color), de barrera (permeabilidad al vapor de agua) y de propiedades mecánicas (ensayos de tracción y desgarre) de las películas.

2.5.1 HUMEDAD DE LAS PELÍCULAS

El contenido de humedad se determinó gravimétricamente, midiendo la pérdida de peso de las películas, después de 24 h de secado a 105 °C (Gontard, Duchez, Cuq y Guilbert, 1994, p. 40).

Se pesó aproximadamente 0,15 g de muestra y se sometió a secado en una estufa Memmert, sin flujo de aire, a 105 °C durante un día. Finalmente se procedió a determinar el peso final de la muestra. Se realizaron seis réplicas y los resultados se expresaron como el porcentaje de humedad contenida en las películas (Gontard et al., 1994, p. 40).

2.5.2 SOLUBILIDAD EN AGUA

La solubilidad en agua se realizó de acuerdo al método propuesto por Gontard et al., (1994, p. 40), determinando el porcentaje de material seco de la película solubilizada en agua después de 24 horas de inmersión del material inicial.

Se cortaron seis discos de 2 cm de diámetro de diferentes películas de la misma formulación, se pesaron y se colocaron en vasos de precipitación con 50 mL de agua destilada, a temperatura ambiente ($20,8 \pm 0,3$ °C), durante un período de 24 h y sin agitación. Después se filtró para recuperar el material no soluble y se secó. El peso seco inicial y final de las muestras se obtuvo después de secar en una estufa a 105 °C durante 24 h. El cálculo de la solubilidad en agua (%) está descrito en el Anexo IV.

2.5.3 PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

La permeabilidad al vapor de agua se determinó utilizando la norma ASTM E96/E96M-10 (2010, pp. 1-12) con algunas modificaciones. Las muestras de película fueron colocadas en las celdas con una abertura circular de 0,00175 m² correspondiente al área expuesta de la película, sujetadas y selladas correctamente como se observa en la Anexo V. Luego se pesaron y se almacenaron a 20 °C en un desecador. Se trabajó con cuatro celdas.

Para mantener un gradiente de 75 % de humedad relativa a través de la película, se colocó sílica gel (HR=0 %) en el interior de la celda y una solución saturada de cloruro de sodio (HR=75 %) en un desecador.

El transporte de vapor de agua se determinó mediante la ganancia de peso de la celda durante un período de 24 h, donde se registraron un mínimo de ocho valores a partir del estado de equilibrio (alrededor de dos horas). Una vez terminado el ensayo se midió los espesores de las películas.

La permeabilidad al vapor de agua se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$WVP = \frac{WVTR \times z}{S \times (HR_2 - HR_1)} \quad [2.2]$$

Donde:

WVP: permeabilidad al vapor de agua (g * h⁻¹ * m⁻¹ * MPa⁻¹)

WVTR: pendiente de la curva (g/h) sobre el área expuesta de la película (g/h*m²)

S: presión de vapor de agua a la temperatura de ensayo (MPa)

T: temperatura de ensayo (20 °C)

*HR*₂: humedad relativa de la cámara con solución saturada de cloruro de sodio (%)

*HR*₁: humedad relativa en el interior de la celda (%)

z: espesor (m)

2.5.4 COLOR

Se determinó de acuerdo al método L^*a^*b color space, con un colorímetro Minolta, modelo CR-200, que se presenta en la Anexo VI. Las películas se colocaron sobre un paño negro y se procedió a tomar las lecturas en seis puntos diferentes de ambos lados de la película. Se realizaron las lecturas en al menos 3 películas de la misma formulación.

Los resultados se expresaron en L^* (luminosidad), a^* y b^* (coordenadas de cromaticidad). El parámetro a^* define el componente rojo - verde; rojo para valores positivos y verde para valores negativos y b^* define el componente amarillo - azul; amarillo para los valores positivos y azul para los valores negativos como se puede observar en el Anexo VI. El color de las películas se expresó como la diferencia de color (ΔE) que fue calculada con la siguiente ecuación (Minolta, 1994, pp. 18, 55):

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2} \quad [2.3]$$

Donde:

ΔE : diferencia total de color

L^* : factor de luminosidad de las películas sobre el paño negro

a^* y b^* : coordenadas de cromaticidad de las películas sobre el paño negro

L : factor de luminosidad del paño negro

a y b : coordenadas de cromaticidad del paño negro

2.5.5 PROPIEDADES MECÁNICAS

Las pruebas mecánicas que se realizaron son: ensayos de tracción, para determinar la resistencia a la tracción (MPa) y elongación a la ruptura (%), y ensayos de desgarre (N/mm).

Las pruebas de resistencia a la tracción de las películas se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D882-10 (2010, pp. 1-10) en un Tensiómetro Lloyd Instruments. Se cortaron cinco muestras rectangulares de 100 mm de largo por 10 mm de ancho de diferentes películas de la misma composición. El espesor de cada probeta rectangular se determinó usando un micrómetro digital Mitutoyo, 0,001 mm. Se tomaron 10 medidas en posiciones diferentes a lo largo de la probeta. Una vez determinado el espesor, se realizaron las pruebas a una velocidad de 10 mm/min, como se observa en la Figura 2.4.

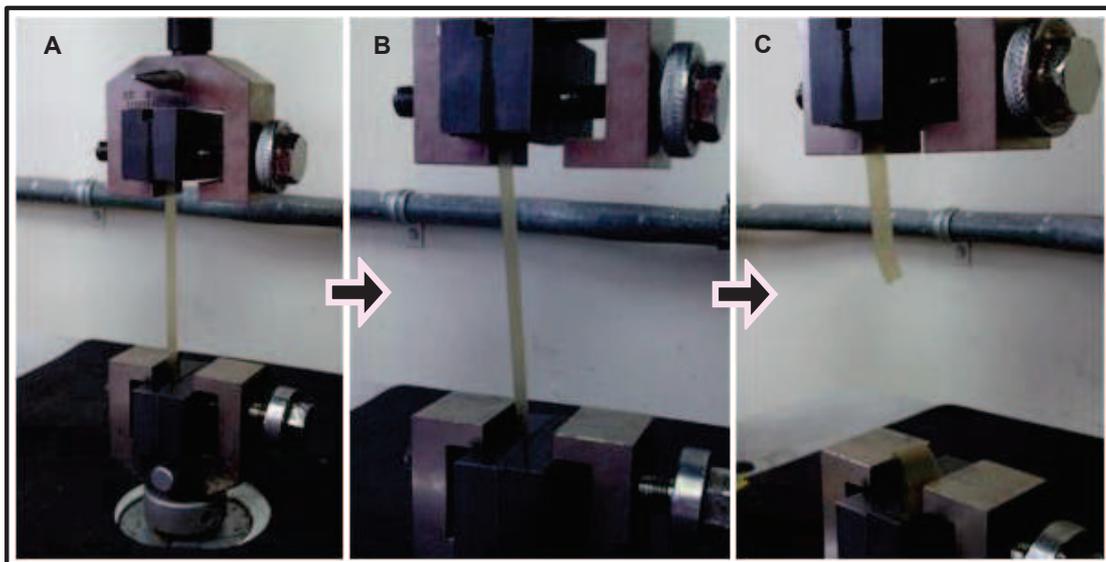


Figura 2.4. Secuencia del análisis (a) al comienzo de la medición, (b) antes de su ruptura y (c) una vez provocada la ruptura

La resistencia al desgarre se determinó según la norma ASTM D1004-09 (2009, pp. 1-4) en el mismo equipo que se utilizó para las pruebas de tracción. Los ensayos se realizaron a una velocidad de 51 mm/min y se evaluaron diez probetas troqueladas de acuerdo con la norma.

Las propiedades mecánicas se midieron luego de haber acondicionado las muestras a una humedad relativa de 58 % con una solución saturada de bromuro de sodio por 48 horas.

Los cálculos de la elongación a la ruptura, la resistencia a la tracción y al desgarre se muestra en el Anexo IV.

Los equipos que se utilizaron en estas pruebas se puede observar en el Anexo VII.

2.5.6 ANÁLISIS MICROSCÓPICO

2.5.6.1 Microscopía

La morfología de la superficie de las películas se analizó mediante microscopía. Las muestras fueron colocadas en porta objetos y observadas en un microscopio óptico digital, modelo GE5, a un aumento de 180 y 540 x.

2.5.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microestructura de las películas se examinó mediante microscopía electrónica de barrido. Las muestras se observaron tanto transversal como superficial. El procedimiento aplicado se describe en la sección 2.3.1.

2.6 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los datos se analizaron mediante el análisis de varianza (ANOVA) y el test Least Significant Difference (LSD) a un nivel de confianza del 95 % ($p < 0.05$), usando el programa STATGRAPHICS PLUS 5.1. Además se realizó un análisis de componentes principales con el programa estadístico SPSS, con la finalidad de facilitar la interpretación de los resultados y obtener la película que posee mejores propiedades mecánicas, de barrera, solubilidad y color.

2.7 ESTABILIDAD DE LA PELÍCULA SELECCIONADA

La película seleccionada se sometió a ensayos de estabilidad para lo cual se

almacenó durante dos meses a $21,1 \pm 0,9$ °C y $41,5 \pm 1,1$ % de humedad relativa. Se tomaron muestras a los 0, 15, 30 y 45 días y se realizaron los siguientes ensayos:

2.7.1 ENSAYO DE SOLUBILIDAD EN AGUA

La solubilidad en agua se determinó de acuerdo al método descrito por Gontard et al., (1994, p. 40), detallada en la sección 2.5.2.

2.7.2 ENSAYO DE PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

La permeabilidad al vapor de agua se obtuvo de acuerdo a la norma ASTM E96/E96M-10 (2010, pp. 1-12), que se menciona en acápite 2.5.3.

2.7.3 ENSAYO DE COLOR

El color se determinó de acuerdo al método L*a*b color space descrito en la sección 2.5.4.

2.7.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

Para la evaluación de las propiedades mecánicas se realizaron ensayos de resistencia a la tracción, al desgarre y elongación a la ruptura, de acuerdo con los métodos mencionados en el apartado 2.5.5.

Los ensayos se realizaron por duplicado. Para las representaciones gráficas se consideraron valores medios y la desviación estándar.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA HARINA DE QUINUA Y DEL ALMIDÓN DE YUCA

Se usaron como materias primas la harina de quinua y el almidón de yuca. Los resultados del análisis proximal realizado en la harina de quinua se detallan en la Tabla 3.1, en la cual se puede determinar como componentes mayoritarios al contenido de carbohidratos, seguido por el de proteína y humedad.

Tabla 3.1. Composición química de la harina de quinua

Analito	Unidades	Resultados
Humedad	%	12,57 ± 0,08
Proteína	%	14,69 ± 0,00
Cenizas	%	2,49 ± 0,00
Extracto Etéreo	%	8,24 ± 0,33
Fibra Cruda	%	1,94 ± 0,03
Carbohidratos	%	62,02 ± 0,25
Amilosa	%	8,54 ± 0,33

Media ± DE (n = 3)

El contenido de humedad de la harina de quinua es de 12,57 % similar al obtenido por Rodríguez-Sandoval, Sandoval y Cortes-Rodríguez (2012), quienes reportaron un valor de 12,47 %. Esta similitud se debe a que se trabajó con las mismas condiciones de secado (T=50 °C y t=5 h) (p. 4).

Con respecto al valor de proteína (14,69 %), cenizas (2,49 %), extracto etéreo (8,24 %) y carbohidratos (62,02 %) concuerdan con Ruales y Nair (1992), quienes reportaron valores de 14,20 %, 2,80 %, 9,70 % y 72,60 %, respectivamente (p. 15).

El contenido de amilosa (8,54 %) es similar al reportado por Jancurová, Minarovicová y Dandár (2009), que es de 11 % (p. 74). Mientras que, el valor de

la fibra cruda (2,10 a 4,90 %) según bibliografía (Jancurová et al., 2009, p. 74) es mayor que el reportado en el presente trabajo (1,94 %). Esta diferencia puede ser causada posiblemente por la variedad de quinua empleada (p. 74).

El conocimiento de la proporción de los componentes, en especial de la proteína, extracto etéreo y amilosa, presentes en la harina de quinua, nos ayuda a entender su comportamiento en las películas elaboradas con este material. Porcentajes de amilosa mayores de 20 % en el almidón puede influir positivamente en las propiedades finales de la película (Mendoza, 2012, p. 58).

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados del análisis proximal del almidón de yuca, como componentes mayoritarios tenemos el contenido de carbohidratos, seguido por la humedad.

Tabla 3.2. Composición química del almidón de yuca

Analito	Unidades	Resultados
Humedad	%	13,73 ± 0,01
Proteína	%	0,41 ± 0,08
Cenizas	%	0,24 ± 0,01
Extracto Etéreo	%	0,17 ± 0,02
Fibra Cruda	%	0,08 ± 0,02
Carbohidratos	%	85,47 ± 0,08
Amilosa	%	19,75 ± 0,44

Media ± DE (n = 3)

El contenido de humedad (13,73 %), cenizas (0,24 %), extracto etéreo (0,17 %) y carbohidratos (85,47 %) del almidón de yuca es similar al obtenido por Novelo-Cen y Betancur-Ancona (2005), quienes reportan valores de 12,72 %, 0,34 %, 0,16 % y 86,37 %, respectivamente (p. 435).

El porcentaje de proteínas (0,05 %) según bibliografía (Novelo-Cen y Betancur-Ancona, 2005, p. 435) es menor que el reportado en el presente trabajo (0,41 %). Esta diferencia podría estar relacionada con la variedad de yuca empleada, el

estado de madurez al momento de cosecharse y el grado de pureza alcanzado durante el proceso.

Respecto al porcentaje de amilosa (19,75 %), se encuentra dentro de los resultados obtenidos por Defloor, Dehing y Delcour (1998), que varían entre 17,90 y 23,60 % (p. 62).

Es importante conocer el contenido de amilosa, ya que influye sobre las propiedades finales del almidón modificado (grado de cristalinidad) (Le Corre, Bras y Dufresne, 2011, pp. 7 140, 7 207).

3.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDÓN MODIFICADO

3.1.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 3.1 se presentan las micrografías de los gránulos de almidón nativo (AN) y modificado (AM) de yuca, tomadas a una magnificación de 2 000 x. En donde se observa, que los gránulos de almidón nativo presentan una estructura granular de forma ovalada y ovalada truncada, característica de los almidones de yuca, con una superficie lisa y sin presencia de poros, lo que indica que es un almidón puro y sin daño aparente. Presentan una distribución de tamaños que varían entre 7 y 17 μm , con un valor medio de $12,54 \pm 3,24 \mu\text{m}$. Según Sriroth, Santisopasri, Petchalanuwat, Kurotjanawong, Piyachomkwan y Oates (1999) la distribución de tamaño de los gránulos de almidón de yuca depende de la fase que esté cursando el cultivo al momento de cosecharse (p. 167).

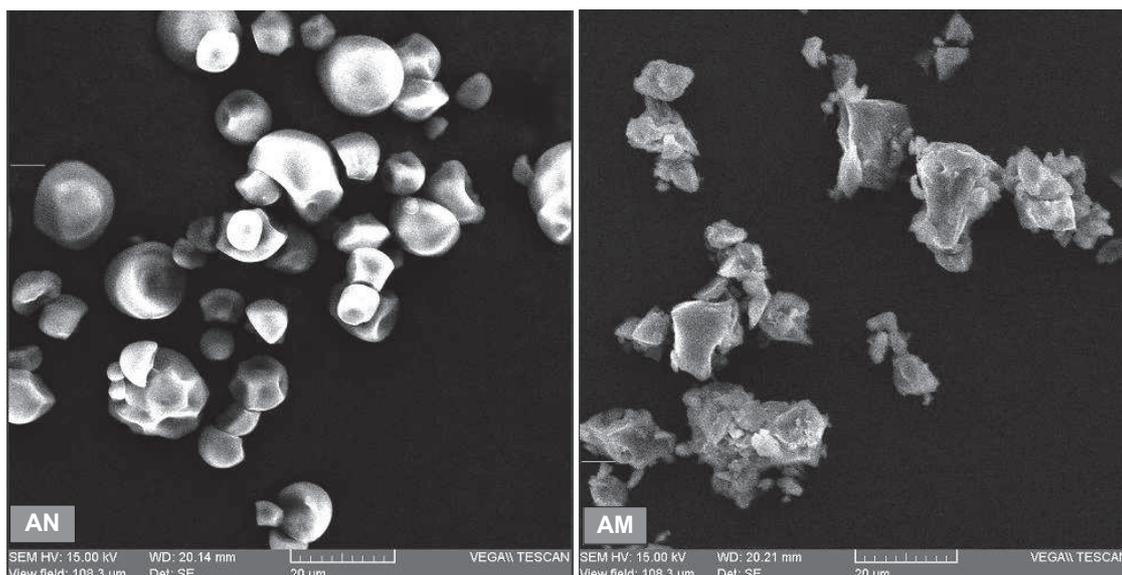


Figura 3.1. Micrografía electrónica de barrido del almidón nativo (AN) y modificado (AM) de yuca a 2 000 x

Las micrografías obtenidas de los almidones modificados, indican que la hidrólisis ácida causó cambios en la forma y apariencia de los gránulos de almidón de yuca. Se observan agregados de gránulos que presentan una forma oblonga irregular, con una distribución de tamaños que varían entre 5 y 18 μm , con un valor medio de $11,68 \pm 4,98 \mu\text{m}$.

3.1.1.2 Difracción de Rayos X del almidón nativo y modificado de yuca

La difracción de rayos X de un material semicristalino, como el almidón, permite obtener información sobre su estructura cristalina. Produce cuatro tipos de patrones de difracción dependiendo del origen botánica como se observa en la Figura 3.2.

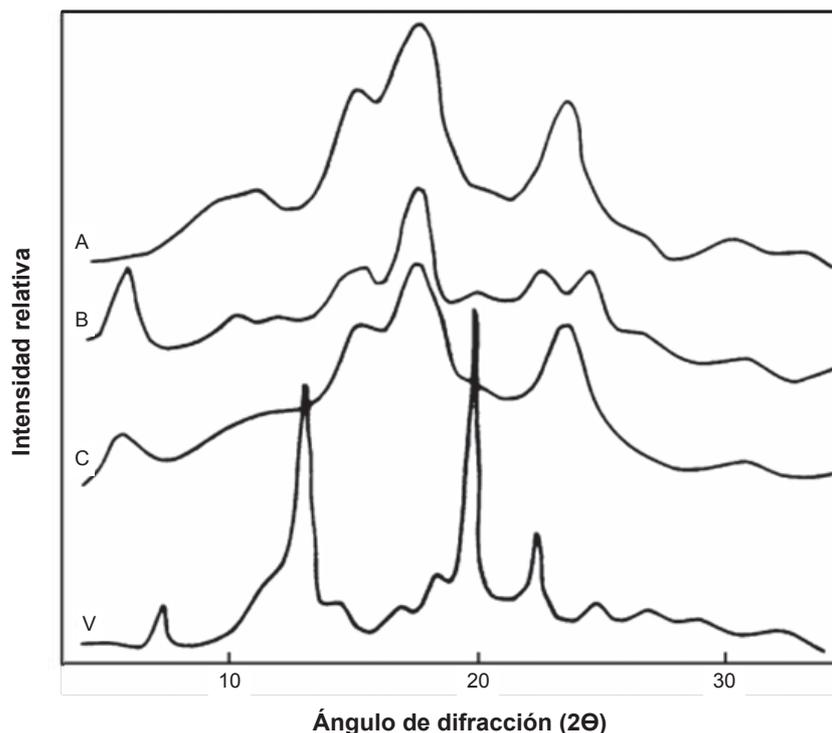


Figura 3.2. Espectros de difracción de rayos X de almidones de diferente origen botánico (A: cereales, B: frutas y tuberculos, C: legumbres y V: complejos de inclusión helicoidal de la amilosa cristalina)
(Zobel, 1998, p. 5)

Se realizó el análisis de difracción de rayos X en las muestras de almidón nativo (AN) y modificado (AM) de yuca, con el fin de determinar su estructura cristalina y evaluar el efecto que tuvo la modificación química sobre la misma. Los patrones de difracción de rayos X del AN y AM se presentan en la Figura 3.3.

El almidón nativo de yuca presenta un patrón de difracción tipo “A” con picos característicos y de mayor intensidad en $2\theta = 15,5, 17, 18$ y 23° , el cual es típico de los almidones provenientes de cereales, esto concuerda con la bibliografía encontrada (Martín y López, 2009, p. 402).

Los almidones modificados no presentan ningún cambio en el patrón de difracción (picos de mayor intensidad en $2\theta = 15, 18$ y 23°). Esto puede deberse a que los cambios producidos por la hidrólisis ácida ocurre principalmente en las regiones amorfas de la amilopectina, permitiendo mantener la organización de las dobles hélices de amilopectina (Le Corre et al., 2011, p. 7 196).

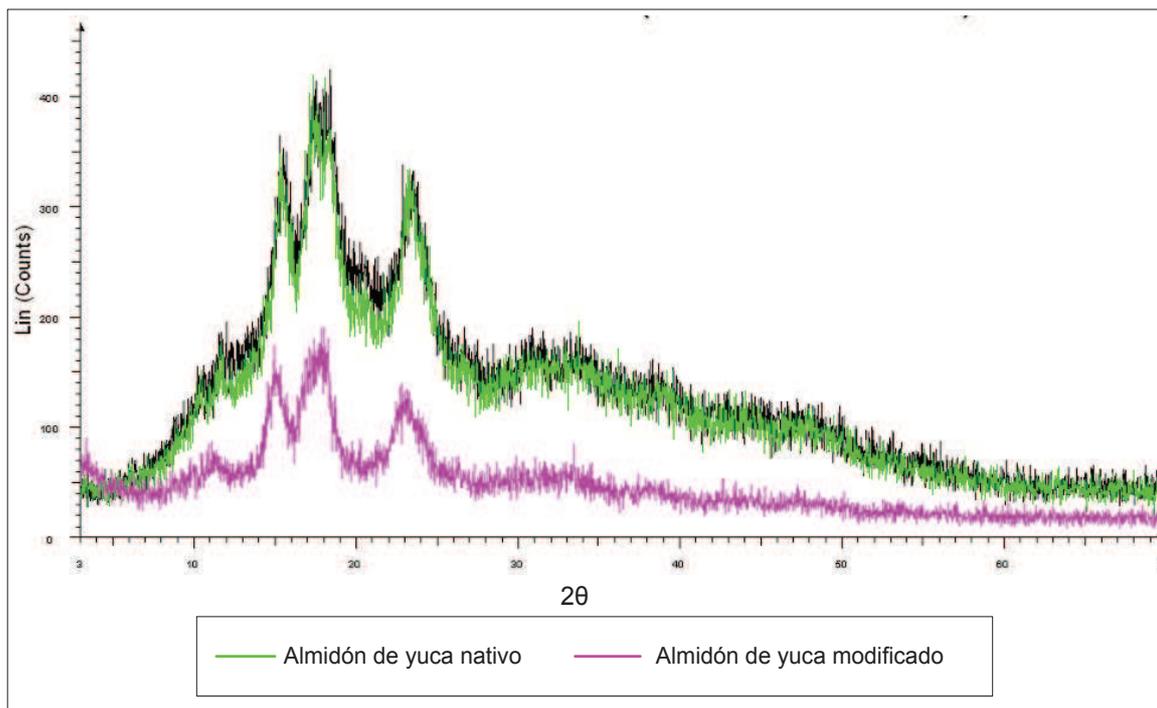


Figura 3.3. Difractograma del almidón nativo (AN) y modificado (AM) de yuca

3.2 FORMACIÓN DE LAS PELÍCULAS

3.2.1 PRUEBAS PRELIMINARES

Previo a la obtención de las películas, se realizaron algunas pruebas preliminares que ayudaron a definir la velocidad y tiempo de agitación, y tiempo de baño de ultrasonido de la solución final del proceso para producir películas homogéneas.

En la Tabla 3.3 se muestran los resultados de las pruebas preliminares con distintas velocidades y tiempos de agitación. Se puede observar que al agitar la solución a 750 rpm y 10 min no se produce espuma y al secarse se obtuvo películas homogéneas, lisas y manejables. Al utilizar la velocidad más alta (7 000 rpm) se creó espuma y una vez secas las películas mostraron superficies irregulares y quebradizas. Sin embargo, a la velocidad más baja (250 rpm) no se desarrolló espuma, pero al secarse las películas presentaron superficies irregulares, no homogéneas y poco manejables.

En base a estas pruebas se logró definir que la velocidad y el tiempo de agitación de la solución una vez adicionado el almidón modificado serían 750 rpm y 10 min, respectivamente.

Tabla 3.3. Resultados de pruebas preliminares para la determinación de la velocidad y tiempo de agitación de la solución final

Velocidad (rpm)	Tiempo (min)	Producción de espuma	Apariencia de la película después del secado
250	5	No	Superficie irregular
250	10	No	Superficie irregular
750	5	No	Superficie irregular
750	10	No	Buena
7 000	5	Si	Quebradiza
7 000	10	Si	Quebradiza

El tiempo de tratamiento en el baño de ultrasonido de la solución final, una vez agregado el almidón modificado, sería 30 min. En este tiempo se logró eliminar las burbujas de aire de la solución, y así obtener películas lisas, homogéneas y manejables. A diferencia de los tiempos 5 y 15 min, en los cuales no se logró eliminar las burbujas y se obtuvo películas quebradizas.

3.2.2 CONTENIDO DE HUMEDAD DE LAS PELÍCULAS

Esta propiedad fue evaluada con el objetivo de tener un control de los valores de humedad de las películas, además porque estos son datos necesarios para los cálculos del porcentaje de solubilidad, que se presenta en la sección 3.3.1.

En la Tabla 3.4 se describen los porcentajes de humedad de las diferentes formulaciones. Se observan humedades entre 14,96 y 19,47 %. Los valores más altos se obtuvieron en la película F7 con 19,47 y 17,62 %. Esto indica que el contenido de humedad del material resultó significativamente ($p < 0,05$) afectado por la presencia de 5 % de AMY y 10 % de MMT, ya que estas concentraciones generan un aumento en la cantidad de agua retenida por la película. Mientras que

el material F8 (15,26 y 14,96 %), presentó un menor valor. Lo que demuestra que la adición de 5 % de MMT disminuye significativamente ($p < 0,05$) el contenido de agua.

Tabla 3.4. Humedad de las películas

Puntos Experimentales	Formulaciones	Humedad* (%)
1	F1(referencia)	17,10 ± 0,614
2	F2	16,90 ± 0,556
3	F3	17,26 ± 0,393
4	F4	17,59 ± 0,434
5	F5	18,01 ± 0,363
6	F6	17,61 ± 0,636
7	F7	19,47 ± 0,385
8	F8	15,26 ± 0,581
9	F9	17,94 ± 0,284
10	F10	17,93 ± 0,429
11	F1 (referencia)	16,26 ± 0,143
12	F2	16,35 ± 0,386
13	F3	16,83 ± 0,413
14	F4	17,56 ± 0,408
15	F5	18,67 ± 0,883
16	F6	16,56 ± 0,051
17	F7	17,62 ± 0,461
18	F8	14,96 ± 0,455
19	F9	17,67 ± 0,506
20	F10	17,24 ± 0,236

* Media ± DE (n = 6)

En la Tabla 3.5 se muestra el análisis de varianza de la humedad de las películas obtenidas con diferentes formulaciones. Se observa que existe diferencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$) entre las medias de humedad obtenidas de una formulación a otra.

Tabla 3.5. Análisis ANOVA para la humedad

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	17,4844	9	1,9427	5,71	0,0059
Dentro de grupos	3,4027	10	0,3403		
Total (Corr.)	20,8871	19			

Entre grupos: Varianza entre formulaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10

Dentro de grupos: Varianza entre formulaciones 1 y réplica 1, 2 y réplica 2, 3 y réplica 3, 4 y réplica 4, 5 y réplica 5, 6 y réplica 6, 7 y réplica 7, 8 y réplica 8, 9 y réplica 9, 10 y réplica 10.

3.3 EVALUACIÓN DE LAS DIFERENTES FORMULACIONES SOBRE LAS PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS

El objetivo de las pruebas experimentales fue el de establecer la existencia de diferencias significativas entre las distintas películas y la de referencia (sin almidón modificado de yuca y sin montmorillonita). Además evaluar la influencia de las formulaciones, con diversas concentraciones de almidón modificado y montmorillonita, sobre la solubilidad, la permeabilidad al vapor de agua, el color, la resistencia a la tracción, al desgarre y la elongación a la ruptura, en la caracterización de las películas. Los resultados de la caracterización de las películas se presentan a continuación.

3.3.1 EVALUACIÓN DE LA SOLUBILIDAD EN AGUA

La solubilidad en agua es una propiedad importante para el uso de las películas en el envasado de alimentos, ya que en algunas aplicaciones se requiere una baja solubilidad durante el almacenamiento, para mantener la integridad del producto y la resistencia a la humedad; y en otras que sean altamente solubles, como en la encapsulación de los alimentos o aditivos o durante la cocción de productos cubiertos con estos materiales. Por lo cual es necesario conocer sus características para posteriormente poder orientar una aplicación.

Los resultados del porcentaje de solubilidad en agua de las películas se presentan

en la Tabla 3.6. Se observan porcentajes entre 21,54 y 25,26 %. Los valores más altos se obtuvieron en la película de referencia F1 con 25,26 y 25,06 %, mientras que la adición de almidón modificado y montmorillonita en las diferentes formulaciones (F2, F3, F4, F5, F6, F7, F8, F9 y F10) tuvo un efecto positivo, disminuyó la solubilidad, obteniendo en la película F2 los valores más bajos (21,54 y 21,61 %).

Tabla 3.6. Porcentaje de solubilidad en agua de las películas

Puntos Experimentales	Formulaciones	Solubilidad* (%)
1	F1(referencia)	25,26 ± 0,362
2	F2	21,54 ± 0,322
3	F3	24,18 ± 0,260
4	F4	23,06 ± 0,200
5	F5	22,38 ± 0,331
6	F6	24,93 ± 0,068
7	F7	21,95 ± 0,536
8	F8	22,92 ± 0,544
9	F9	23,52 ± 0,890
10	F10	22,34 ± 0,642
11	F1 (referencia)	25,06 ± 0,812
12	F2	21,61 ± 0,651
13	F3	24,23 ± 0,316
14	F4	23,36 ± 0,066
15	F5	22,72 ± 0,653
16	F6	24,96 ± 0,038
17	F7	23,21 ± 0,821
18	F8	23,37 ± 0,304
19	F9	23,55 ± 0,184
20	F10	22,61 ± 0,232

* Media ± DE (n = 6)

Los datos de solubilidad en agua indicados en la Tabla 3.6, fueron sometidos a un análisis de varianza por medio del programa estadístico STATGRAPHICS Plus Versión 5.1 con el fin de conocer la influencia de las formulaciones sobre la

solubilidad en agua, así como indicar que formulación presentó una menor solubilidad en comparación con la referencia F1 (sin almidón modificado de yuca y sin montmorillonita).

En la Tabla 3.7 se muestra el análisis de varianza de la solubilidad en agua de las películas obtenidas con diferentes composiciones. Se observa que existe diferencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$) entre las medias de solubilidad en agua obtenido de una formulación a otra para un nivel de confianza del 95 %. Lo que indica que la formulación si influye significativamente en el porcentaje de solubilidad en agua.

Tabla 3.7. Análisis ANOVA para la solubilidad en agua

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	23,5694	9	2,6188	24,73	0,0000
Dentro de grupos	1,0589	10	0,1059		
Total (Corr.)	24,6283	19			

Entre grupos: Varianza entre formulaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10

Dentro de grupos: Varianza entre formulaciones 1 y réplica 1, 2 y réplica 2, 3 y réplica 3, 4 y réplica 4, 5 y réplica 5, 6 y réplica 6, 7 y réplica 7, 8 y réplica 8, 9 y réplica 9, 10 y réplica 10.

En la Figura 3.4 se muestran los valores medios de la solubilidad en agua de cada formulación. Se observa que el porcentaje de solubilidad es estadísticamente igual en la película elaborada con la formulación F1 y F6 puesto que sus intervalos se solapan. Esto muestra que la adición de almidón modificado de yuca, en una concentración de 5 %, en la matriz tiene poco o nulo efecto sobre la solubilidad de las películas de harina de quinua. A pesar de que el almidón modificado sea un material hidrófilo la solubilidad de la película F6 no mostró ningún cambio significativo.

En cuanto a las películas F2, F3, F4, F5, F7, F8, F9 y F10 en comparación con la referencia F1 si presenta diferencias significativas, ya que su intervalo de porcentaje de solubilidad en agua no se superpone con ninguno de los otros intervalos. Sin embargo son estadísticamente iguales entre las películas F3 y F9; F4 y F8; F5, F7 y F10 como se aprecian en la Figura 3.4.

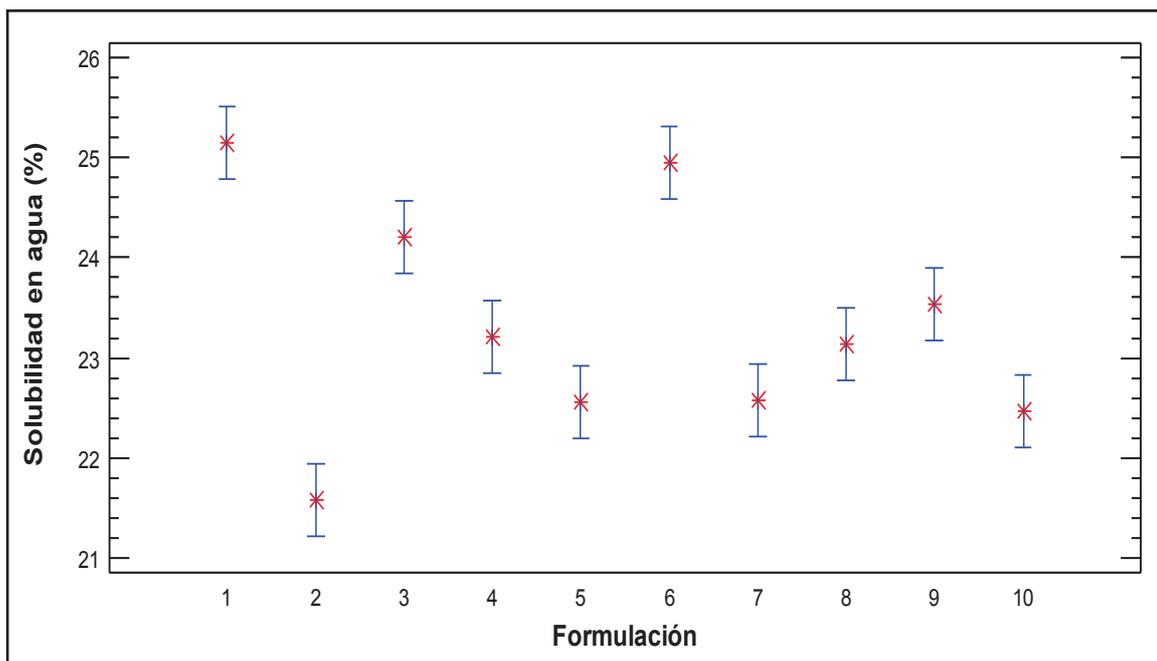


Figura 3.4. Valores medios en el análisis de varianza de solubilidad en agua de cada formulación, con los intervalos al 95 % de confianza

Las películas F2, F3, F4, F5, F7, F8, F9 y F10 presentan un menor porcentaje de solubilidad con respecto a la referencia F1. En especial la película F2, mostró el valor más bajo de porcentaje de solubilidad con 21,58 %, seguida de la F10 con 22,47 %. Esto indica que hubo una mejor interacción entre las cadenas de la harina, el glicerol, la montmorillonita y el almidón modificado, facilitado por una dispersión uniforme de la arcilla y del almidón modificado en la matriz polimérica de los materiales preparados con la formulación F2. Resultados similares obtuvieron Slavutsky, Bertuzzi y Armada (2012) en películas de almidón de maíz y montmorillonita, donde la adición de 3 % de MMT disminuyó la solubilidad de 26,50 a 22,00 % (p. 7), y Villamán (2010) en materiales de harina de amaranto, donde la adición de 1,4 % de MMT disminuyó la solubilidad en agua de 48,20 a 45,70 % (pp. 36, 54).

3.3.2 EVALUACIÓN DE LA PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

La alta permeabilidad al vapor de agua es una de las principales limitaciones en el uso de películas a base de polímeros naturales como materiales de envase para

alimentos. Por lo tanto, la reducción de la permeabilidad al vapor de agua es deseable para potenciales aplicaciones en el envasado de alimentos. Por ejemplo, para frutas y hortalizas mientras más bajos sean los valores de permeabilidad al vapor de agua, se podría considerar mejor, ya que de esta manera no pierden peso por deshidratación y por lo tanto se conserva por más tiempo (Mendoza, 2012, p. 72).

Los resultados de la permeabilidad al vapor de agua de las películas se aprecian en la Tabla 3.8, de acuerdo a los puntos experimentales descritos en el acápite 2.4.3.

Tabla 3.8. Permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas

Puntos Experimentales	Formulaciones	WVP* (g/h*m*MPa)
1	F1(referencia)	0,321 ± 0,025
2	F2	0,278 ± 0,017
3	F3	0,353 ± 0,049
4	F4	0,293 ± 0,039
5	F5	0,311 ± 0,037
6	F6	0,355 ± 0,046
7	F7	0,247 ± 0,015
8	F8	0,303 ± 0,027
9	F9	0,329 ± 0,070
10	F10	0,298 ± 0,025
11	F1 (referencia)	0,330 ± 0,038
12	F2	0,290 ± 0,005
13	F3	0,361 ± 0,021
14	F4	0,297 ± 0,008
15	F5	0,319 ± 0,031
16	F6	0,369 ± 0,058
17	F7	0,264 ± 0,016
18	F8	0,311 ± 0,030
19	F9	0,334 ± 0,040
20	F10	0,316 ± 0,015

* Media ± DE (n = 4)

En la Tabla 3.8 se observa una permeabilidad entre 0,247 y 0,369 g/h*m*MPa. Los valores más altos se obtuvieron en la película F6 con 0,355 y 0,369 g/h*m*MPa y los más bajos en la F7 con 0,247 y 0,264 g/h*m*MPa, esto indica que la adición de 5 % (p/p HQ) de almidón modificado y 10 % (p/p HQ) de montmorillonita tuvo un efecto positivo, provocando la reducción de esta propiedad. Mientras más baja sea la permeabilidad de la película menor es la migración del vapor de agua, un factor importante en la alteración de la calidad sensorial, de las características microbiológicas, físicas y químicas del producto cubierto con este material (Gontard y Guilber, 1994, pp. 174, 175).

En la Tabla 3.9 se muestra el ANOVA para la permeabilidad al vapor de agua de las películas elaboradas con diferentes composiciones. Como se puede observar existe una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$) entre las medias de permeabilidad al vapor de agua obtenido de una formulación a otra para un nivel de confianza del 95 %. Por lo tanto, se concluye que la formulación si influye significativamente en la permeabilidad al vapor de agua de las películas.

Tabla 3.9. Análisis ANOVA para la permeabilidad al vapor de agua

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,0187	9	0,0021	32,88	0,0000
Dentro de grupos	0,0006	10	0,0001		
Total (Corr.)	0,0194	19			

Entre grupos: Varianza entre formulaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10

Dentro de grupos: Varianza entre formulaciones 1 y réplica 1, 2 y réplica 2, 3 y réplica 3, 4 y réplica 4, 5 y réplica 5, 6 y réplica 6, 7 y réplica 7, 8 y réplica 8, 9 y réplica 9, 10 y réplica 10.

En la Figura 3.5 se presenta los valores medios de la permeabilidad al vapor de agua de cada formulación, con sus intervalos respectivos al 95 % de confianza. Se observa que la permeabilidad al vapor de agua de la película elaborada con la composición F1 es estadísticamente diferente a los materiales F2, F3, F4, F6, F7, F8 y F10. Mientras tanto que es estadísticamente igual con la F5 y F9. Esto indica que las películas F5 y F9 elaboradas con 8,5 % de AMY y 8,5 % de MMT y con 10 % de AMY y 5 % de MMT, respectivamente, presentan igual permeabilidad al vapor de agua que la referencia F1, esto puede deberse a que la arcilla y el

almidón modificado no están dispersos uniformemente dentro de la matriz polimérica (harina de quinua). Este comportamiento también fue observado por Abarca (2002), donde la permeabilidad al vapor de agua de las películas de quitosano-quinúa presentan una leve disminución ante la adición de la arcilla, y en ciertos rangos (1 % y 3 % de MMT) de adición no se presentan diferencias significativas (p. 28).

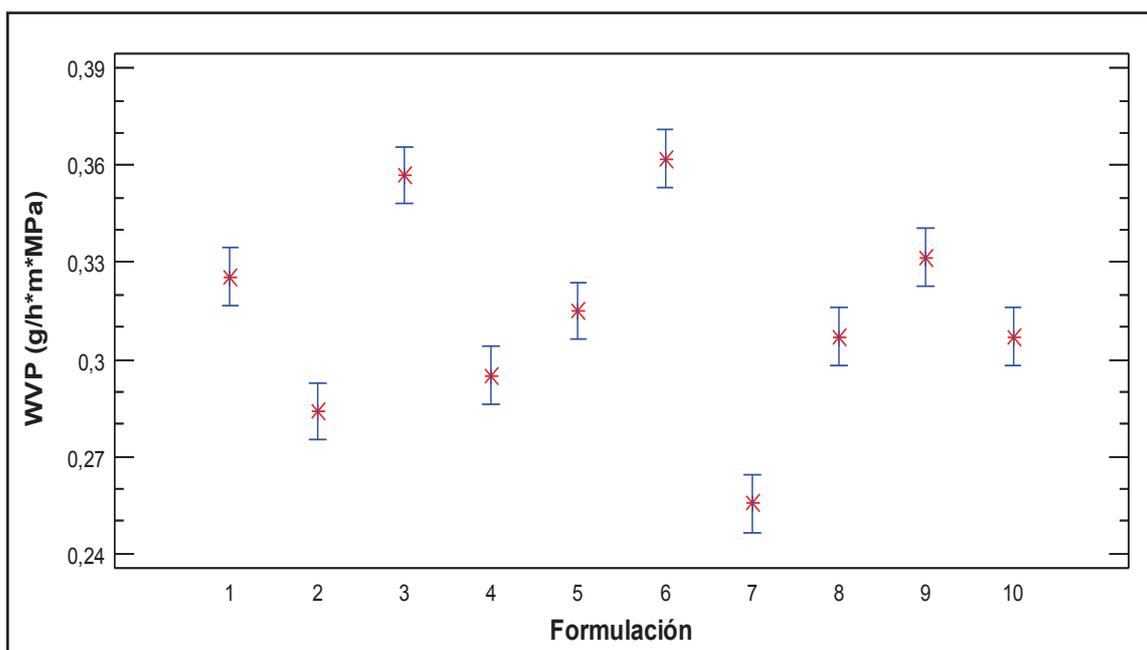


Figura 3.5. Valores medios en el análisis de varianza de la permeabilidad al vapor de agua de cada formulación, con los intervalos al 95 % de confianza

Los resultados del análisis estadístico muestran que la permeabilidad al vapor de agua de las películas F2, F4, F5, F7 y F10 disminuyó significativamente, mientras que las películas elaboradas con las formulaciones F3 y F6 aumentaron, en comparación con la referencia F1 como se muestra en la Figura 3.5.

La película con menor permeabilidad efectiva fue la F7 con un valor promedio de 0,256 g/h*m*MPa, seguida de la F2 con 0,284 g/h*m*MPa en comparación con la referencia F1 (0,326 g/h*m*MPa). Estas películas son estadísticamente diferentes, sin embargo, la F2 presenta un valor de permeabilidad igual a la película F4. La disminución de la permeabilidad puede atribuirse a las interacciones hidrofílicas producidas entre la harina de quinua, el almidón

modificado de yuca y la arcilla, que lleva a una baja disponibilidad de sitios libres hidrofílicos para el vapor de agua. También, podría ser debido a la presencia de láminas de arcilla que tienen una gran superficie de contacto y se encuentran ordenadas y bien dispersas dentro de la matriz polimérica, esto crearía un camino más tortuoso, retardando la transmisión de las moléculas de agua a través de la película, ya que aumenta la longitud de la trayectoria eficaz para la difusión (Kumar, Sandeep, Alavi, Truong y Gorga, 2010b, p. 487).

Este comportamiento también fue observado por Villamán (2010), en la elaboración de películas de harina de amaranto y montmorillonita, donde la adición de 9,4 % de MMT en la matriz disminuyó la permeabilidad al vapor de agua de 1,354 a 0,050 g/h*m*MPa (p. 55), y por Rhim, Hong, Park y Perry (2006), que elaboraron películas de quitosano y montmorillonita, donde la adición de 5 % de MMT en la matriz, provocó una disminución de la permeabilidad de 4,720 a 3,530 g/h*m*MPa (p. 5 819).

Por el contrario, la mayor permeabilidad se obtuvo en las películas elaboradas con las formulaciones F6 y F3 con un valor promedio de 0,362 y 0,357 g/h*m*MPa, respectivamente, no existe diferencias entre sí, pero si difieren con el resto de películas. Este aumento puede deberse a que no hubo buena interacción entre el almidón modificado, la montmorillonita y la matriz. También podría ser debido al carácter hidrófilo del almidón modificado, que induce a la interacción con las moléculas de agua, haciéndolas más móviles y dando como resultado un aumento en la permeabilidad (Le Corre et al., 2010, p. 1 150).

La disminución de la permeabilidad al vapor de agua depende del grado de tortuosidad creado por la arcilla. El factor tortuoso se ve afectado por el aspecto/relación de la dispersión del silicato en la matriz (Olad, 2011, p. 131).

3.3.3 EVALUACIÓN DEL COLOR

El color se puede considerar un parámetro importante en la caracterización de las

películas, ya que se asocia con la materia prima utilizada en la preparación de las mismas. Además, para una buena presentación visual del producto, es deseable que las películas muestren alto brillo y transparencia, pero no es un factor limitante para su uso. Luego de medir y calcular la diferencia total del color, como ya se explicó en el apartado 2.5.4, se obtuvieron los resultados que se presenta en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Color de las películas

Formulaciones	Paño Negro: L = 18,483 a = 1,330 b = -1,517			
	L	a	b	ΔE^*
F1(referencia)	35,936	-0,189	1,293	17,67 \pm 0,660
F2	35,677	0,104	0,508	17,28 \pm 0,189
F3	35,768	-0,143	0,839	17,43 \pm 0,127
F4	36,219	-0,310	1,137	18,08 \pm 0,287
F5	36,575	-0,199	0,726	18,31 \pm 0,370
F6	35,888	-0,095	1,140	17,68 \pm 0,253
F7	36,003	-0,406	1,408	17,86 \pm 0,385
F8	35,894	-0,304	1,726	17,77 \pm 0,431
F9	35,378	-0,286	1,928	17,33 \pm 0,384
F10	35,648	-0,163	1,019	17,44 \pm 0,300
F1(referencia)	36,275	-0,272	1,691	18,07 \pm 0,366
F2	35,797	0,079	0,491	17,40 \pm 0,248
F3	35,819	-0,275	1,315	17,58 \pm 0,225
F4	36,276	-0,454	0,955	18,18 \pm 0,250
F5	36,763	-0,679	1,757	18,79 \pm 0,396
F6	35,920	-0,399	1,532	17,90 \pm 0,280
F7	36,334	-0,325	0,955	18,12 \pm 0,395
F8	36,192	-0,239	1,276	18,07 \pm 0,196
F9	35,516	-0,299	1,571	17,41 \pm 0,412
F10	35,759	-0,154	0,827	17,52 \pm 0,191

* Media \pm DE (n = 36)

Como se puede observar en la Tabla 3.10 todas las películas tienen una luminosidad (L) baja entre 35,378 y 36,763, por lo que se les consideran menos claras, ya que mientras más se aproximen a cero más oscuras. La película que

mostro la mayor luminosidad es la F5 con 36,575 y 36,763, y la menor la F9 con 35,378 y 35,516.

En cuanto a los valores de cromaticidad a^* son negativos y próximos a cero en la mayoría de las películas excepto en la F2, que posee un número positivo, lo que indica una coloración verde y rojiza, respectivamente. Con respecto al valor de b^* son positivos en todas las películas, presentando una coloración amarilla. Esta tonalidad amarilla puede ser provocada por la reacción de Maillard, la cual se lleva a cabo entre el grupo amino libre de la proteína y el grupo carbonilo del glicerol, formando pigmentos marrones (Blanco-Pascual, Fernández-Martín y Montero, 2013, p. 548). Este comportamiento también fue observado por Tapia (2003), en las películas de harina de amaranto, las cuales presentaron una coloración amarilla (p. 118).

Lo que se desea observar de los resultados de la Tabla 3.10, es la variación de color respecto al paño negro donde se tomó la medida. La película que menos variación posee se considera la más transparente.

En la Tabla 3.11 se presenta el análisis ANOVA del color, donde se puede observar que hay una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$) entre las medias de la variación de color obtenido de una formulación a otra, con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 3.11. Análisis ANOVA para el color

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	2,6337	9	0,2926	9,00	0,0010
Dentro de grupos	0,3250	10	0,0325		
Total (Corr.)	2,9586	19			

Entre grupos: Varianza entre formulaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10

Dentro de grupos: Varianza entre formulaciones 1 y réplica 1, 2 y réplica 2, 3 y réplica 3, 4 y réplica 4, 5 y réplica 5, 6 y réplica 6, 7 y réplica 7, 8 y réplica 8, 9 y réplica 9, 10 y réplica 10.

En la Figura 3.6 se presenta los valores medios de la variación de color de las películas. Se observa que la variación de color es estadísticamente igual en las

películas elaboradas con la formulación F1 y con la F3, F4, F6, F7, F8 y F10, puesto que sus intervalos se solapan. Pero existe una diferencia significativa entre la referencia F1 y las formulaciones F2, F5 y F9, ya que su intervalo de variación de color no se superpone con ninguno de estos intervalos.

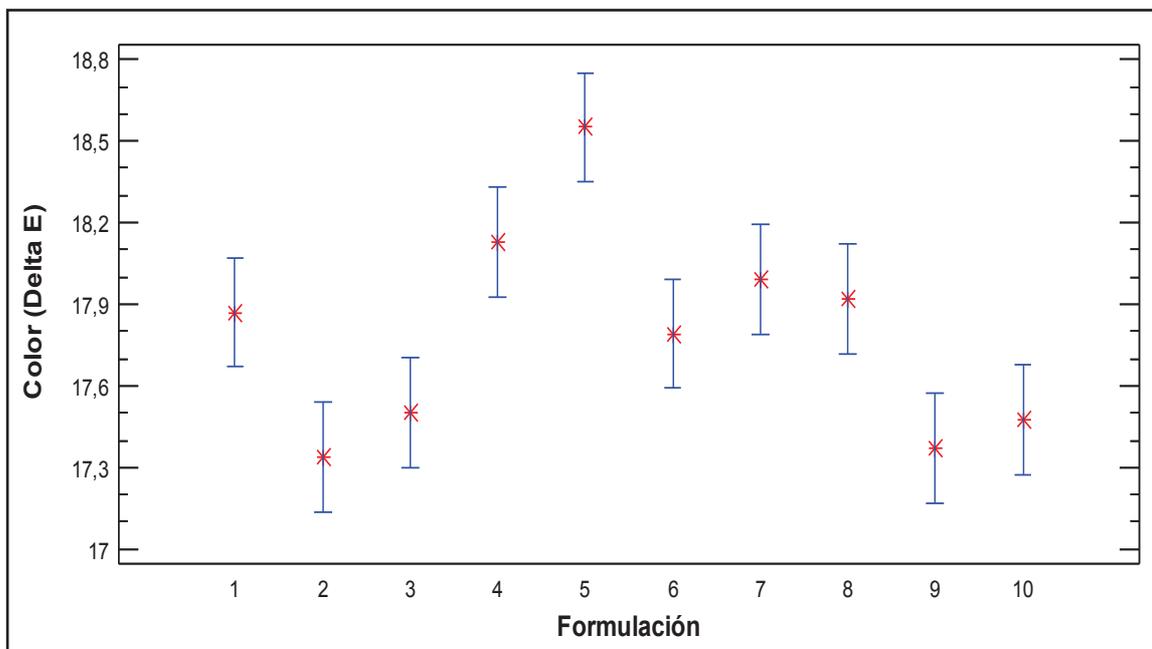


Figura 3.6. Valores medios en el análisis de varianza del color de cada formulación, con los intervalos al 95 % de confianza

Como se puede observar en la Figura 3.6, el valor de la variación de color (ΔE) de las películas F2 y F9 con 17,34 y 17,37, respectivamente, es menor que la referencia, con 17,87, siendo más transparentes la F2 y la F9. Estas dos películas no presentan diferencias significativas entre sí, pero si difieren con el resto de películas. Mientras que la película F5 con 18,55 resultó ser más opaca que la F1, ya que presenta un valor de variación de color mayor que la referencia. Resultados similares se obtuvieron por Rhim et al. (2006) donde la adición de 5 % de MMT en la matriz de quinua, provocó el aumento de la diferencia de color de 11,20 a 12,80 (p. 5 816).

La luminosidad (L) de las películas F2 no se vio afectada por la adición de arcilla y almidón modificado, sin embargo, el parámetro a^* varió de -0,23 para la referencia F1 a 0,09 para la F2, lo que indica que la adición de AMY y MMT en la

formulación produce un cambio de color de verde a rojo. En el caso del parámetro b^* la película F2 presentó un valor menor (0,50) que la referencia F1 (1,49), lo que demuestra que la adición de 1,5 % AMY y 1,5 % de MMT en la composición reduce la intensidad de la tonalidad amarilla.

En cuanto a las películas F3, F4, F5, F6, F7, F8, F9 y F10, el parámetro b^* no se vio afectado por la adición de almidón modificado y montmorillonita en la matriz polimérica (harina), obteniendo iguales intensidades de tonalidades amarillas que la referencia F1.

En la Figura 3.7 se puede observar la apariencia visual de las películas recién formadas, donde la foto de la derecha de cada formulación es de la película tomada sobre una cartulina para poder ver su transparencia. Como se puede observar todas las películas son de color amarillento y transparente, en especial la F2.

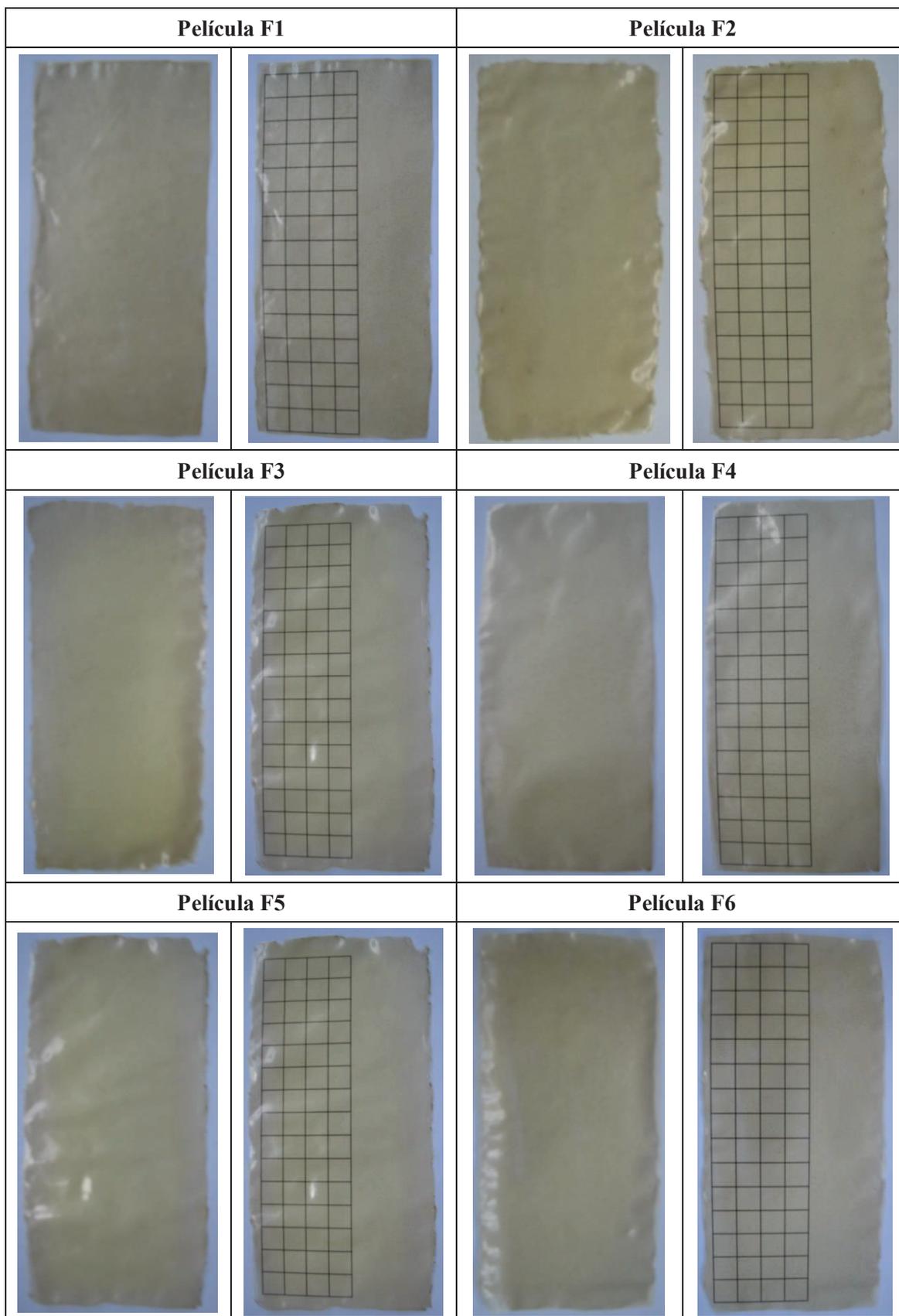


Figura 3.7. Apariencia de las películas obtenidas a partir de harina de quinua, glicerol, AMY y MMT

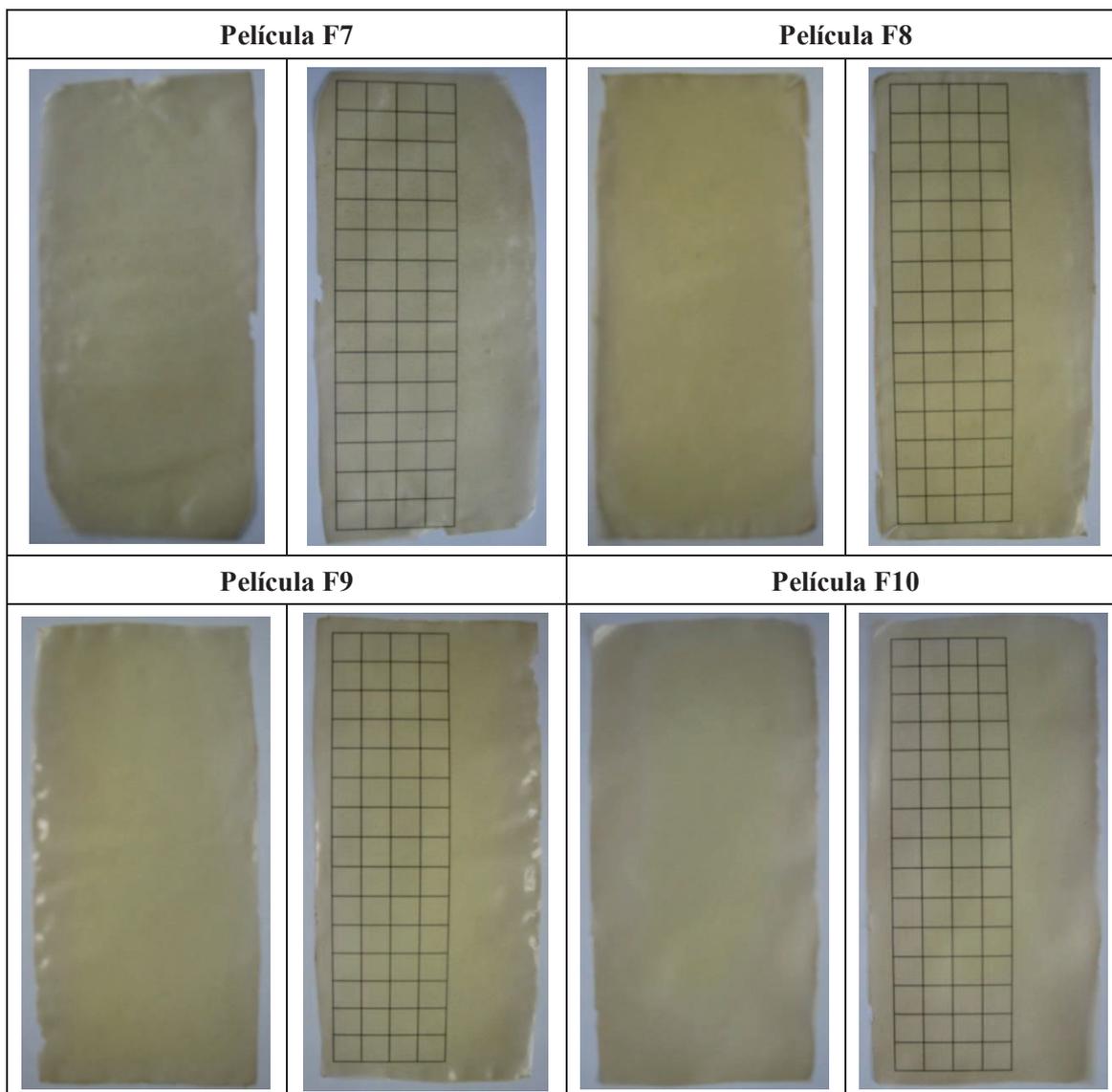


Figura 3.7. Apariencia de las películas obtenidas a partir de harina de quinua, glicerol, AMY y MMT (continuación...)

3.3.4 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

Generalmente, se requiere una película con una resistencia a la tracción alta, que proporcione una protección mecánica al producto, además de que sea lo suficientemente flexible para adaptarse a las posibles deformaciones del alimento, de manera que la película pueda adherirse al producto y ofrecer a su vez una protección tanto mecánica como de barrera, necesario para mantener la calidad y aumentar la vida útil de un producto.

Los resultados obtenidos en la caracterización mecánica (tensión, desgarre) de las diferentes películas elaboradas con harina de quinua y con la incorporación de almidón modificado de yuca y montmorillonita, se muestra en las Tablas 3.12 - 3.16 y en las Figuras 3.8 - 3.10.

3.3.4.1 Tensión

En las pruebas de tensión realizadas, se evaluó la Resistencia a la Tracción y Elongación a la Ruptura de las diferentes películas.

Tabla 3.12. Resistencia a la tracción y elongación a la ruptura de las películas

Puntos Experimentales	Formulaciones	Espesor (mm)	Resistencia a la Tracción (MPa)*	Elongación a la Ruptura (%)*
1	F1(referencia)	0,104	2,35 ± 0,382	35,00 ± 2,339
2	F2	0,092	5,50 ± 0,166	24,58 ± 0,722
3	F3	0,089	5,43 ± 0,998	20,94 ± 2,954
4	F4	0,074	5,12 ± 0,688	11,56 ± 1,875
5	F5	0,073	3,40 ± 0,384	12,50 ± 1,021
6	F6	0,102	3,79 ± 0,459	27,81 ± 2,772
7	F7	0,066	3,45 ± 0,172	7,75 ± 0,559
8	F8	0,084	4,74 ± 0,726	24,06 ± 1,197
9	F9	0,080	4,30 ± 0,699	18,75 ± 2,500
10	F10	0,080	4,77 ± 0,276	21,25 ± 0,884
11	F1(referencia)	0,095	3,39 ± 0,188	27,75 ± 1,369
12	F2	0,095	5,62 ± 0,665	23,33 ± 1,443
13	F3	0,084	5,45 ± 0,784	19,38 ± 1,614
14	F4	0,077	5,22 ± 0,449	11,25 ± 1,443
15	F5	0,072	3,46 ± 0,565	15,31 ± 2,135
16	F6	0,094	3,98 ± 0,158	26,56 ± 2,772
17	F7	0,066	3,50 ± 0,203	14,25 ± 1,118
18	F8	0,086	4,84 ± 0,909	23,13 ± 1,614
19	F9	0,079	4,36 ± 0,628	17,81 ± 2,366
20	F10	0,084	4,93 ± 0,440	20,25 ± 1,046

* Media ± DE (n = 5)

En la Tabla 3.12 se describen los resultados de resistencia a la tracción y elongación a la ruptura, junto con el espesor para cada película. Se observa que la resistencia a la tracción de la referencia F1 (2,35 y 3,39 MPa) presenta un menor valor que el resto de películas, sin embargo, posee una mayor elongación (35,00 y 27,75 %). Esto indica que la adición de almidón modificado de yuca y montmorillonita en las composiciones F2, F3, F4, F5, F6, F7, F8, F9 y F10 tuvo un efecto positivo, aumentando la fuerza. Pero la respuesta frente a la elongación fue contraria, hubo una disminución.

En las Tablas 3.13 y 3.14 se presenta los resultados obtenidos del análisis de varianza para la resistencia a la tracción y elongación a la ruptura a partir del análisis estadístico.

Tabla 3.13. Análisis ANOVA para la resistencia a la tracción

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	15,5907	9	1,7323	28,90	0,0000
Dentro de grupos	0,5993	10	0,0599		
Total (Corr.)	16,1900	19			

Entre grupos: Varianza entre formulaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10

Dentro de grupos: Varianza entre formulaciones 1 y réplica 1, 2 y réplica 2, 3 y réplica 3, 4 y réplica 4, 5 y réplica 5, 6 y réplica 6, 7 y réplica 7, 8 y réplica 8, 9 y réplica 9, 10 y réplica 10.

Al analizar la Tabla 3.13 de análisis de varianza (ANOVA), se observa que existe una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$) entre las medias de la resistencia a la tracción obtenido de una formulación a otra, a un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 3.14. Análisis ANOVA para la elongación a la ruptura

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	809,7970	9	89,9775	16,19	0,0001
Dentro de grupos	55,5746	10	5,5575		
Total (Corr.)	865,3720	19			

Entre grupos: Varianza entre formulaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10

Dentro de grupos: Varianza entre formulaciones 1 y réplica 1, 2 y réplica 2, 3 y réplica 3, 4 y réplica 4, 5 y réplica 5, 6 y réplica 6, 7 y réplica 7, 8 y réplica 8, 9 y réplica 9, 10 y réplica 10.

En el análisis de varianza para la elongación a la ruptura, detallado en la Tabla 3.14, se observó que existe una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$) entre las medias de elongación a la ruptura obtenidos de una formulación a otra. Por lo tanto, la formulación sí influye de manera significativa en la elongación a la ruptura de las películas.

A continuación, en las Figuras 3.8 y 3.9 se presentan las gráficas de los valores medios tanto para la resistencia a la tracción como para la elongación.

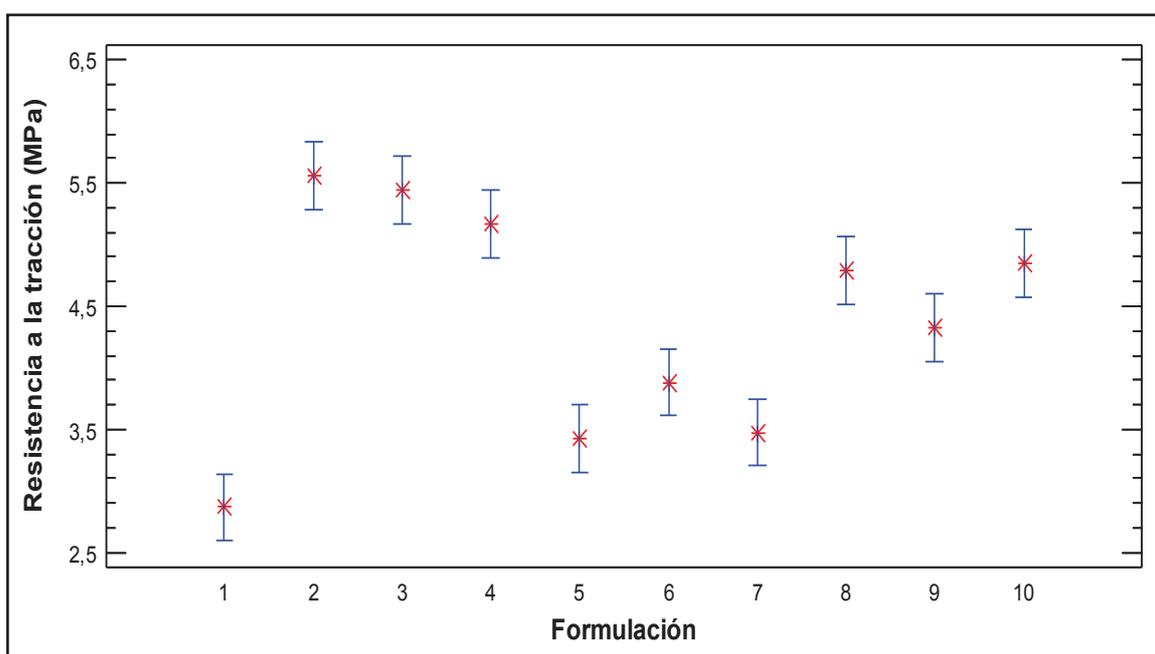


Figura 3.8. Valores medios en el análisis de varianza de la resistencia a la tracción de cada formulación, con los intervalos al 95 % de confianza.

En la Figura 3.8 se muestran los valores medios de la resistencia a la tracción de las películas obtenidas con diferentes formulaciones. Se observó que la resistencia a la tracción de la película elaborada con la formulación F1 es estadísticamente diferente a la F2, F3, F4, F5, F6, F7, F8, F9 y F10. Sin embargo, son estadísticamente iguales entre las películas F2, F3 y F4; F5, F6 y F7; F8, F9 y F10.

En la Figura 3.9 se muestran los valores medios de la elongación a la ruptura de cada formulación. Se observa que el porcentaje de elongación es

estadísticamente igual en la película elaborada con la formulación F1 y F6. Esto indica que la adición de almidón modificado de yuca en la matriz no tiene ningún efecto significativo sobre la elongación de las películas. Mientras que existe una diferencia estadísticamente significativa entre la película elaborada con formulación F1 y la F2, F3, F4, F5, F7, F8, F9 y F10. Sin embargo, son estadísticamente iguales entre las películas F2, F3, F8, F9 y F10; F4; F5 y F7.

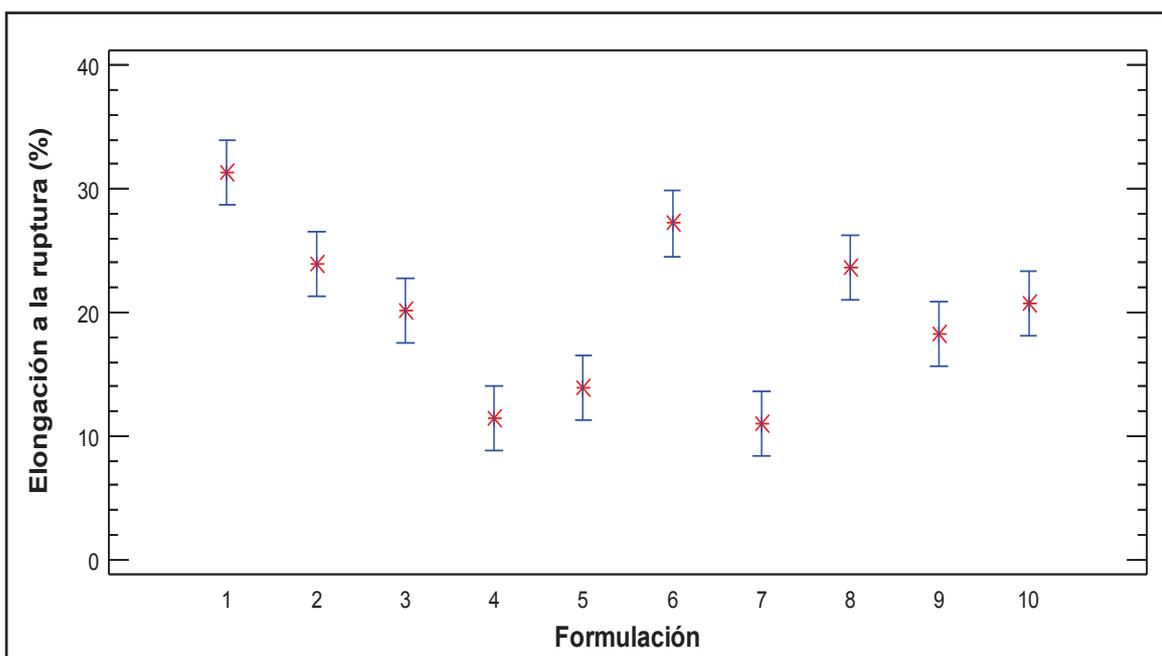


Figura 3.9. Valores medios en el análisis de varianza de la elongación a la ruptura de cada formulación, con los intervalos al 95 % de confianza

La resistencia a la tracción de las películas F2, F3, F4, F5, F6, F7, F8, F9 y F10 en comparación con la referencia F1 aumentó significativamente. El valor más alto se obtuvo de la película F2 con 5,56 MPa, seguida de la F3 con 5,44 MPa. Presentaron un aumento del 93,80 y 89,75% en la fuerza, respectivamente. Esto se atribuye a una mejor dispersión de la arcilla y del almidón modificado en la matriz, gracias al tratamiento con ultrasonido que permitió la intercalación y exfoliación de las capas de arcilla y del almidón modificado, obteniendo una estructura más rígida y aumentando así la fuerza de las películas. También a la fuerte interacción entre la matriz, la arcilla y el almidón modificado a través de la formación de enlaces de hidrógeno (Kumar et al., 2010b, p. 484; Le Corre et al., 2010, p. 1 149; Stiller, 2008, p. 57; Zheng et al., 2009, p. 476).

Con respecto a la elongación a la ruptura se observa un fenómeno opuesto a la propiedad de resistencia a la tracción. En la Figura 3.9 se puede observar que la elongación a la ruptura de las películas F2, F3, F4, F5, F7, F8, F9 y F10 disminuyó significativamente en comparación con la referencia F1. La película F2, con un valor de 23,96 %, presentó una disminución del 23,64 % frente a la referencia. Esta disminución se puede atribuir a una posible tensión inducida por la alineación de las capas de montmorillonita dentro de la matriz (harina de quinua), que no permiten el movimiento de las cadenas poliméricas, debido a la incorporación de montmorillonita y la interacción entre la matriz y el material de refuerzo (Giannelis, 1996, p. 33).

Este comportamiento también fue observado por Angellier, Molina-Boisseau, Dole y Dufresne (2006) en materiales de almidón de maíz, donde la adición de 5 % de almidón modificado de maíz waxy aumentó la fuerza de 1 a 3,6 MPa y disminuyó la elongación de 297 a 97 % (p. 534), y Stiller (2008) en películas de almidón de frejol y montmorillonita, donde la adición de 5 % de MMT y de 30 min de ultrasonido mejoró significativamente la resistencia a la tracción de 13,01 a 20,88 MPa y disminuyó la elongación a la ruptura de 7,20 a 3,72 % (pp. 58, 60).

3.3.4.2 Desgarre

Una de las propiedades mecánicas que también se evaluó fue la resistencia al desgarre. Los resultados obtenidos se describen en la Tabla 3.15, junto con el espesor para cada material. Se observa una resistencia al desgarre entre 12,06 y 21,40 N/mm. Los valores más altos se obtuvieron en la película F2 con 20,43 y 21,40 N/mm y los más bajos en la F5 con 12,06 y 13,18 N/mm, esto indica que la adición de 8,5 % (p/p HQ) de almidón modificado y 8,5 % (p/p HQ) de montmorillonita tuvo un efecto negativo, provocando la reducción de esta propiedad.

Es importante que las películas tengan una alta resistencia para mantener la integridad y las propiedades de barrera de producto.

Tabla 3.15. Resistencia al desgarre de las películas

Puntos Experimentales	Formulaciones	Espesor (mm)	Resistencia al Desgarre (N/mm)*
1	F1(referencia)	0,109	19,33 ± 4,151
2	F2	0,089	20,43 ± 3,678
3	F3	0,085	19,37 ± 2,792
4	F4	0,075	20,46 ± 2,208
5	F5	0,075	12,06 ± 3,528
6	F6	0,090	13,79 ± 3,461
7	F7	0,070	19,63 ± 4,383
8	F8	0,087	18,02 ± 2,939
9	F9	0,082	16,96 ± 2,642
10	F10	0,080	19,24 ± 1,018
11	F1(referencia)	0,107	19,99 ± 3,426
12	F2	0,100	21,40 ± 3,357
13	F3	0,089	19,91 ± 2,906
14	F4	0,078	21,33 ± 4,143
15	F5	0,082	13,18 ± 3,307
16	F6	0,098	14,02 ± 3,443
17	F7	0,068	19,99 ± 4,600
18	F8	0,077	18,11 ± 4,140
19	F9	0,082	17,07 ± 3,550
20	F10	0,080	19,27 ± 1,540

* Media ± DE (n = 10)

En la Tabla 3.16 se muestra el análisis de varianza de la resistencia al desgarre de las películas obtenidas con diferentes composiciones.

Tabla 3.16. Análisis ANOVA para la resistencia al desgarre

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	147,0700	9	16,3411	83,77	0,0000
Dentro de grupos	1,9507	10	0,1951		
Total (Corr.)	149,0210	19			

Entre grupos: Varianza entre formulaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10

Dentro de grupos: Varianza entre formulaciones 1 y réplica 1, 2 y réplica 2, 3 y réplica 3, 4 y réplica 4, 5 y réplica 5, 6 y réplica 6, 7 y réplica 7, 8 y réplica 8, 9 y réplica 9, 10 y réplica 10.

Los resultados del análisis de varianza obtenidos de la evaluación de la resistencia al desgarre como se describe en la Tabla 3.16, presentan una influencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$) entre las medias de la resistencia al desgarre obtenido de una formulación a otra para un nivel de confianza del 95 %.

En la Figura 3.10 se muestran los valores medios de la resistencia al desgarre de las películas elaboradas con distintas formulaciones. Se observa que la resistencia al desgarre de la película elaborada con la formulación F1 es estadísticamente igual con la F3, F7 y F10. Mientras que estos materiales difieren con la F2, F4, F5, F6, F8 y F9. Esto muestra que las formulaciones F3, F7 y F10 permitieron obtener una película con una resistencia al desgarre estadísticamente igual a la referencia F1.

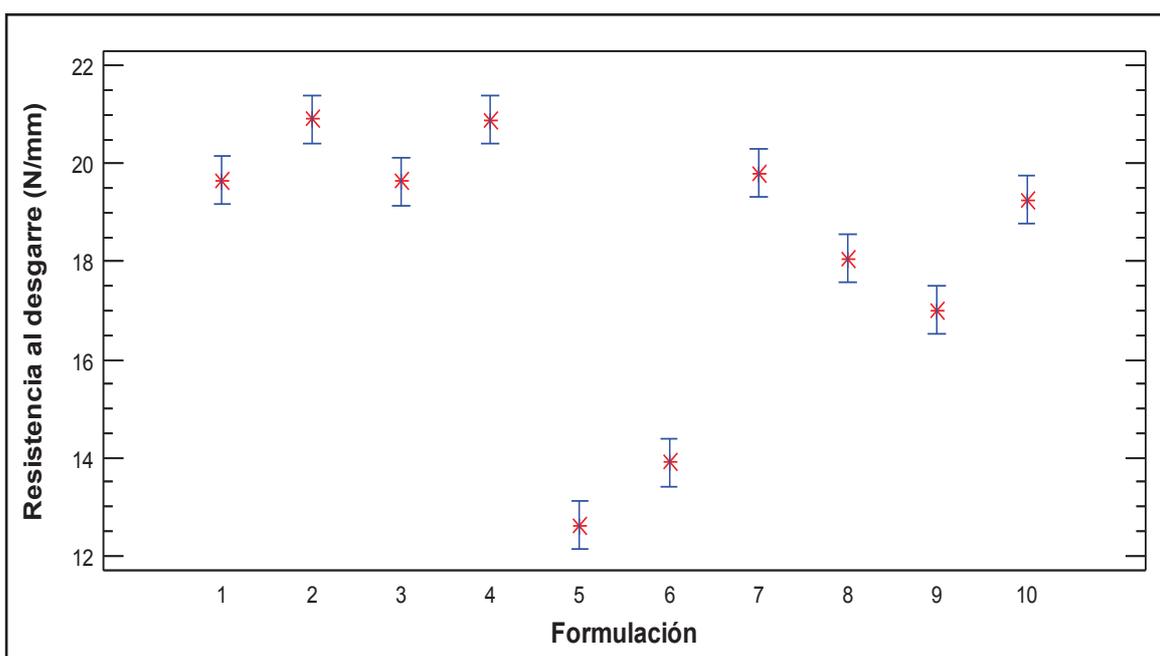


Figura 3.10. Valores medios en el análisis de varianza de la resistencia al desgarre de cada formulación, con los intervalos al 95 % de confianza

Las películas F2 y F4 con 20,92 y 20,89 N/mm, respectivamente, presentaron mejor promedio de resistencia al desgarre que la referencia F1 (19,66 N/mm), se observó un aumento del 6,38 y 6,27 % en la fuerza, respectivamente. No presentan diferencias significativas entre sí, pero si difieren con el resto de

películas. Este aumento en la fuerza puede atribuirse a una mejor interacción entre la matriz y el material de refuerzo (Gacitua, Ballerini y Zhang, 2005, p. 169).

Mientras que las películas F5, F6, F9 y F8 con 12,62, 13,91, 17,02 y 18,07 N/mm, respectivamente, presentan diferencias significativas entre sí y con el resto de películas, son significativamente menor que la referencia F1, su fuerza disminuyó en un 35,81, 29,28, 13,45 y 8,11 %, respectivamente. Esta disminución puede atribuirse a la mala interacción entre la matriz y el material de refuerzo (Gacitua et. al., 2005, p. 169).

Las propiedades mecánicas de las películas elaboradas con polímeros naturales dependen de las condiciones experimentales de ensayo, tales como la velocidad de deformación, y de la humedad relativa y temperatura durante la etapa de procesamiento y ensayo (García et al., 2009, p. 194).

De acuerdo a la capacidad de dispersión, del material de refuerzo (arcilla y almidón modificado), que se logre dentro de la matriz, las propiedades de la películas obtenidas variarán significativamente (Lin et al., 2011, p. 7).

3.3.5 ANÁLISIS MICROSCÓPICO

En las Figuras 3.11 a la 3.20, se presentan las micrografías de la superficie de todas las formulaciones, tomadas en un microscopio óptico a un aumento de 180 y 540 x.

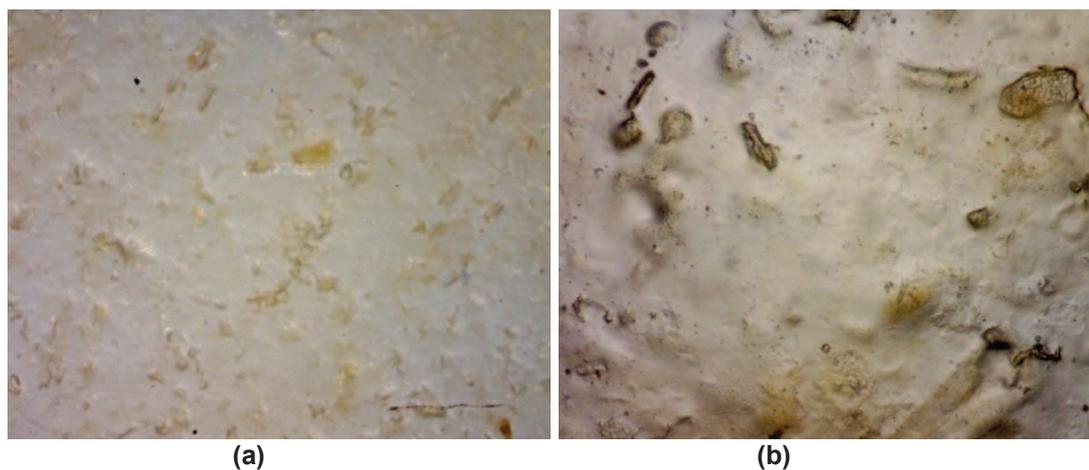


Figura 3.11. Micrografías de la superficie de la formulación 1 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x (a) y 540 x (b)



Figura 3.12. Micrografías de la superficie de la formulación 2 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x (a) y 540 x (b)

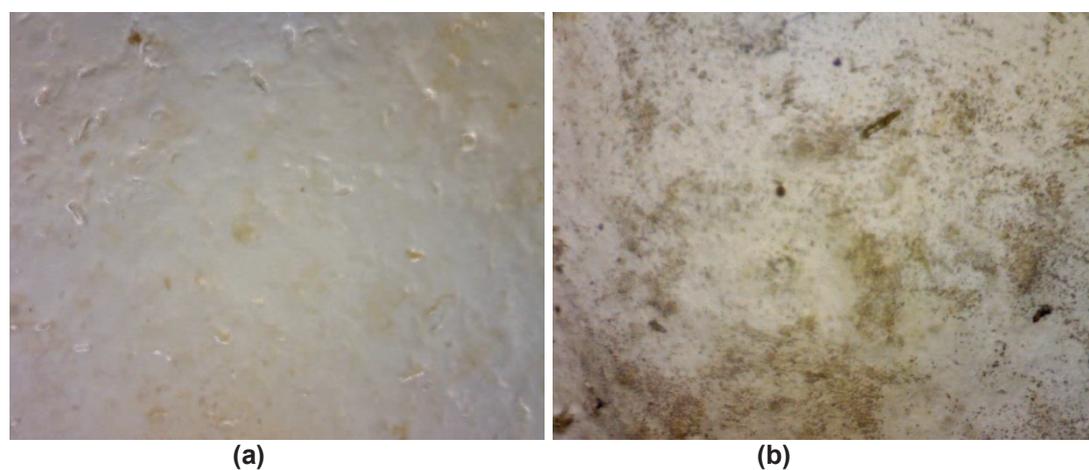


Figura 3.13. Micrografías de la superficie de la formulación 3 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x (a) y 540 x (b)



Figura 3.14. Micrografías de la superficie de la formulación 4 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x (a) y 540 x (b)



Figura 3.15. Micrografías de la superficie de la formulación 5 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x (a) y 540 x (b)



Figura 3.16. Micrografías de la superficie de la formulación 6 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x (a) y 540 x (b)



Figura 3.17. Micrografías de la superficie de la formulación 7 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x (a) y 540 x (b)



Figura 3.18. Micrografías de la superficie de la formulación 8 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x (a) y 540 x (b)



Figura 3.19. Micrografías de la superficie de la formulación 9 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x (a) y 540 x (b)



Figura 3.20. Micrografías de la superficie de la formulación 10 obtenidas a través de microscopio óptico a un aumento de 180 x (a) y 540 x (b)

En la Figura 3.11 se muestra las micrografías de la superficie de la película de harina de quinua (referencia). Se observa que presenta una estructura homogénea, firme, densa, con rugosidades.

En cuanto a las micrografías de los materiales F2 y F4 se puede apreciar que la adición de 1,5 % AMY y 1,5 % MMT; 1,5 % AMY y 8,5 % MMT, respectivamente, en la película de harina de quinua permitieron obtener una estructura homogénea, compacta, firme, sin presencia de poros en relación a la referencia como se evidencia en las Figuras 3.12 y 3.14.

Con respecto a las micrografías de las películas F3 y F7 se puede observar en las Figuras 3.13 y 3.17, que la adición de 8,5 % AMY y 1,5 % MMT; 5 % AMY y 10 % MMT, respectivamente, produce una superficie homogénea, firme, densa y con pocas rugosidades en comparación a la referencia.

En las micrografías de los materiales F8, F9 y F10 se evidencia que la adición de 5 % MMT; 10 % AMY y 5 % MMT; 5 % AMY y 5 % MMT, respectivamente, causó algunas rugosidades, sin embargo, se mantuvo su estructura firme y densa en relación a la referencia como se muestra en las Figuras 3.18 a la 3.20.

Las micrografías de las películas F5 y F6 muestran que la adición de 8,5 % AMY y 8,5 % MMT; 5 % AMY, respectivamente, afectó la estructura de la superficie

obteniendo bastantes rugosidades en comparación a la referencia como se indica en las Figuras 3.15 y 3.16.

3.4 ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

Los resultados obtenidos en la caracterización de las diferentes películas estudiadas fueron sometidos a un análisis de componentes principales para seleccionar la formulación que presente mejores propiedades (solubilidad, permeabilidad al vapor de agua, color, resistencia a la tracción y al desgarre y elongación a la ruptura).

En la Figura 3.21a se presenta la distribución de las propiedades generado por el análisis de componentes principales. Se observa que el primer componente (CP1), está definido por la solubilidad, permeabilidad al vapor de agua, color, resistencia al desgarre y a la tracción que presentaron carga positiva, mientras que el segundo componente (CP2) está definido por la elongación que también presentó carga positiva.

La Figura 3.21b muestra la distribución de las diez películas en el plano factorial. La película F2 está ubicada a lado derecho, sobre el CP1 y presentó carga positiva en CP2. Esta película se caracterizó por tener una menor solubilidad, permeabilidad al vapor de agua y color, y una mayor resistencia a la tracción y al desgarre y elongación a la ruptura. Las películas F10 y F8 constituyen una de las películas con propiedades más próximas a la F2, sin embargo presentan diferencias, ya que su solubilidad y permeabilidad son significativamente mayores, y su resistencia a la tracción y al desgarre son significativamente menores con respecto a la película F2.

Las películas F7 y F4 están ubicadas a lado derecho sobre el CP1 y con una carga negativa en CP2, esto indica que las películas poseen excelentes propiedades de barrera y solubilidad, una moderada resistencia a la tracción y al desgarre y una baja elongación a la ruptura.

Las películas F1 y F6 están ubicadas al lado izquierdo sobre el CP1, presentan propiedades similares (bastante cerca en el gráfico) y se caracterizan por tener una mayor elongación a la ruptura. Las películas F3 y F9 presentan una elongación a la ruptura media, ya que se encuentran alejadas de los puntos F1 y F6.

La película F5 está ubicada en el lado izquierdo sobre el CP1 y con una carga negativa en CP2, se caracteriza por tener mayor permeabilidad al vapor de agua, solubilidad y variación de color, una menor resistencia a la tracción, al desgarre y elongación a la ruptura. Esto indica que no hubo una dispersión uniforme de la arcilla y del almidón modificado en la matriz polimérica, formando aglomerados, dando como resultado películas débiles, con propiedades mecánicas y de barrera pobres. Esto se puede confirmar en el análisis microscópico donde se observa algunas rugosidades en la superficie de la película como se aprecia en la Figura 3.15.

Por lo tanto la película elaborada con la formulación F2 (4 % p/p de harina de quinua, 25 % de glicerol, 1,5 % de almidón modificado de yuca, 1,5 % de montmorillonita) presentó las mejores propiedades: menor solubilidad, permeabilidad al vapor de agua y variación de color; mayor resistencia a la tracción, al desgarre y a la elongación. Esto indica, que al realizar la película con estas concentraciones de AMY y MMT es posible mejorar significativamente las propiedades, ya que el almidón modificado y la arcilla se encuentran ordenados y bien dispersos dentro de la matriz polimérica.

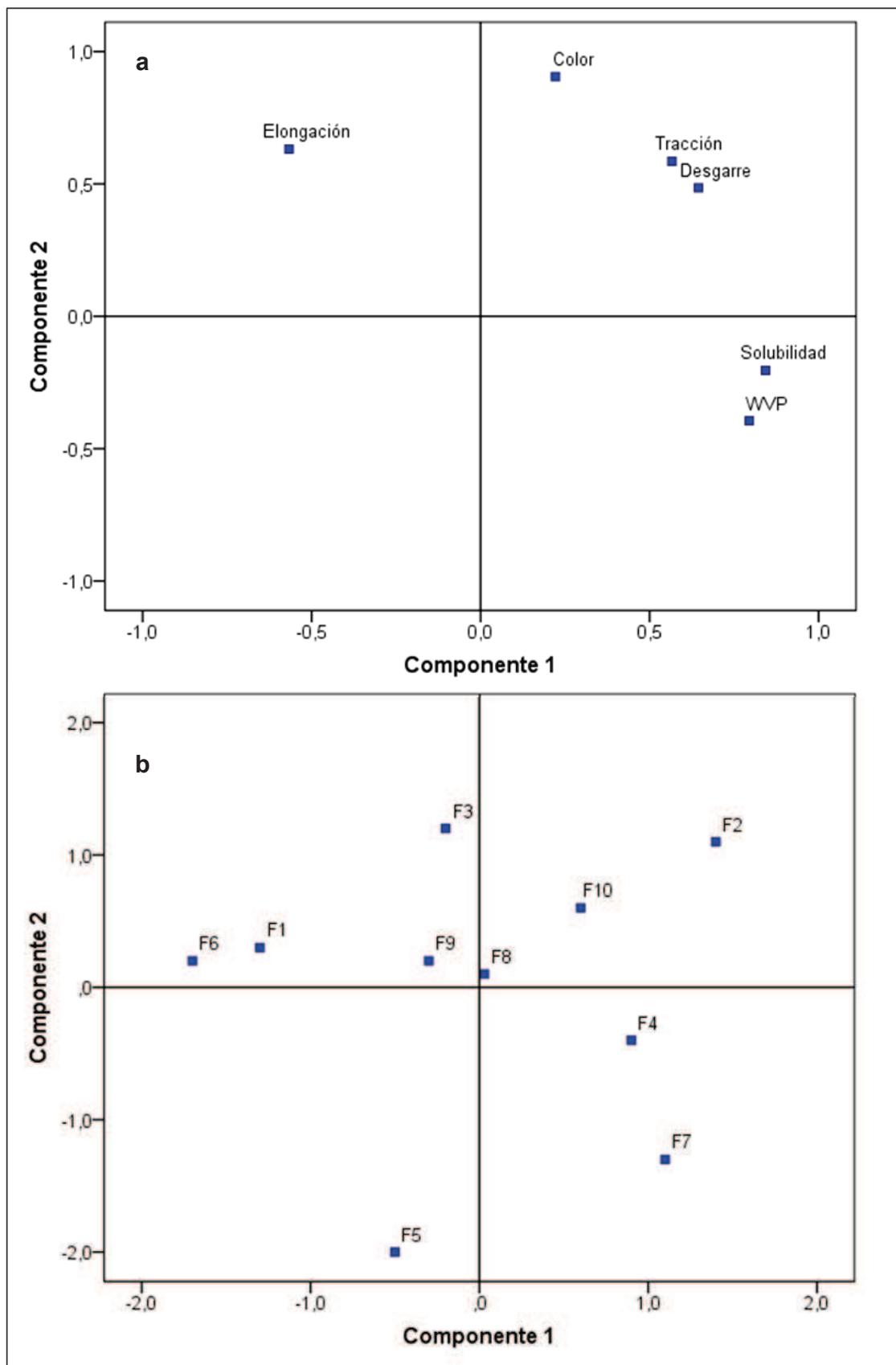


Figura 3.21. Distribución de las propiedades (a) y de las películas (b) en el análisis de componentes principales

3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) DE LAS PELÍCULAS DE COMPOSICIÓN ÓPTIMA Y DE REFERENCIA

La microestructura de las películas F1 (harina de quinua y glicerol), y F2 (harina de quinua, glicerol, 1,5 % de AMY y 1,5 % de MMT), se analizó por microscopía electrónica de barrido. En la Figura 3.22 y 3.23 se presentan las micrografías de la superficie y la sección transversal de las películas obtenidas a un aumento de 500 x y 2 000 x.

El realizar estas observaciones tanto en la superficie como en la sección transversal es muy importante, ya que una matriz homogénea en una película es un buen indicador de su integridad estructural, y en consecuencia es de esperar que presenten buenas propiedades mecánicas.

En la Figura 3.22 se muestra la micrografía de la superficie y de la sección transversal de la película F1 a diferentes aumentos. Se observa que la película presenta una superficie compacta, homogénea, sin presencia de poros ni canales como se indica en la Figura 3.22.1. La microestructura de la sección transversal muestra la formación de redes poliméricas abiertas y porosas como aprecia en la Figura 3.22.2.

En la Figura 3.23 se muestra la micrografía de la superficie y de la sección transversal de la película F2 a diferentes aumentos. Se observa que la película presenta una superficie compacta, homogénea, rugosa y con ligeras rayas, las que pueden haber sido causadas por las marcas de la placa acrílica donde se formó la película o al momento de retirarlas. Además, se observa en la Figura 3.23.1 unos puntos brillantes que se encuentran dispersos de forma homogénea, estos representan a las partículas de arcilla. Lo que indica que la montmorillonita es compatible con la harina y que existe una buena interacción polímero - arcilla, dando como resultado mejores propiedades mecánicas. La sección transversal indica la formación de redes poliméricas menos abiertas y porosas que en la película F1 como se indica en la Figura 3.23.2.

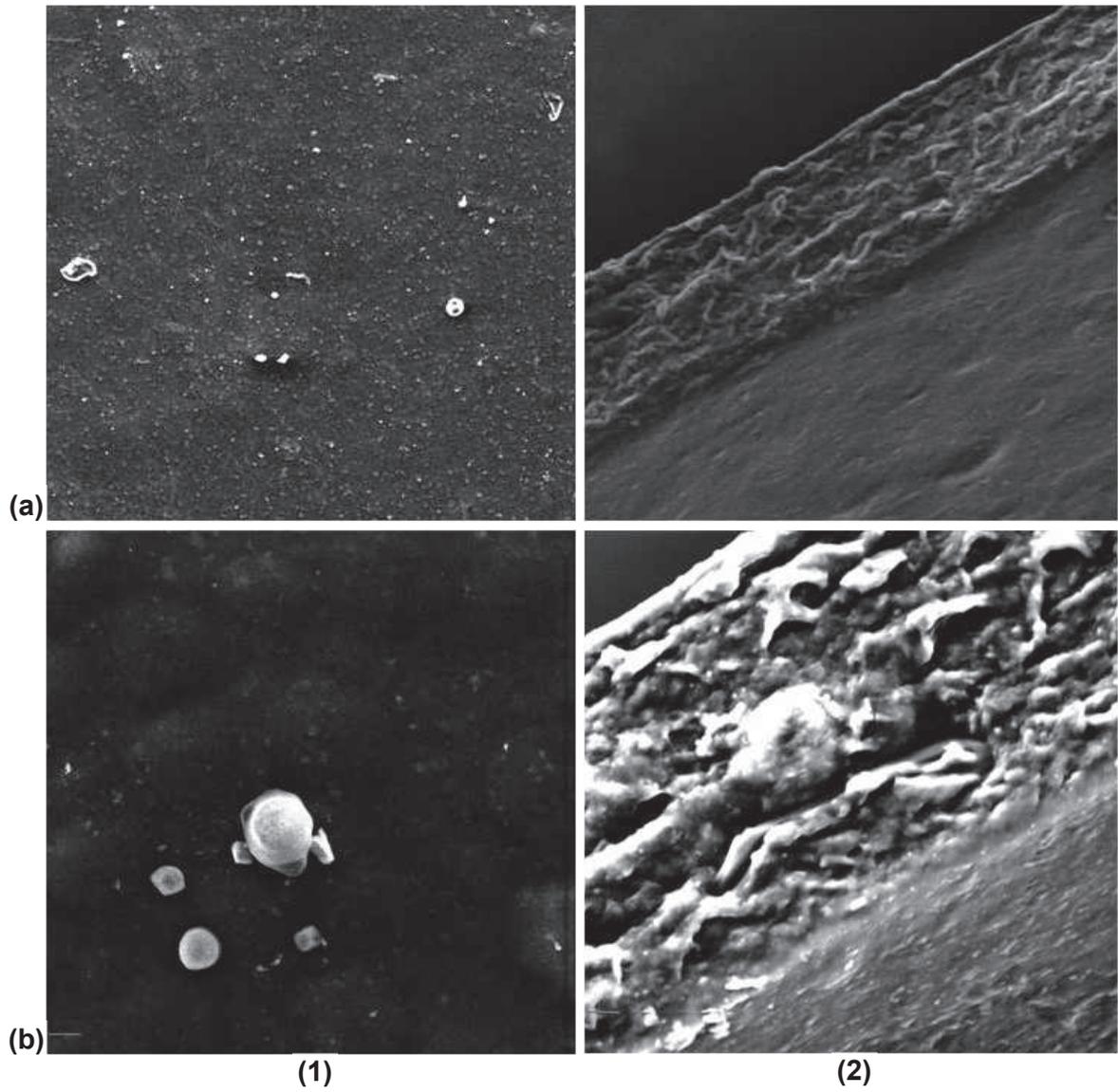


Figura 3.22. Micrografías de la superficie (1) y sección transversal (2) de las películas de harina de quinua y glicerol (F1) obtenidas por SEM a un aumento de 500 x (a) y 2 000 x (b)

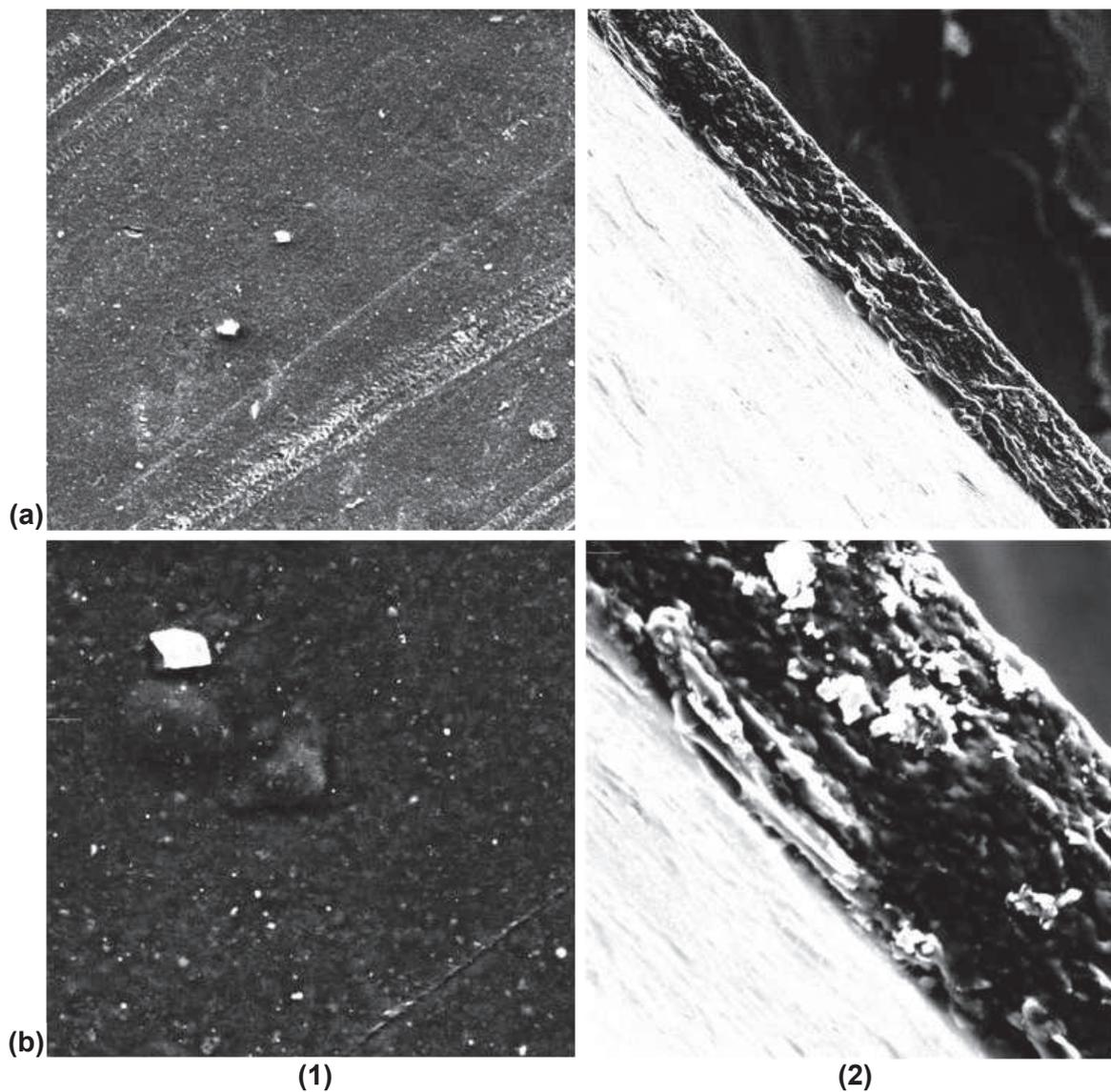


Figura 3.23. Micrografías de la superficie (1) y sección transversal (2) de la película de harina de quinua, glicerol, 1,5 % de AMY y 1,5 % de MMT (F2) obtenidas por SEM a un aumento de 500 x (a) y 2 000 x (b)

3.6 ENSAYOS DE ESTABILIDAD DE LAS PELÍCULAS

La película F2 que presentó las mejores propiedades en la caracterización, y que fue elaborada con 4 % p/p de harina de quinua, 25 % de glicerol, 1,5 % de almidón modificado de yuca y 1,5 % de montmorillonita, se sometió a ensayos de estabilidad con la finalidad de evaluar los cambios en las propiedades de barrera (permeabilidad al vapor de agua), solubilidad en agua, color y mecánicas (resistencia a la tracción y al desgarre y elongación a la ruptura), durante su almacenamiento.

3.6.1 ENSAYOS ESTABILIDAD DE LA SOLUBILIDAD EN AGUA

Los resultados del almacenamiento de las películas durante dos meses sobre la solubilidad en agua se detallan en la Figura 3.24.

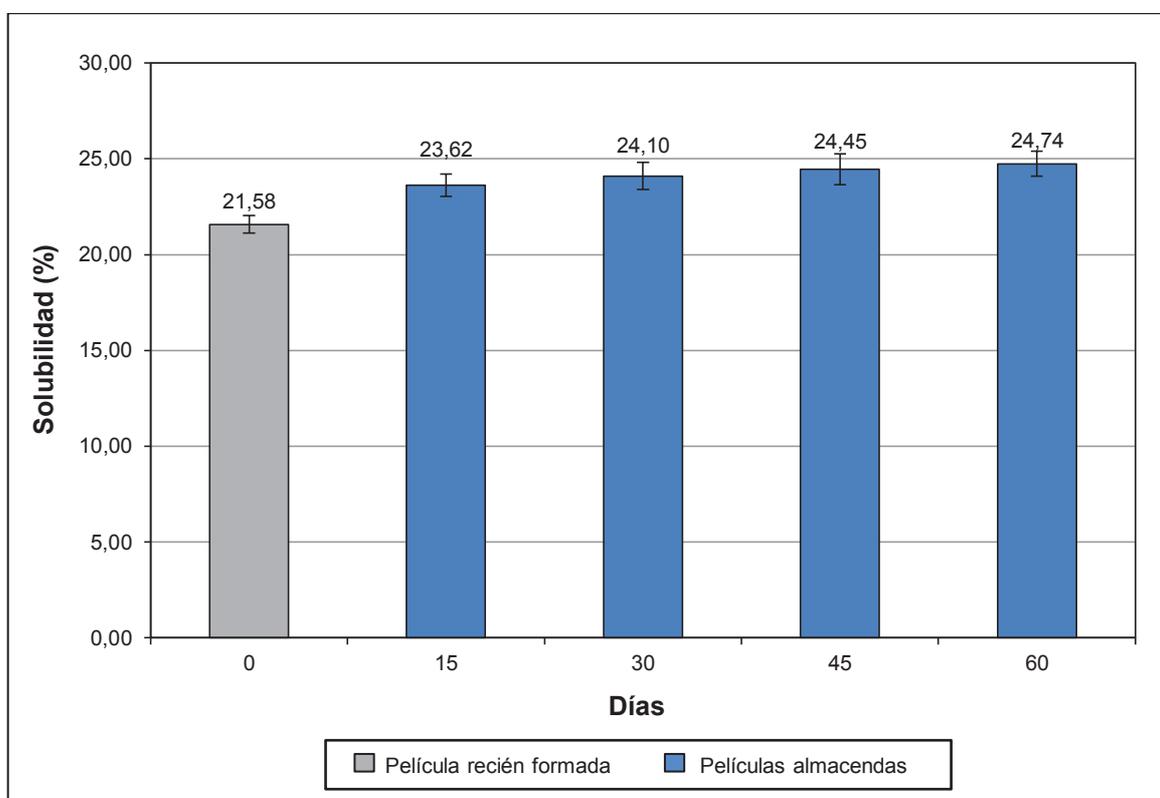


Figura 3.24. Comparación de la solubilidad en agua de las películas recién elaboradas con las almacenadas

Se puede observar en la Figura 3.24 que la solubilidad en agua de las películas almacenadas durante los primeros 15 días tiene una tendencia ascendente en comparación a la solubilidad en agua de las películas recién elaboradas. A partir del día 30 la solubilidad en agua de las películas almacenadas se vuelve estable. Esto indica que existe un aumento significativo ($p < 0,05$) en la solubilidad en agua con el almacenamiento de las películas.

3.6.2 ENSAYOS DE PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

La variación de la permeabilidad al vapor de agua de las películas con el tiempo, se detallan en la Figura 3.25.

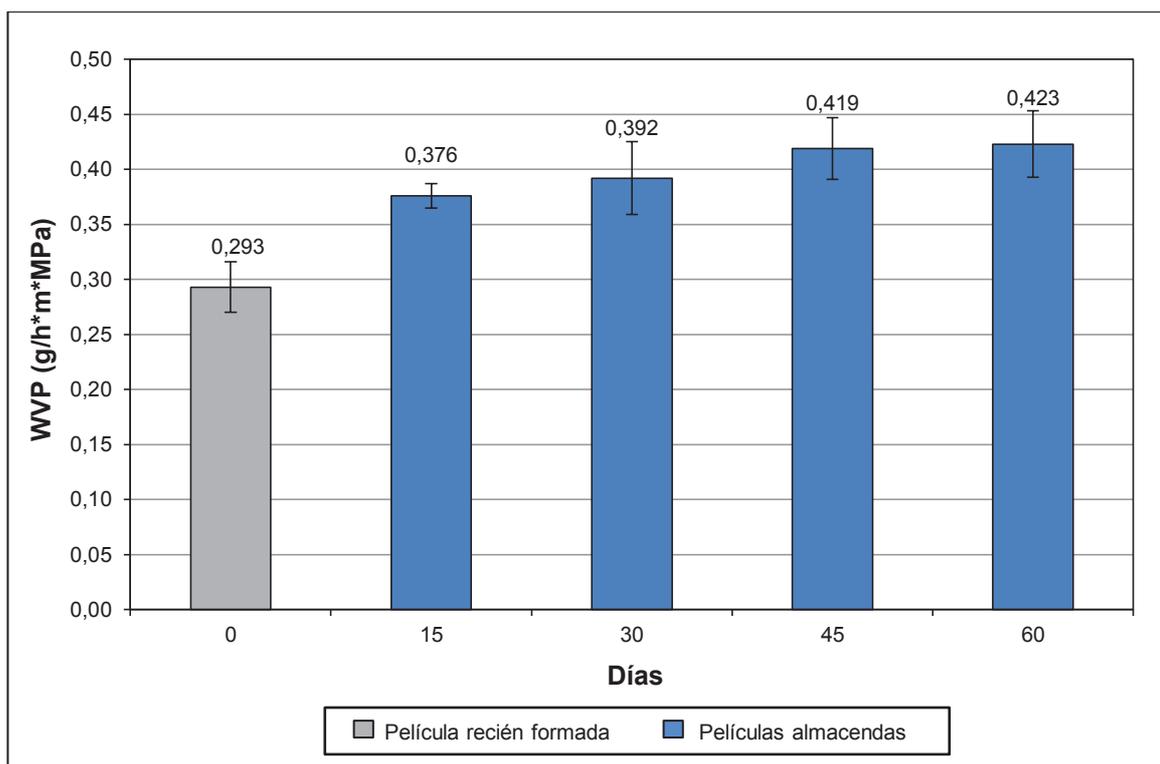


Figura 3.25. Comparación de la permeabilidad al vapor de agua de las películas recién elaboradas con las almacenadas

Los resultados indican que la permeabilidad al vapor de agua de las películas almacenadas durante los primeros 15 días aumenta en comparación con los valores de permeabilidad de las películas recién elaboradas. A partir del día 30 la

permeabilidad al vapor de agua de las películas almacenadas se vuelve estable. Existe un aumento significativo ($p < 0,05$) en la permeabilidad al vapor de agua con el almacenamiento de las películas.

3.6.3 ENSAYOS DE COLOR

Los cambios de color de las películas con el tiempo de almacenamiento, se presentan en la Figura 3.26.

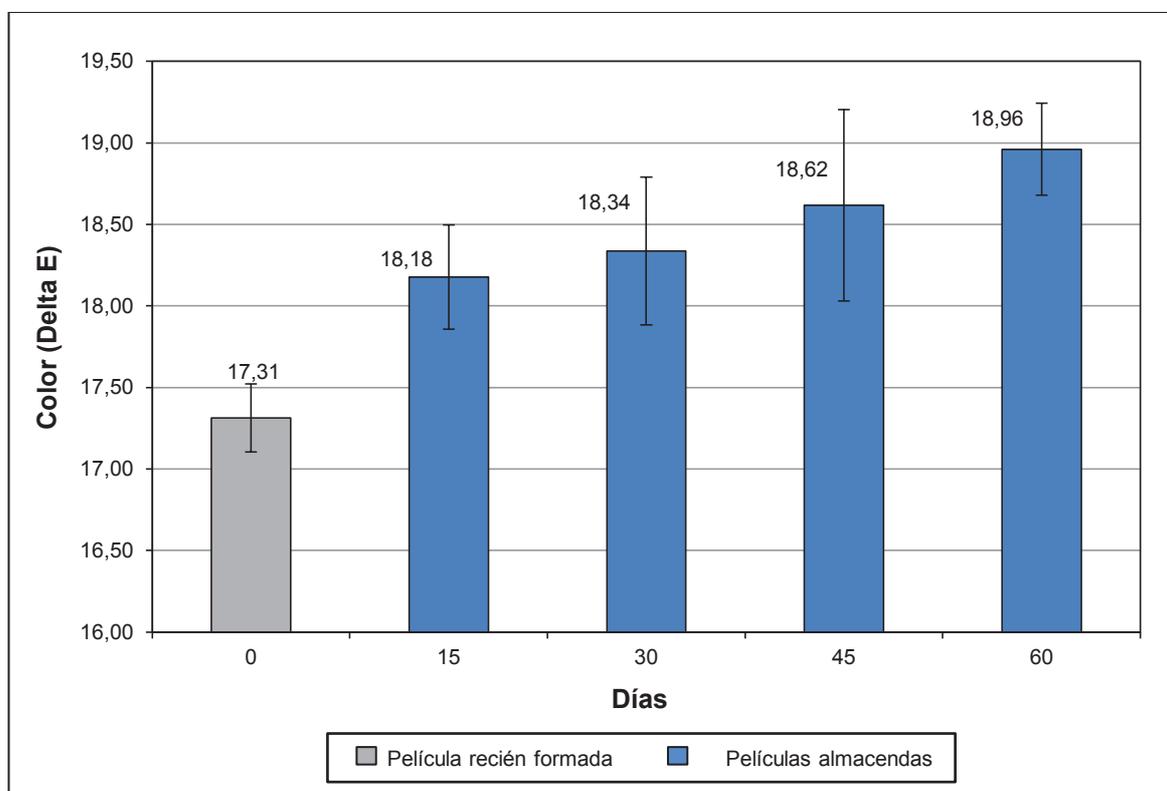


Figura 3.26. Comparación del color de las películas recién elaboradas con las almacenadas

Como se puede observar en la Figura 3.26, el efecto del tiempo de almacenamiento de las películas hace que la variación de color aumente, que se vuelva más opaca.

Existe un aumento significativo ($p < 0,05$) en el color con el almacenamiento de las películas durante los primeros 15 días. A partir del día 30 el color de las películas

almacenadas se vuelve estable. Esto afecta a la apariencia de la película, ya que el color es una característica de exigencia comercial por parte del consumidor, el mismo que varía con el tiempo de almacenamiento.

3.6.4 ENSAYOS DE TRACCIÓN

Los resultados del almacenamiento de las películas sobre la resistencia a la tracción se observa en la Figura 3.27.

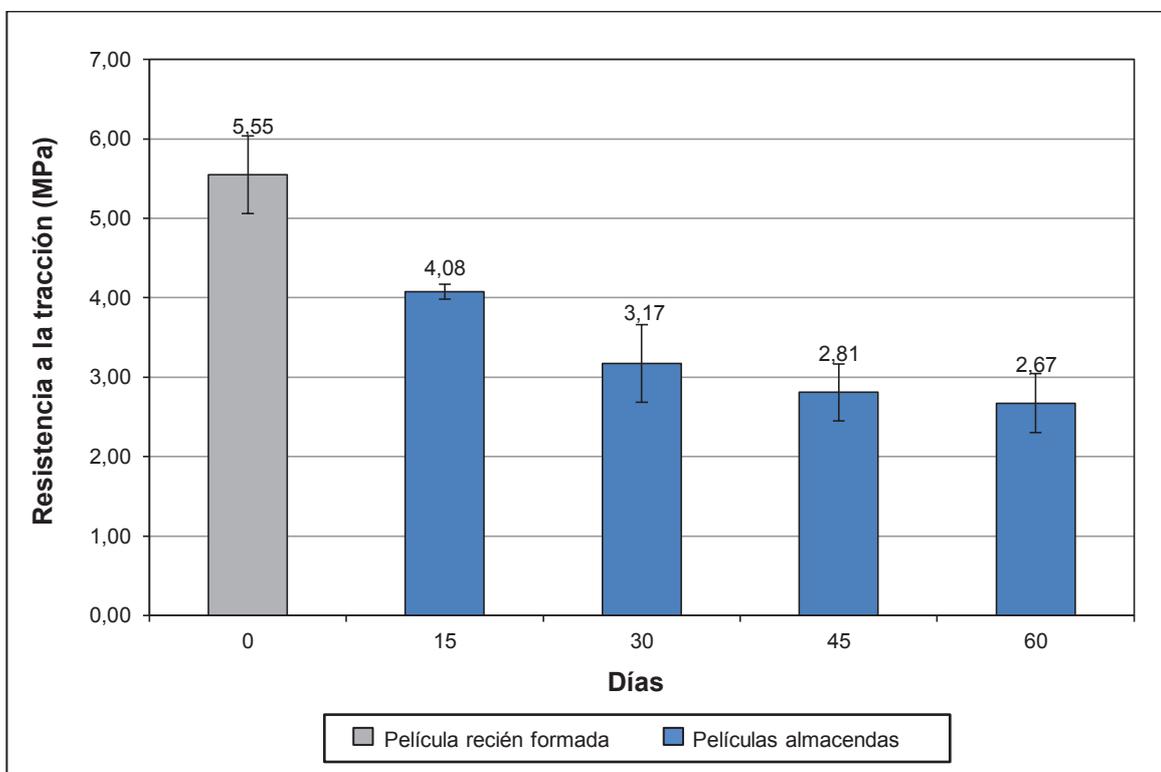


Figura 3.27. Comparación de la resistencia a la tracción de las películas recién elaboradas con las almacenadas

Se puede observar en la Figura 3.27 que la resistencia a la tracción de las películas almacenadas durante los primeros 30 días disminuye en comparación con las películas recién elaboradas. A partir del día 45 la resistencia a la tracción de las películas almacenadas se vuelve estable. Existe una disminución significativa ($p < 0,05$) en la resistencia a la tracción con el almacenamiento de las películas.

3.6.5 ENSAYOS DE ELONGACIÓN

En la Figura 3.28 se muestra la comparación de los resultados del porcentaje de elongación a la ruptura de las películas recién elaboradas con las películas almacenadas.

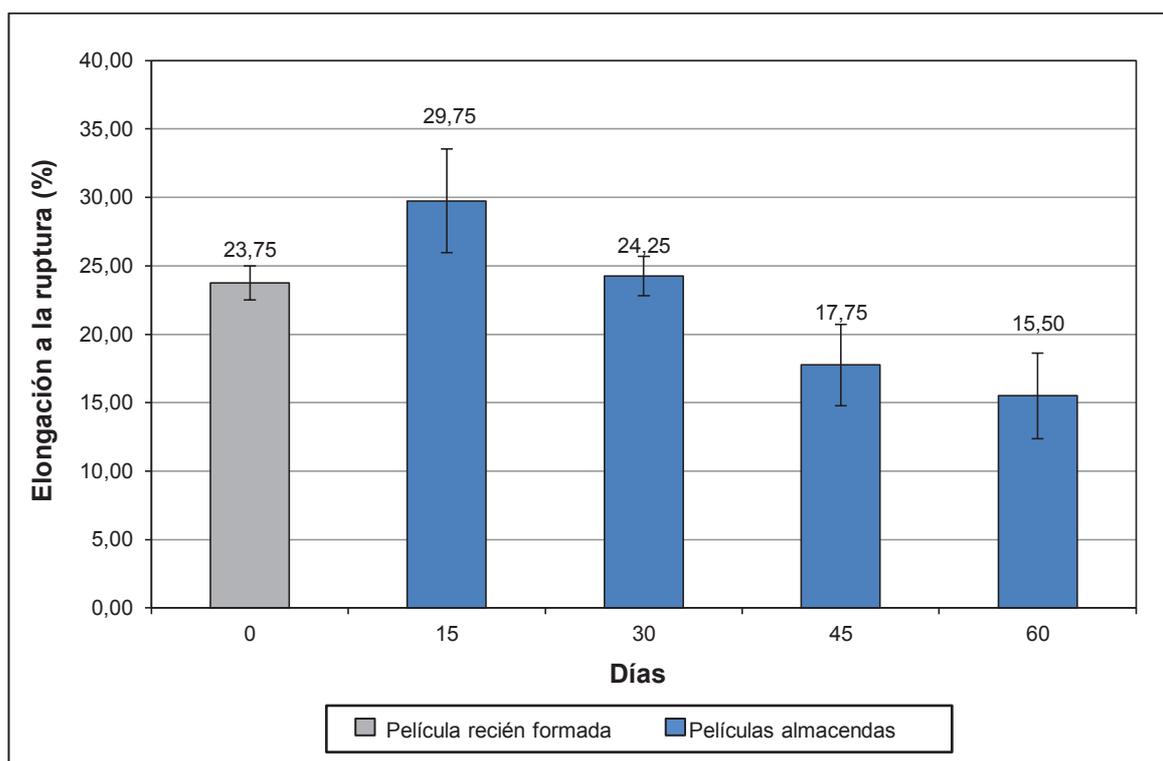


Figura 3.28. Comparación de la elongación a la ruptura de las películas recién elaboradas con las almacenadas

Se puede observar que las películas almacenadas durante los primeros 15 días presentan un aumento significativo en comparación con la película recién elaborada. Mientras que a los 30 días presenta una disminución significativa, la cual se intensifica hasta los 45 días, y a los 60 días la elongación de las películas se vuelve estable, como se observa en la Figura 3.28. Por lo tanto, si existe una disminución significativa ($p < 0,05$) en la elongación a la ruptura con el almacenamiento de las películas.

El efecto del tiempo de almacenamiento hace que las películas se vuelvan menos rígidas y menos flexibles.

3.6.6 ENSAYOS DE DESGARRE

Los resultados de resistencia al desgarre de las películas recién elaboradas y almacenadas, se presenta en la Figura 3.29.

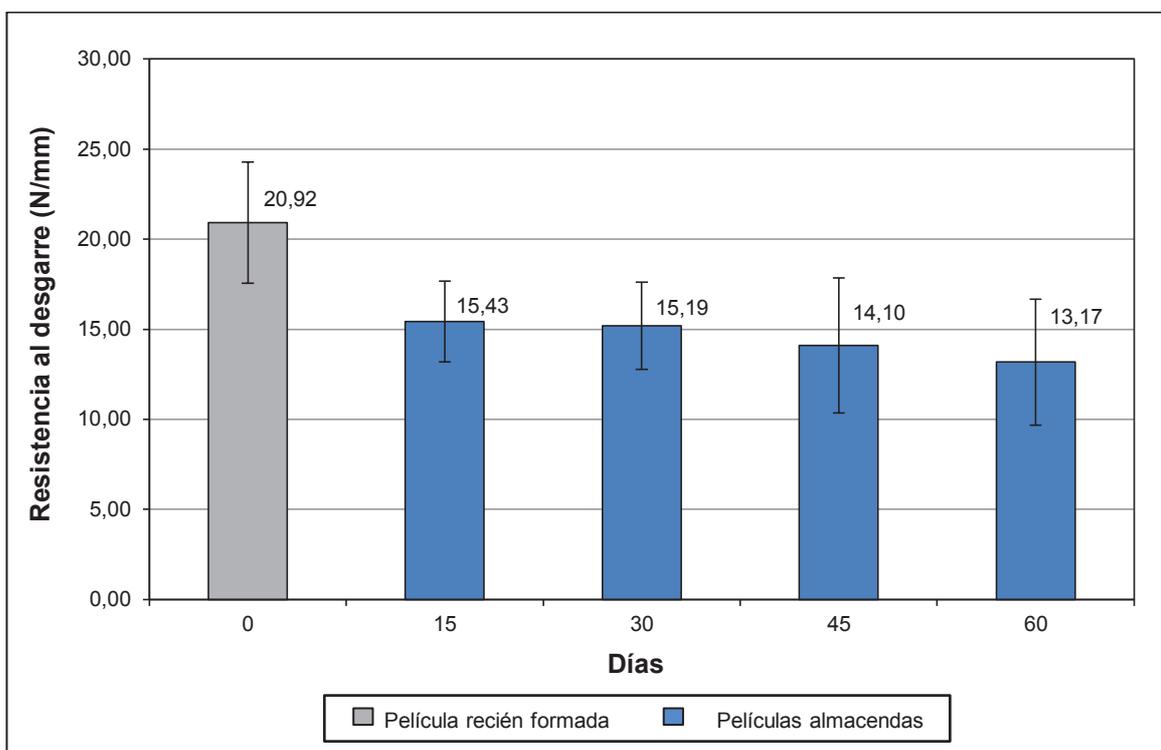


Figura 3.29. Comparación de la resistencia al desgarre de las películas recién elaboradas con las almacenadas

Las películas almacenadas durante los primeros 15 días presentan una disminución significativa ($p < 0,05$) en los resultados en comparación con la resistencia al desgarre de las películas recién elaboradas. A partir del día 30 la resistencia al desgarre de las películas almacenadas se vuelve estable.

3.7 COMPARACIÓN DE PROPIEDADES DE PELÍCULAS DE HARINA Y PELÍCULAS DE OTROS MATERIALES

El objetivo de comparar las propiedades de las películas F1 (4 % p/p de harina de quinua y 25 % de glicerol) y F2 (4 % p/p de harina de quinua, 25 % de glicerol,

1,5 % de almidón modificado de yuca y 1,5 % de montmorillonita), con diferentes películas de harina y de otros materiales fue realizar una evaluación más completa, la misma que servirá para concluir sobre los resultados obtenidos.

Se compararon las propiedades de permeabilidad al vapor de agua, color y propiedades mecánicas (resistencia a la tracción y elongación a la ruptura).

En las Figuras 3.30 y 3.31 se observa la comparación para la permeabilidad al vapor de agua de las películas a partir de diferentes materiales.

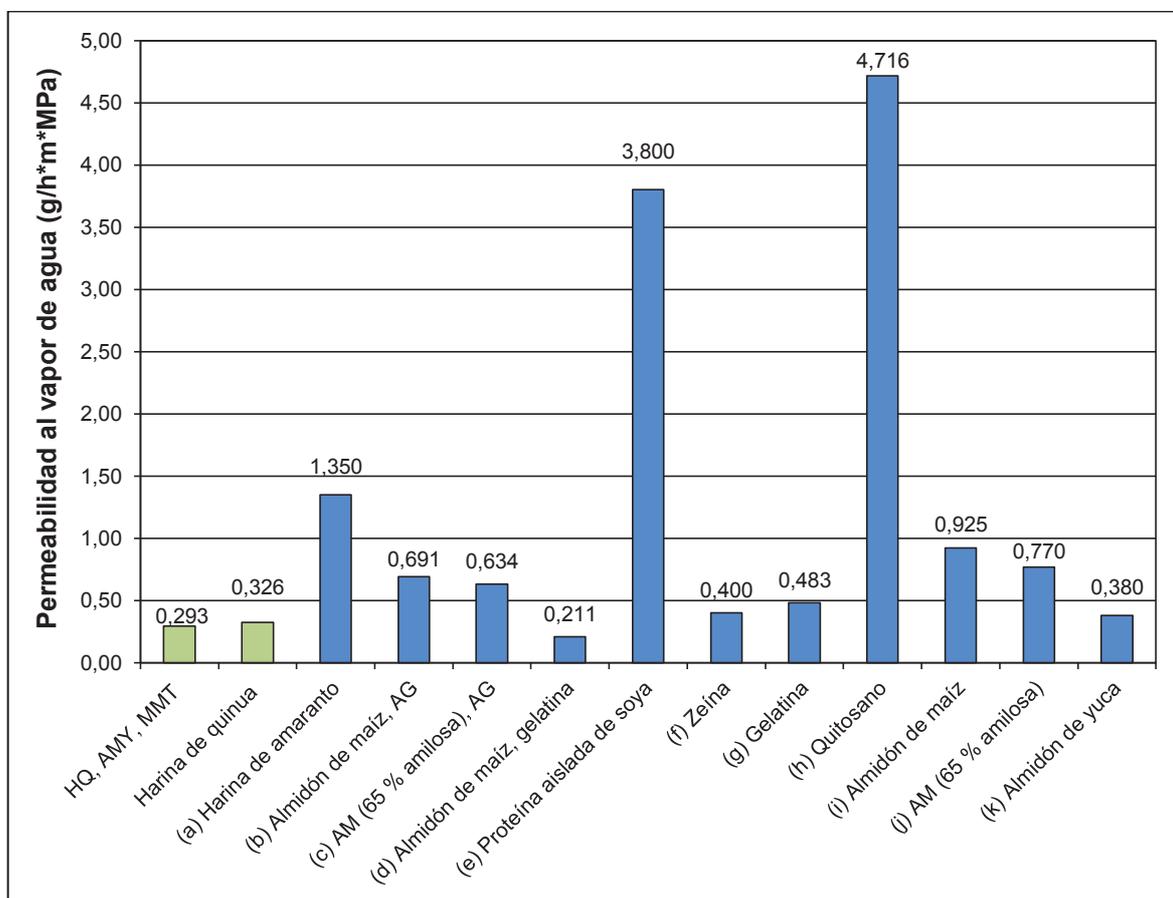


Figura 3.30. Comparación de la permeabilidad al vapor de agua de las películas de harina de quinua (F1) y harina de quinua, 1,5 % de AMY y 1,5 % de MMT (F2) con la permeabilidad de películas de otros biopolímeros

- (a) 4 % (p/p) de harina de amaranto (*Amaranthus cruentus*), 20 % (p/p HA) de glicerol (Tapia, 2006, p. 179); (b) Almidón de maíz (25 % amilosa), aceite de girasol, (c) Almidón de maíz (65 % amilosa), aceite de girasol, (i) Almidón de maíz (25 % amilosa) y (j) Almidón de maíz (65 % amilosa) (García et al., 2000, p. 944); (d) Almidón de maíz, gelatina (4:1) (Fakhouri, 2009, p. 87); (e) Proteína aislada de soya, glicerol (85 %, 15 %) (Kumar et al., 2010b, p. 487); (f) Zeína, glicerol (4,9:1) (McHugh y Krochta, 1994b, p. 181); (g) Gelatina (Ferreira, 2006, p. 67); (h) Quitosano, glicerol (80 %, 20 %) (Rhim et al., 2006, p. 5 819); (k) Almidón de yuca 5 % (p/p), glicerol 1 % (p/p) y sorbitol 1 % (p/p) (Bracho, 2004, p. 158).

En la Figura 3.30 se observa que la película de harina de quinua (F1) presenta una excelente propiedad de barrera al vapor de agua, ya que el valor de permeabilidad obtenido en esta investigación fue menor que el reportado por otros autores para películas de almidón y de proteína. Dado que la harina de quinua presentan un mayor contenido de almidón, el cual tiene un porcentaje alto de amilopectina (91,46 %), se esperaba que las películas presenten una permeabilidad al vapor de agua similar a las películas de almidón, pero la presencia de lípidos en la película cambió este comportamiento y mejoró la permeabilidad al vapor de agua. Los lípidos pueden formar interacciones con el almidón y la proteína presente en la película de harina de quinua, creando regiones hidrófobas que impiden la difusión del agua, a través de la película. Por lo tanto, las características hidrofóbicas del lípido permitió obtener una película con una permeabilidad al vapor de agua más baja que las otras películas de almidón como se indica en la Figura 3.29 (García et al., 2000, p. 947). El efecto de los lípidos se puede observar en las películas de almidón de maíz, con diferentes contenidos de amilosa 25 y 65 %, y aceite de girasol, que presentaron valores de permeabilidad de 0,691 y 0,634 g/h*m*MPa, respectivamente, mientras que las películas elaboradas sin adición de lípidos, mostraron valores de 0,925 y 0,770 g/h*m*MPa, respectivamente.

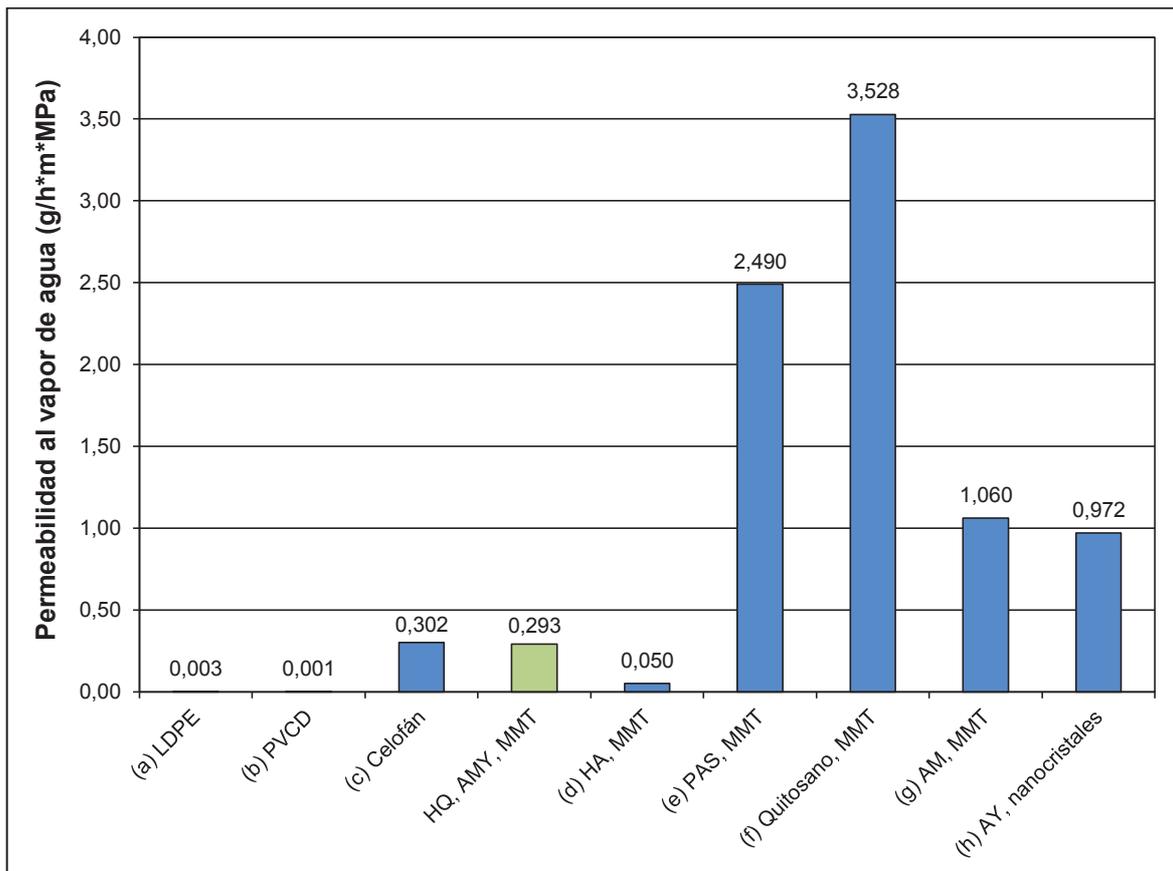


Figura 3.31. Comparación de la permeabilidad al vapor de agua de la película de harina de quinua, 1,5 % de AMY y 1,5 % de MMT (F2) con la permeabilidad de películas de otros materiales

(a) Polietileno de baja densidad, (b) cloruro de polivinilideno y (c) (García et al., 2009, p. 192); (d) 4 % (p/p) de harina de amaranto (*Amaranthus cruentus*), 25 % (p/p HA) de glicerol, 9,4 % (p/p HA) de MMT (Villamán, 2010, p. 55); (e) Proteína aislada de soya, glicerol, MMT (75 %, 15 %, 10 % composición final de la película) (Kumar et al., 2010b, p. 487); (f) Quitosano (80 % p/p), glicerol (20 % p/p), MMT (5 % p/p de quitosano) (Rhim et al., 2006, p. 5 819); (g) Almidón de maíz, 15 % (p/p) de glicerol, 6 % (p/p) de MMT (Tang et al., 2008, p. 437); (h) Almidón de yuca, 2,5 % (p/p) de almidón modificado de maíz waxy (García et al., 2009b, p. 175).

La película de harina de quinua con 1,5 % de almidón modificado de yuca y 1,5 % de montmorillonita (F2) presenta un valor más bajo de permeabilidad al vapor de agua que las películas elaboradas con los diferentes biopolímeros como se aprecia en la Figura 3.30, y es comparable con el valor de permeabilidad del celofán. Sin embargo, el valor de permeabilidad de la película F2 es todavía más alto en comparación con los plásticos como el polietileno de baja densidad (LDPE), y cloruro de polivinilideno (PVDC) (García et al., 2009, p. 192). Esto puede limitar la aplicación de estas películas como envases para alimentos con alto contenido de humedad, tales como frutas y verduras frescas como se muestra en la Figura 3.31.

En relación al color, los valores consultados para películas de biopolímeros como para películas sintéticas, se presenta en la Figura 3.32.

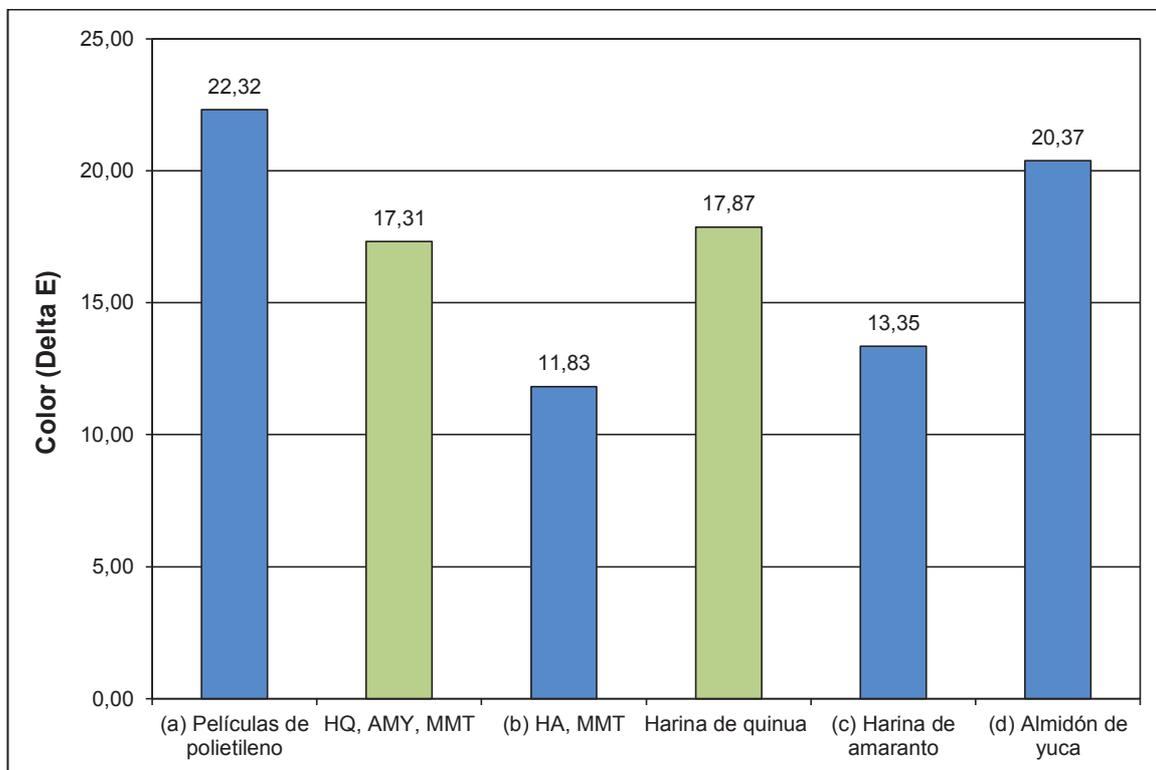


Figura 3.32. Comparación del ΔE de las películas de harina de quinua (F1) y harina de quinua, 1,5 % de AMY y 1,5 % de MMT (F2) con películas de otros materiales

(a) Películas de polietileno y (d) Almidón de yuca 5 % (p/p), glicerol 1 % (p/p) y sorbitol 1 % (p/p) (Bracho, 2004, p. 159); (b) 4 % (p/p) de harina de amaranto (*Amaranthus cruentus*), 25 % (p/p HA) de glicerol, 9,4 % (p/p HA) de MMT (Villamán, 2010, p. 65); (c) 4 % (p/p) de harina de amaranto (*Amaranthus cruentus*), 20 % (p/p HA) de glicerol (Tapia, 2006, p. 181)

En la Figura 3.32 se puede observar que las película de harina de quinua con 1,5 % almidón modificado de yuca y 1,5 % montmorillonita (F2) tienen un menor valor de variación de color que las películas de polietileno y de almidón de yuca, reflejando una mayor transparencia, sin embargo tiene un mayor valor que las películas de harina de amaranto y montmorillonita, siendo más opacas. A pesar de que las películas de harina de quinua presenten un color amarillento no les resta su transparencia.

La resistencia a la tracción y elongación a la ruptura de las películas de diferentes materiales se reporta en la Figura 3.33, 3.34 y 3.35.

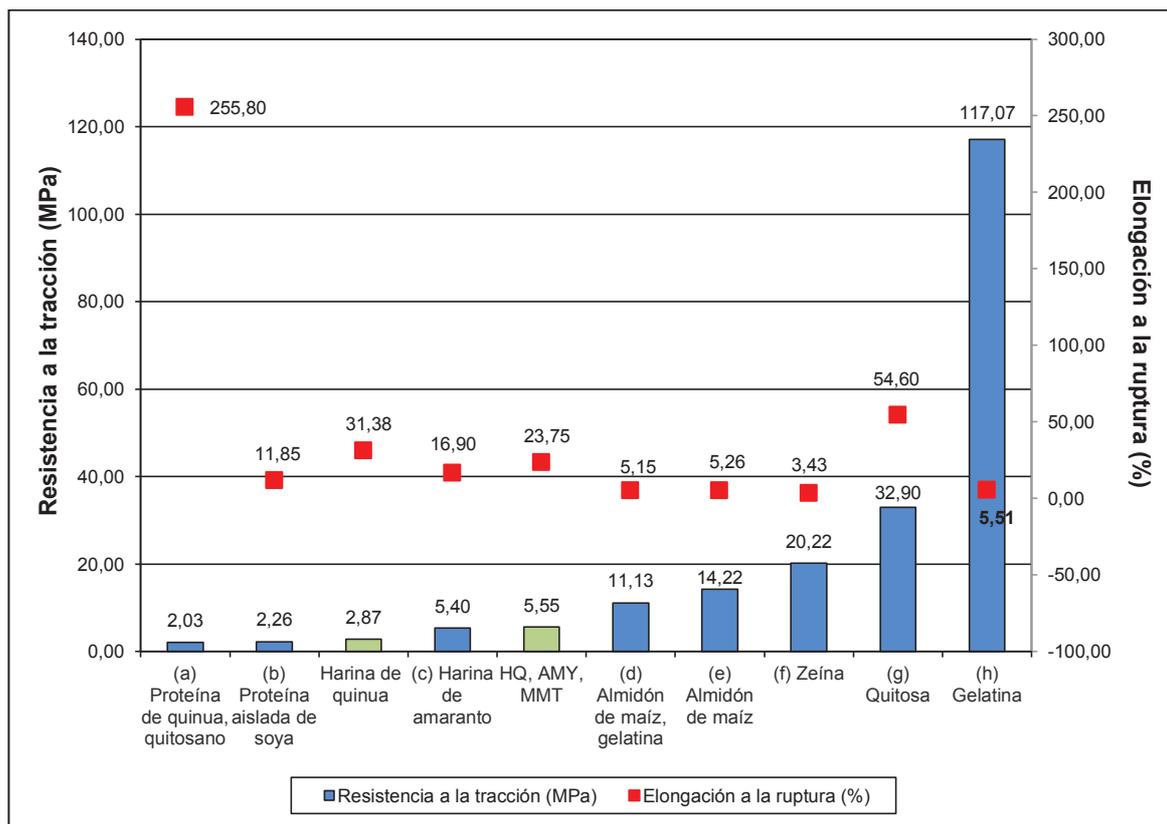


Figura 3.33. Comparación de la resistencia a la tracción y elongación a la ruptura de las películas de harina de quinua (F1) y harina de quinua, 1,5 % de AMY y 1,5 % de MMT (F2) con la resistencia a la tracción y elongación de películas de otros biopolímeros

(a) Proteína de quinua, quitosano (1:1) (Villamán, 2007, p. 50); (b) Proteína aislada de soya, glicerol (85 %, 15 %) (Kumar et al., 2010b, p. 486); (c) 4 % (p/p) de harina de amaranto (*Amaranthus cruentus*), 20 % (p/p HA) de glicerol (Tapia, 2006, p. 178); (d) Almidón de maíz, gelatina (4:1) (Fakhouri, 2009, p. 89); (e) Almidón de maíz, 15 % (p/p) de glicerol (Tang et al., 2008, p. 438); (f) Zeína, polyethylene glycol (85 %, 15 %) (Marzo, 2010, p. 80); (g) Quitosano, glicerol (80 %, 20 %) (Rhim et al., 2006, p. 5 819); (h) Gelatina (Ferreira, 2006, p. 85).

En la Figura 3.33 se observa que las películas de almidón de maíz y de harina de quinua, presentan una diferencia entre los valores de resistencia a la tracción y elongación a la ruptura, siendo las películas de harina de quinua menos resistentes (2,87 MPa), pero más flexibles (31,38 %), ya que presentan un menor valor de resistencia a la tracción y un mayor valor de elongación en comparación con las películas de almidón de maíz. El contenido de proteínas y lípidos presentes en la harina de quinua, dio características mecánicas diferentes, confiriendo mayor flexibilidad y disminuyendo la resistencia. Este efecto de las proteínas se puede observar en las películas de proteína aislada de soya y de proteína de quinua y quitosano, que presentan menor resistencia y mayor elongación.

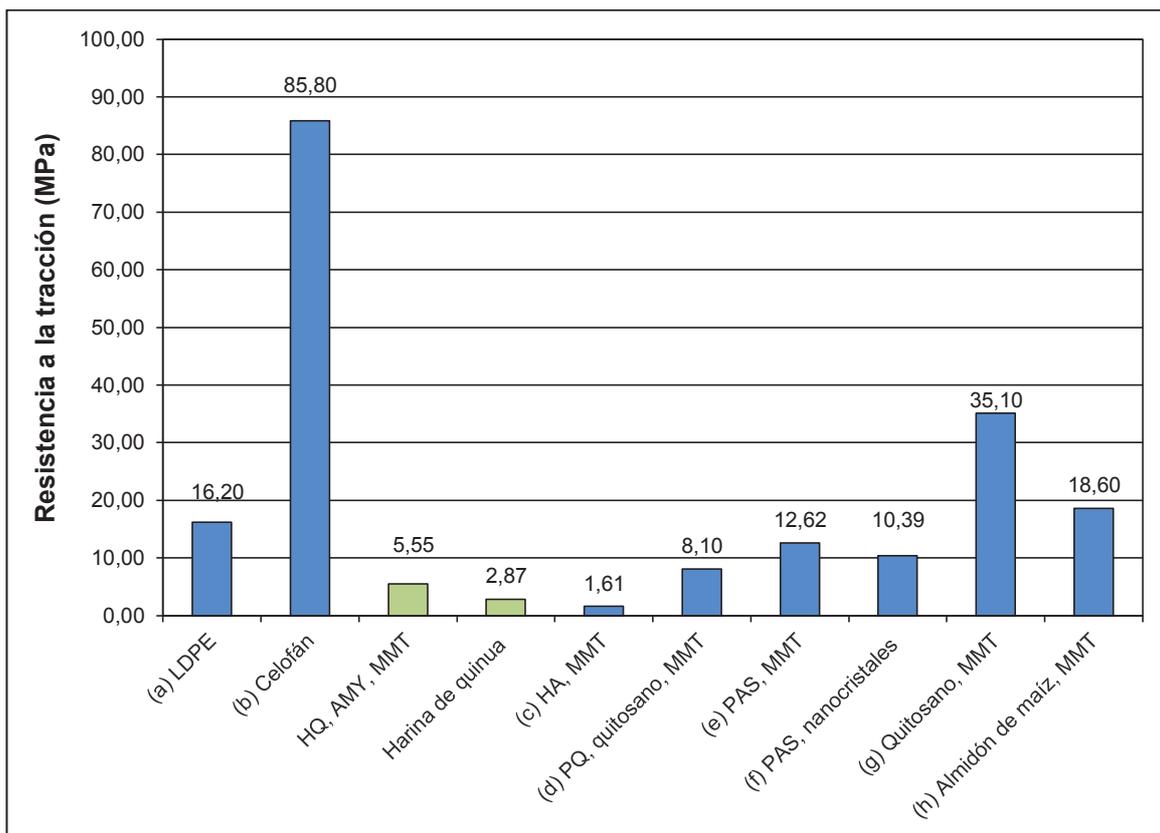


Figura 3.34. Comparación de la resistencia a la tracción de la película de harina de quinua, 1,5 % de AMY y 1,5 % de MMT (F2) con la resistencia de películas de otros materiales

(a) Polietileno de baja densidad y (b) Celofán (García et al., 2009, p. 197); (c) 4 % (p/p) de harina de amaranto (*Amaranthus cruentus*), 25 % (p/p) HA de glicerol, 9,4 % (p/p) HA de MMT (Villamán, 2010, p. 54); (d) Proteína de quinua, quitosano, MMT (5 % p/p de quitosano) (Abarca, 2012, p. 29); (e) Proteína aislada de soya, glicerol, MMT (75 %, 15 %, 10 % composición final de la película) (Kumar et al., 2010b, p. 486); (f) Proteína aislada de soya, 2,2 % (p/p) de almidón modificado de arveja (Zheng et al., 2009, p. 476); (g) Quitosano (80 % p/p), glicerol (20 % p/p), MMT (5 % p/p de quitosano) (Rhim et al., 2006, p. 5 819); (h) Almidón de maíz, 15 % (p/p) de glicerol, 6 % (p/p) de MMT (Tang et al., 2008, p. 438).

En Figura 3.33 y 3.34, se observa que las películas de harina quinua, con 1,5 % de AMY y 1,5 % de MMT (F2) presentan un valor mayor de resistencia a la tracción al comparar con las películas de harina de amaranto y montmorillonita, de proteína de quinua y quitosano y de proteína aislada de soya, pero poseen un valor que es comparable con las películas de harina de amaranto. Sin embargo se observa una notable variación con la resistencia a la tracción de las películas compuesta y sintéticas, siendo estas mayores que la película harina quinua, 1,5 % de AMY y 1,5 % de MMT. A pesar de que las películas sintéticas como el polietileno de baja densidad y el celofán, presentan una mayor resistencia a la tracción tienen una desventaja frente a las películas a base de biopolímeros, no son biodegradables.

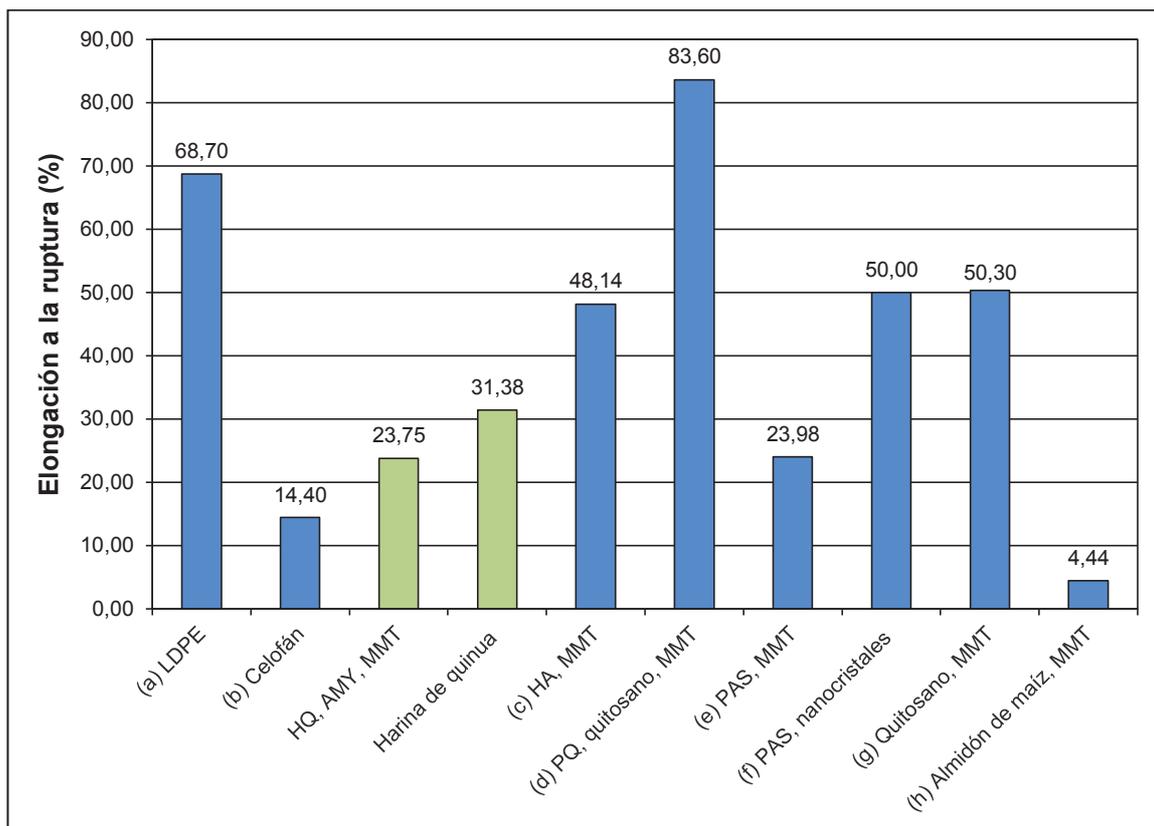


Figura 3.35. Comparación de la elongación a la ruptura de la película de harina de quinua, 1,5 % de AMY y 1,5 % de MMT (F2) con la elongación de películas de otros materiales

(a) Polietileno de baja densidad y (b) Celofán (García et al., 2009, p. 197); (c) 4 % (p/p) de harina de amaranto (*Amaranthus cruentus*), 25 % (p/p HA) de glicerol, 9,4 % (p/p HA) de MMT (Villamán, 2010, p. 54); (d) Proteína de quinua, quitosano, MMT (5 % p/p de quitosano) (Abarca, 2012, p. 29); (e) Proteína aislada de soya, glicerol, MMT (75 %, 15 %, 10 % composición final de la película) (Kumar et al., 2010b, p. 486); (f) Proteína aislada de soya, 2,2 % (p/p) de almidón modificado de arveja (Zheng et al., 2009, p. 476); (g) Quitosano (80 % p/p), glicerol (20 % p/p), MMT (5 % p/p de quitosano) (Rhim et al., 2006, p. 5 819); (h) Almidón de maíz, 15 % (p/p) de glicerol, 6 % (p/p) de MMT (Tang et al., 2008, p. 438).

La elongación a la ruptura de las películas de harina de quinua con 1,5 de AMY y 1,5 de MMT elaboradas en esta investigación presentan valores menores que el polietileno de baja densidad; sin embargo, presentan un valor mayor que el celofán y la película de almidón de maíz y montmorillonita, y un valor similar con las películas de proteína aislada de soya, MMT como se observar en la Figura 3.35.

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

1. La caracterización química de la harina de quinua mostró que el contenido de proteínas es 14,69 %, extracto etéreo 8,24 %, amilosa 8,54 %, cenizas 2,49 % y fibra cruda 1,94 %.
2. La hidrólisis ácida causó cambios en la morfología del almidón presentando una forma oblonga irregular, con un tamaño promedio de 11,68 μm , sin embargo su estructura cristalina no cambia con respecto al almidón nativo.
3. Se obtuvo películas de harina de quinua y glicerol con una coloración amarillenta, elongación a la ruptura intermedia (31,38 %), baja resistencia mecánica (2,87 MPa), baja solubilidad (25,16 %) y buenas propiedades de barrera al vapor de agua (0,326 $\text{g/h}\cdot\text{m}\cdot\text{MPa}$) en comparación con las películas de almidón de maíz (0,925 $\text{g/h}\cdot\text{m}\cdot\text{MPa}$) y de proteína aislada de soya (3,8 $\text{g/h}\cdot\text{m}\cdot\text{MPa}$).
4. La aplicación de 30 minutos de baño ultrasonido a la solución de harina de quinua, almidón modificado de yuca y montmorillonita, permitió una dispersión uniforme del almidón modificado y de la montmorillonita en la matriz polimérica (harina de quinua), incrementado la resistencia a la tracción de las películas.
5. Se obtuvieron películas de harina de quinua, almidón modificado de yuca y montmorillonita, mediante el método de vaciado con evaporación de solvente, con una coloración amarillenta.
6. La película elaborada con 4% (p/p) de harina de quinua, 25 % (p/p HQ) de glicerol, 1,5 % (p/p HQ) de almidón modificado de yuca y 1,5 % (p/p HQ) de montmorillonita, obtuvo la menor permeabilidad al vapor de agua

(0,284 g/m²h*MPa) y la menor solubilidad (21,58 %) en relación a la película de harina de quinua.

7. La película elaborada con 4% (p/p) de harina de quinua, 25 % (p/p HQ) de glicerol, 1,5 % (p/p HQ) de almidón modificado de yuca y 1,5 % (p/p HQ) de montmorillonita, obtuvo la mayor resistencia a la tracción (5,56 MPa) y al desgarre (20,92 N/mm), sin embargo, la elongación a la ruptura (23,96 %) fue menor en relación a la película de harina de quinua.
8. La permeabilidad al vapor de agua de la película elaborada con 4% (p/p) de harina de quinua, 25 % (p/p HQ) de glicerol, 1,5 % (p/p HQ) de almidón modificado de yuca y 1,5 % de montmorillonita (0,284 g/m²h*MPa), resultó ser mayor que la del polietileno de baja densidad (0,003 g/m²h*MPa) y similar a la del celofán (0,30 g/m²h*MPa).
9. La película elaborada con 4% (p/p) de harina de quinua, 25 % (p/p HQ) de glicerol y 5 % (p/p HQ) de almidón modificado de yuca, obtuvo la mayor permeabilidad al vapor de agua (0,362 g/m²h*MPa) y similar elongación a la ruptura (27,19 %) y solubilidad en agua (24,95 %) en relación a la película de harina de quinua.
10. El almacenamiento de las películas durante dos meses a $21,1 \pm 0,9$ °C y $41,5 \pm 1,1$ % de humedad relativa, causó un aumento en la solubilidad y permeabilidad al vapor de agua y una disminución en la resistencia a la tracción, al desgarre y en la elongación a la ruptura.
11. Se obtuvieron películas de harina de quinua con 1,5 % de almidón modificado de yuca y 1,5 % de montmoillonita, que se pueden emplear para envasar material para abono (compost) y como separadores de componentes en el interior de comidas heterogéneas.

4.2 RECOMENDACIONES

1. Realizar otras modificaciones químicas al almidón nativo para mejorar las propiedades mecánicas y de barrera de las películas.
2. La montmorillonita empleada en este trabajo es de origen natural y se probó que puede ser utilizada como material de refuerzo en las películas de harina de quinua y que mejora las propiedades mecánicas y de barrera de las películas. Por lo cual se recomienda modificar a la arcilla para hacerla más compatible con el polímero y así obtener una menor permeabilidad al vapor de agua y una mayor resistencia a la tracción y al desgarre.
3. Realizar pruebas de degradabilidad a las películas, con el fin de evaluar y observar el cambio producido en condiciones ambientales.

BIBLIOGRAFÍA

1. Abarca, L. (2012). *Incorporación de nanopartículas de arcilla en películas comestibles de quitosano-quínoa (Chenopodium quinoa Willd)*. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero en Alimentos). Universidad de Chile, Santiago, Chile.
2. Angellier, H., Choisnard, L., Molina-Boisseau, S., Ozil, P. y Dufresne, A. (2004). Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology. *Biomacromolecules*, 5(4), 1 545-1 551.
3. Angellier, H., Molina-Boisseau, S., Dole, P. y Dufresne, A. (2006). Thermoplastic starch-waxy maize starch nanocrystals nanocomposites. *Biomacromolecules*, 7(2), 531-539.
4. AOAC. (2005). *Official Methods of Analysis of AOAC International*. (18va. ed.). Maryland, USA.
5. Arvanitoyannis, I., Nakayama, A. y Aiba, S. (1998). Chitosan and gelatin based films: state diagrams, mechanical and permeation properties. *Carbohydrate Polymers*, 37(4), 371-382.
6. ASTM. American Society for Testing and Materials. (2010). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Method D882-10. Philadelphia.
7. ASTM. American Society for Testing and Materials. (2009). Standard test method for tear resistance (graves tear) of plastic film and sheeting. Method D1004-09. Philadelphia.

8. ASTM. American Society for Testing and Materials. (2010). Standard test method for water vapor transmission of materials. Method E96/E96M-10. Philadelphia.
9. Aylmore, L. (1977). Microporosity in montmorillonite from nitrogen and carbon dioxide sorption. *Clays and clay minerals*, 25(2), 148-154.
10. Baldwin, E., Nisperos-Carriedo, M. y Baker, R. (1995). Edible coatings for lightly processed fruits and vegetables. *Horticultural Science*, 30(1), 35-40.
11. Baldwin, E. y Hagenmaier, R. (2011). Introduction. En Baldwin, E., Hagenmaier, R. y Bai, Jinhe. (Ed.). *Edible coatings and films to improve food quality, second edition*, (pp. 1-12). New York, USA: CRC Press.
12. Bergaya, F. y Lagaly, G. (2006). General Introduction: Clays, clay minerals and clay science. En Bergaya, F., Theng, B. y Lagaly, G. (Ed.). *Handbook of clay science* (pp. 1-18). Netherlands: Elsevier, Academic Press.
13. Biquet, B. y Labuza, T. (1988). Evaluation of the moisture permeability characteristics of chocolate films as an edible moisture barrier. *Journal of Food Science*, 53(4), 989-998.
14. Blanco-Pascual, N., Fernández-Martín, F. y Montero, P. (2013). Jumbo squid (*Dosidicus gigas*) myofibrillar protein concentrate for edible packaging films and storage stability. *LWT - Food Science and Technology*, 53(2), 543-550.
15. Bourtoom, T. (2008). Edible films and coatings: characteristic and properties. *International Food Research Journal*, 15(3), 1-8.

16. Bourtoom, T. (2009). Edible protein films: properties enhancement. *International Food Research Journal*, 16(1), 1-9.
17. Bracho, M. (2004). *Desarrollo y caracterización de láminas biodegradables y comestibles elaboradas en base de almidones no tradicionales: Yuca (Manihot esculenta), Camote (Ipomoea batatas) y Achira (Canna edulis)*. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero químico). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
18. Cheetham, N. y Tao, L. (1998). Variation in Crystalline Type with Amylose Content in Maize Starch Granules: An X-ray Powder Diffraction Study. *Carbohydrate Polymers*, 36(4), 277-284.
19. Chen, R., Lin, J. y Yang, M. (1994). Relationships between the chain flexibilities of chitosan molecules and the physical properties of their casted films. *Carbohydrate Polymers*, 24(1), 41-46.
20. Chuayjuljit, S., Hosililak, S. y Athisart, A. (2009). Thermoplastic cassava starch/sorbitol-modified montmorillonite nanocomposites blended with low density polyethylene: properties and biodegradability study. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 19(1), 59-65.
21. Cuq, B., Aymard, C., Cuq, J. y Guilbert, S. (1995). Edible packaging films based on fish myobrillar proteins: formulation and functional properties. *Journal of Food Science*, 60(6), 1 369-1 374.
22. Danganan, K., Tomasula, P. y Qi, P. (2009). Structure and function of protein-based edible films and coatings. En Embuscado, M. y Huber, K. (Ed.). *Edible films and coatings for food applications*, (pp. 25-56). New York, USA: Springer.

23. Debeaufort, F. y Voilley, A. (2009). Lipid-based edible films and coatings. En Embuscado, M. y Huber, K. (Ed.). *Edible films and coatings for food applications*, (pp. 135-168). New York, USA: Springer.
24. Defloor, I., Dehing, I. y Delcour, J.A. (1998). Physico-chemical properties of cassava starch. *Starch*, 50(2-3), 58-64.
25. Diario "La Hora". (2012). *La yuca es resistente ante el cambio climático*. Recuperado de http://www.lahora.com.ec/index.php/noticias/show/1101292677/-1/La_yuca_es_resistente_ante_el_cambio_clim%C3%A1tico.html#UeNRul3rx7k (Octubre, 2012).
26. Doane, W. (2006). USDA Research on Starch-Based Biodegradable Plastics. *Starch*, 44(8), 293-295.
27. Duan, B., Sun, P., Wang, X. y Yang, C. (2011). Preparation and properties of starch nanocrystals/carboxymethyl chitosan nanocomposite films. *Starch*, 63(9), 1-8.
28. Durango, A., Ferreira, N., De Andrade, N., Puschmann, R., Rodrigues, V. y Cruz, R. (2005). Filmes e revestimentos comestíveis na conservação de produtos alimentícios. *Revista Ceres*, 52(300), 221-244.
29. Durango, A., Soares, N. y Artega, M. (2011). Films y revestimientos comestibles. Como empaques activos biodegradables en la conservación de alimentos. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 9(1), 122-128.
30. Escobar, D., Sala, A., Silvera, C., Harispe, R. y Márquez, R. (2009). Películas biodegradables y comestibles desarrolladas en base a aislado de proteínas de suero lácteo: estudio de dos métodos de elaboración y del uso de sorbato de potasio como conservador. *Revista del laboratorio tecnológico del Uruguay*, (4), 33-36.

31. Fakhouri, F. M. (2009). *Bioplásticos flexíveis e biodegradáveis à base de amido e gelatina*. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Doctor en Tecnología de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.
32. Famá, L., Rojas, A., Goyanes, S. y Gerschenson, L. (2005). Mechanical properties of tapioca-starch edible films coatings sorbates. *LWT-Food Science and Technology*, 38(6), 631-639.
33. FAO. (2003). Food energy methods of analysis and conversion factors. *FAO Food and Nutrition Paper*, 77, 1-85.
34. FAO. (2011). *La quinua: cultivo milenario para contribuir a la seguridad alimentaria mundial*. Recuperado de http://www.fao.org/alc/file/media/pubs/2011/cultivo_quinua_es.pdf (Octubre, 2012).
35. Ferreira, A. H. (2006). *Efeito da adição de surfactantes e do ajuste de pH sobre filmes a base de gelatina, triacetina, ácidos graxos e ceras de carnaúba e de cana-de-açúcar*. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Máster en Ingeniería de Alimentos y Nutrición). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.
36. Gacitua, W., Ballerini, A. y Zhang, J. (2005). Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review. *Ciencia y Tecnología*, 7(3), 159-178.
37. García, M., Martino, M. y Zaritzky, N. (2000). Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *Journal of Food Science*, 65(6), 941-947.
38. García, M., Pinotti, A., Martino, M. y Zaritzky, N. (2009). Characterization of starch and composite edible films and coatings. En Embuscado, M. y

Huber, K. (Ed.). *Edible films and coatings for food applications*, (pp. 169-210). New York, USA: Springer.

39. García, N., Ribba, L., Dufresne, A., Aranguren, M. y Goyanes, S. (2009a). Influencia del tipo de almidón empleado como matriz en las propiedades físico-químicas de nanocompuestos biodegradables. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, S1(3), 903-909.
40. García, N., Ribba, L., Dufresne, A., Aranguren, M. y Goyanes, S. (2009b). Physico-mechanical properties of biodegradable starch nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 294(3), 169-177.
41. Giannelis, E. (1996). Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials*, 8(1), 29-35.
42. Giannelis, E. (1998). Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications. *Applied Organometallic Chemistry*, 12, 675-680.
43. Giannelis, E., Krishnamoorti, R. y Manias, E. (1999). Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes. *Advances in Polymer Science*, 138, 107-147.
44. Gontard, N., Duchez, C., Cuq, J. y Guilbert, S. (1994). Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *International Journal of Food Science and Technology*, 29(1), 39-50.
45. Gontard, N. y Guilbert, S. (1994). Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultura origin. En Mathlouthi, M. (Ed.). *Food packaging and preservation*, (pp. 159-181). New York, USA: Ruth Bloom.

46. Goundan, S. y Brinegar, C. (1993). Isolation and characterization of chenopodin, the 11S seed storage protein of quinoa (*Chenopodium quinoa*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42(2), 182-185.
47. Greener, I. y Fennema, O. (1994). Edible films and coatings: characteristic, formation, definitions, and testing methods. En Krochta, J., Baldwin, E. y Nisperos-Carriedo, M. (Ed.). *Edible coatings and films to improve food quality*, (pp. 1-21). Pennsylvania, USA: Technomic Publishing co. Inc.
48. Guggenheim, S. y Martin, R. (1995). Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clays Minerals*, 43(2), 255-256.
49. Guilbert, S. y Biquet, B. (1995). Películas y envolturas comestibles. En Bureau, G. y Multon, J. (Ed.). *Embalaje de los alimentos de gran consumo*, (pp. 331-371). Zaragoza, España: Acríbia S.A.
50. Guilbert, S., Gontard, N. y Cuq, B. (1995). Technology and applications of edible protective films. *Packaging Technology and Science*, 8(6), 339-346.
51. Guilbert, S., Cuq, B. y Gontard, N. (1997). Recent Innovations in edible film and/or biodegradable packaging materials. *Food Additives and Contaminants*, 14(6-7), 741-757.
52. Hakim, R. e Ismail, H. (2009). The comparison of organoclay with respect to silica on properties of natural rubber nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 28(12), 1 417-1 431.
53. Hall, G. (1996). *Methods of testing protein functionality: solubility* (1era. ed.). London: Blackie Academic & Professional.

54. ICC Standard. (2001). Determination of crude fibre value. *International Association for Cereal Chemistry*, 113, 1-6.
55. IICA-INIAP. (2004). *Manual Técnico de la Yuca*. Recuperado de http://www.ecuarural.gov.ec/ecuagro/paginas/PRODUCTOS/WEB_ULPI/Manual_Yuca/Manual_%20yuca.htm#yucaun (Diciembre, 2012).
56. Jacobsen, S. y Sherwood, S. (2002). *Cultivos de granos andinos en Ecuador: Informe sobre los rubros quinua, chocho y amaranto*. Recuperado de <http://www.share4dev.info/kb/documents/3441.pdf> (Octubre, 2012).
57. Jancurová, M., Minarovicová, L. y Dandár, A. (2009). Quinoa - a review. *Czech Journal Food Science*, 27(2), 71-79.
58. Jooyandeh, H. (2011). Whey protein films and coatings: a review. *Pakistan Journal of Nutrition*, 10(3), 296-301.
59. Kampeerappun, P., Srikulkit, K. y Pentrakoon, D. (2004). Preparation of cassava starch/montmorillonite nanocomposite film. *Journal Science Research Chulalongkorn University*, 29(2), 183-197.
60. Kampeerappun, P., Aht-ong, D., Pentrakoon, D. y Srikulkit, K. (2007). Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers*, 67(2), 155-163.
61. Kamper, S. y Fennema, O. (1984). Water vapor permeability of edible bilayer films. *Journal of Food Science*, 49(6), 1 478-1 481.
62. Kester, J. y Fennema, O. (1986). Edible films and coatings: a review. *Food Technology*, 40(12), 47-59.
63. Kumar, P., Sandeep, K., Alavi, S., Truong, V. y Gorga, R. (2010a). Effect of type and content of modified montmorillonite on the structure and

properties of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite. *Journal of Food Science*, 75(5), N46-N56.

64. Kumar, P., Sandeep, K., Alavi, S., Truong, V. y Gorga, R. (2010b). Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite using melt extrusion. *Journal of Food Science*, 100(3), 480-489.
65. Le Corre, D., Bras, J. y Dufresne, A. (2010). Starch nanoparticles: a review. *Biomacromolecules*, 11(5), 1 139-1 153.
66. Le Corre, D., Bras, J. y Dufresne, A. (2011). Influence of botanic origin and amylose content on the morphology of starch nanocrystals. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(12), 7 193-7 208.
67. Lin, N., Huang, J., Chang, P., Anderson, D. y Yu, J. (2011). Preparation, modification, and application of starch nanocrystals in nanomaterials: a review. *Journal of Nanomaterials*, 2011, 1-13.
68. Lui, Q. (2005). Understanding starches and their role in foods. En Cui, S. (Ed.). *Food carbohydrates: chemistry, physical properties, and applications*, (pp. 309-355). Florida, USA: Taylor & Francis Group.
69. Mahmoud, R. y Savello, P. (1992). Mechanical properties of and water vapor transferability through whey protein films. *Journal of Dairy Science*, 75(4), 942-946.
70. Martín, J. y López, E. (2009). Modificación física del almidón de yuca y evaluación de la susceptibilidad a la hidrólisis enzimática por una alfa amilasa. *Revista Colombiana de Química*, 38(3), 395-408.

71. Martínez, G. y Salavagione, H. (2011). Nanocompuestos poliméricos de grafeno: preparación y propiedades. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 12(1), 51-63.
72. Marzo, I. (2010). *Efecto del tipo y contenido de aceites esenciales sobre las propiedades mecánicas y de barrera de películas comestibles basadas en zeína*. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Técnico Agrícola en Industrias Agrarias y Alimentarias). Universidad Pública de Navarra, Navarra, España.
73. Mathew, A. y Dufresne, A. (2002). Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Biomacromolecules*, 3(3), 609-617.
74. McHugh, T. y Krochta, J. (1994a). Sorbitol- vs. glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of Agricultural and Food*, 42(4), 841-845.
75. McHugh, T. y Krochta, J. (1994b). Permeability properties of edible films. En Krochta, J., Baldwin, E. y Nisperos-Carriedo, M. (Ed.). *Edible coatings and films to improve food quality*, (pp. 139-187). Pennsylvania, USA: Technomic Publishing co. Inc.
76. Mendoza, I. (2012). *Caracterización de soluciones formadoras de películas elaboradas con harina y almidón de cebada*. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Máster en Ciencias en Desarrollo de Productos Bióticos). Instituto Politécnico Nacional, Morelos, México.
77. Mestres, C., Matencio, F., Pons, B., Yadij, M. y Flliedel, G. (1996). A rapid method for the determination of amylose content by using differential scanning calorimetry. *Starch*, 48(1), 2-6.
78. Minolta Co. (1994). *Manual Precise Color Communication*. Japan.

79. Moyers, C. y Baldwin, G. (1997). Psychrometry, evaporative cooling, and solids drying. En Perry, R. y Green D. (Ed.). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, (pp. 12-35). New York, USA: McGraw-Hill.
80. Mujica, A., Jacobsen, S., Izquierdo, J. y Marathee, J. (2011). *Quinoa (Chenopodium quinoa Willd) Ancestral cultivo andino, alimento del presente y futuro*. Recuperado de <http://www.rlc.fao.org/es/agricultura/produ/cdrom/contenido/libro03/home03.htm> (Octubre, 2012).
81. Murillo, M. (2011). *Evaluación de propiedades mecánicas, ópticas, antioxidantes y de barrera de películas comestibles elaboradas con emulsiones dobles $W_1/O/W_2$ adicionadas con extracto de té verde (Camellia sinensis)*. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Doctora en Biotecnología). Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Distrito Federal, México.
82. Nam, H., Ebina, T. y Mizukami, F. (2009). Formability and properties of self-standing clay film by montmorillonite with different interlayer cations. *Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, 346(1-3), 158-163.
83. Nisperos-Carriedo, M, O. (1994). Edible coatings and films based on polysaccharides. En Krochta, J., Baldwin, E. y Nisperos-Carriedo, M. (Ed.). *Edible coatings and films to improve food quality*, (pp. 305-336). Pennsylvania, USA: Technomic Publishing co. Inc.
84. Novelo-Cen, L. y Betancur-Ancona, D. (2005). Chemical and Functional Properties of *Phaseolus lunatus* and *Manihot esculenta* Starch Blends. *Starch*, 57(9), 431-441.
85. Ogungbenle, H. (2003). Nutritional evaluation and functional properties of quinoa (*Chenopodium quinoa*) flour. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 54(2), 153-158.

86. Olad, A. (2011). Polymer/clay nanocomposites, En Reddy, B. (Ed.). *Advances in diverse industrial applications of nanocomposites*, (pp. 113-138). Vienna, Austria: In Tech.
87. Parada, J. y Rozowski, J. (2008). Relación entre la Respuesta Glicémica del Almidón y su Estado Microestructural. *Revista Chilena de Nutrición*, 35(2), 84-92.
88. Pavlath, A. y Orts, W. (2009). Edible films and coatings: why, what, and how?. En Embuscado, M. y Huber, K. (Ed.). *Edible films and coatings for food applications*, (pp. 1-24). New York, USA: Springer.
89. Peralta, E., Mazón, N., Murillo, A., Rivera, M., Rodríguez, D., Lomas, L. y Monar, C. (2012). *Manual Agrícola de Granos Andinos: Chocho, Quinoa, Amaranto y Ataco. Cultivos, variedades y costos de producción*. (3era ed.). Publicación Miscelánea No 69. Programa Nacional de Leguminosas y Granos Andinos. Estación Experimental Santa Calatina. INIAP. Quito, Ecuador.
90. Pérez, S. y Bertoft, E. (2010). The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch*, 62(8), 389-420.
91. Ray, S., Young, S., Eastal, A. y Dong, X. (2006). The potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging. *International Journal of Food Engineering*, 2(4), 1-11.
92. Repo-Carrasco-Valência, R. y Serna, L. (2011). Quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd.) as a source of dietary fiber and other functional components. *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, 31(1), 225-230.
93. Rhim, J., Hong, S., Park, H. y Perry, K. (2006). Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with

antimicrobial activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(16), 5 814-5 822.

94. Rhim, J., Wu, Y., Weller, C. y Schnepf, M. (1999). Physical characteristics of a composite film of soy protein isolate and propyleneglycol alginate. *Journal of Food Science*, 64(1), 149-152.
95. Rodriguez-Sandoval, E., Sandoval, G. y Cortes-Rodríguez, M. (2012). Effect of quinoa and potato flours on the thermomechanical and breadmaking properties of wheat flour. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29 (3), 1-10.
96. Ruales, J. (1992). *Development of an infant food from quinoa (Chenopodium quinoa, Willd): Technological aspects and nutritional consequences*. Lund, Suecia: University of Lund.
97. Ruales, J. y Nair, B. (1992). Nutritional quality of the protein in quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd) seeds. En Ruales, J. (Ed.). *Development of an infant food from quinoa (Chenopodium quinoa, Willd): Technological aspects and nutritional consequences*, (pp. 1-19). Lund, Suecia: University of Lund.
98. Singh, J. (2008). *Starch modification*. Recuperado de http://www.scitopics.com/Starch_Modification.html (Diciembre, 2012).
99. Sinha Ray, S. y Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1 539-1 641.
100. Slavutsky, A., Bertuzzi, M. y Armada, M. (2012). Water barrier properties of starch-clay nanocomposite films. *Brazilian Journal of Food Technology*, 15 (3), 1-11.

101. Sriroth, K., Santisopasri, V., Petchalanuwat, C., Kurotjanawong, K., Piyachomkwan, K. y Oates, C. (1999). Cassava starch granule structure-function properties: influence of time and conditions at harvest on four cultivars of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 38(2), 161-170.
102. Soest, J. y Vliegenthart, J. (1997). Crystallinity in Starch Plastics: Consequences for Material Properties. *Trends in Biotechnology*, 15(6), 208-213.
103. Stiller, B. (2008). *The effect of montmorillonite nanoclay on mechanical and barrier properties of mung bean starch films*. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Máster en Packaging Science). Clemson University, Carolina del Sur, EEUU.
104. Suyatma, N., Tighzert, L. y Copinet, A. (2005). Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films. *Agricultural and Food Chemistry*, 53(10), 3 950-3 957.
105. Svensson, E. (1996). *Crystalline properties of starch: Starch* (1era. ed.). Lund, Suecia: Lund University.
106. Talens, P. y Krochta, J. (2005). Plasticizing effects of beeswax and carnauba wax on tensile and water vapor permeability properties of whey protein films. *Journal of Food Science*, 70(3), E239-E243.
107. Tang, X., Alavi, S. y Herald, T. (2008). Barrier and mechanical properties of starch-clay nanocomposite films. *Cereal Chemistry*, 85(3), 433-439.
108. Tapia, D. (2003). *Elaboração e caracterização de biofilmes a base de farinha de amaranto*. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Máster en Ingeniería de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.

109. Tapia, D. (2006). *Filmes a base de derivados do amaranto para uso em alimentos*. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Doctora en Ingeniería de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.
110. Villamán, M. C. (2007). *Elaboración y caracterización de films comestibles basadas en mezclas entre proteínas de quínoa y quitosano*. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero en Alimentos). Universidad de Chile, Santiago, Chile.
111. Villamán, M. C. (2010). *Desenvolvimento e caracterização de filmes nanocompósitos de farinha de amaranto - montmorillonita*. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Máster en Ingeniería de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.
112. Weiss, J., Takhistov, P. y McClements, J. (2006). Functional materials in food nanotechnology. *Journal of Food Science*, 71(9), 107-116.
113. Xie, S., Liu, Q. y Cui, S. (2005). Starch modification and applications. En Cui, S. (Ed.). *Food Carbohydrates: chemistry, physical properties, and applications*, (pp. 1-50). New York, USA: Taylor & Francis Group.
114. Zaritzky, N. (2009). *Películas biodegradables y recubrimientos comestibles a base hidocoloides: caracterización y aplicaciones*. En 1er encuentro de vinculación entre el CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) y cámaras y empresas de la industria de alimentos y bebidas, Buenos Aires, Argentina. Recuperado de

116. Zheng, H., Ai, F., Chang, P., Huang, J. y Dufresne, A. (2009). Structure and properties of starch nanocrystal-reinforced soy protein plastics. *Polymer Composites*, 30(4), 474-480.
117. Zhou, W., Apkarian, R., Lin Wang, Z. y Joy, D. (2006). Fundamentals of scanning electron microscopy. En Zhou, W. y Lin Wang, Z. (Ed.). *Scanning Microscopy for Nanotechnology. Techniques and applications*, (pp. 1-40). New York, USA: Springer.
118. Zobel, H. (1998). Starch crystal transformations and their industrial importance. *Starch*, 40(1), 1-7.

ANEXOS

ANEXO I

HOJA TÉCNICA DEL ALMIDÓN DE YUCA

Fecha: 07/04/02
Reemplaza: 04/04/13
Página: 1 de 1

**PROYUCAL® 4701**

Es un almidón natural de yuca para aplicación en alimentos. Químicamente es un carbohidrato, exento de sustancias tóxicas o nocivas, obtenido por el proceso de molienda húmeda de yuca.

Boletín Técnico

Propiedades Físico-Químicas

	Min.	Max.
Humedad, %	11,5	13,5
pH	4,5	7,0
Temperatura de empastamiento (Gelificación): °C	67	71
Aspecto	Polvo Blanco	
Olor y Sabor	Neutros	

APLICACIONES

- Sopas procesadas
- Fabricación de carnes procesadas y embutidos.
- Fabricación de panderos.
- Fabricación de refrescos

MICROBIOLÓGICAS

Recuento de microorganismos Mesófilos aerobios (UFC/g)	50000
Recuento de Hongos y Levaduras (UFC/g)	2000
E. Coli/g	Ausencia
Salmonella & Shiguelia / 25g	Ausencia

TIEMPO DE VIDA ÚTIL

Treinta y seis (36) meses bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.

PRESENTACION

Saco de papel multipliego por 25 kg. neto

PROPIEDADES FUNCIONALES

En forma de polvo, actúa como fluidificante y absorbente, portador de ingredientes activos, agente de moldeo y dispersante.

En proceso de cocción, actúa como espesante, modificador de textura y aglutinante.

En productos de panadería su olor y sabor neutro, respeta las características de olor y sabor de los productos finales.

CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE

Bodega cubierta y ventilada. Producto sobre estibas

SERVICIO TÉCNICO

Nuestro departamento de Servicio Técnico se encuentra a su disposición para asesorarle en la adecuada aplicación del PROYUCAL 4701 en su industria.

La información contenida está dada a título de las posibilidades técnicas de utilización del producto, no implicando garantía de resultado y no dispensando al usuario de la verificación de eventuales limitaciones de uso contenidas en la legislación vigente. Es responsabilidad del usuario determinar por sí mismo el uso adecuado del producto para sus propósitos específicos y adoptar las precauciones que sean necesarias. Industrias del Maíz S.A. se reserva el derecho de modificar las especificaciones del producto.



Línea de Servicio al Cliente
01 8000 513200

www.industriasdelmaiz.com



Industrias del Maíz S.A.
Corn Products Andina
Colombia

Carrera 5 No 52-56. P. O. Box 8560
NIT: 890.301.690-3
Phone: (572) 4315000
Fax: 4315048
Call - Colombia

ANEXO II

HOJA TÉCNICA DE LA MONTMORILLONITA “NANOFIL 116”

SOUTHERN CLAY PRODUCTS / A SUBSIDIARY OF ROCKWOOD SPECIALTIES, INC.

PRODUCT BULLETIN/Nanofil®

Southern Clay Products, Inc.
 1212 Church Street
 Gonzales, TX 78629
 Phone: 800-324-2891
 Fax: 830-672-1903
 www.scprod.com

Nanofil® 116**Descripción:**

Nanofil 116 es una montmorillonita natural.

Usos designados:

Nanofil 116 es un aditivo para plásticos y caucho para mejorar diversas propiedades físicas, tales como refuerzo, CLTE y de barrera.

Propiedades típicas:

Forma del producto:	Polvo
Color:	Blanco hueso
Densidad aparente:	340 g/l
Tamaño medio de partículas:	12 µm
Contenido de humedad:	11 %
Separación interlaminar:	1,25 nm
Capacidad de intercambio catiónico:	116 meq/ 100 g arcilla

ANEXO III

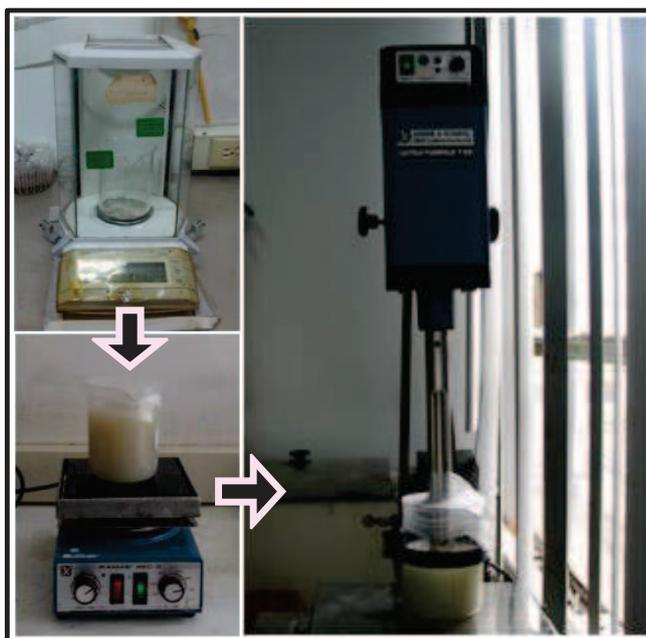
PROCESO DE ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DE HARINA DE QUINUA, ALMIDÓN MODIFICADO DE YUCA Y MONTMORILLONITA**Figura AIII.1.** Proceso de elaboración de la primera solución**Figura AIII.2.** Proceso de elaboración de la segunda solución



Figura AIII.3. Baño de ultrasonido 15 min



Figura AIII.4. Adición de almidón modificado y homogenización

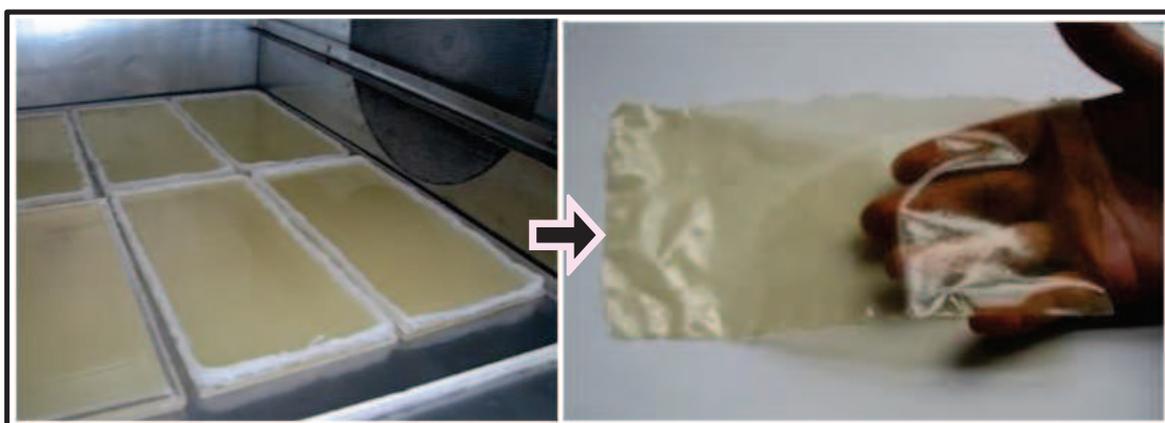


Figura AIII.5. Proceso de secado y obtención de películas (Formulación F2)

ANEXO IV

CÁLCULO DE LA SOLUBILIDAD Y DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

Gontard et al., (1994, p. 40)
ASTM D882-10 (2010, pp. 1-10)
ASTM D1004-09 (2009, pp. 1-4)

La solubilidad en agua (%) se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Solubilidad (\%)} = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100 \quad [\text{AIV.1}]$$

Donde:

P_i : peso seco inicial de la muestra (g)

P_f : peso seco final de la muestra, después de la solubilización (g)

La resistencia a la tracción y al desgarre y la elongación a la ruptura se calculó de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\varepsilon = \frac{l - l_o}{l_o} \times 100 \quad [\text{AIV.2}]$$

Donde:

ε : porcentaje de elongación a la ruptura (%)

l_o : longitud inicial de la película entre las mordazas (mm)

l : longitud final de la película después del ensayo (mm)

$$RT = \frac{F_m}{A} \quad [\text{AIV.3}]$$

Donde:

RT : resistencia a la tracción (MPa)

F_m : fuerza máxima en el momento de la rotura de la película (N)

A : área transversal inicial de la película (m^2)

$$RD = \frac{F_m}{z} \quad [\text{AIV.4}]$$

Donde:

RD : resistencia al desgarre (N/mm)

F_m : fuerza máxima en el momento de la rotura de la película (N)

z : espesor de la película (mm)

ANEXO V

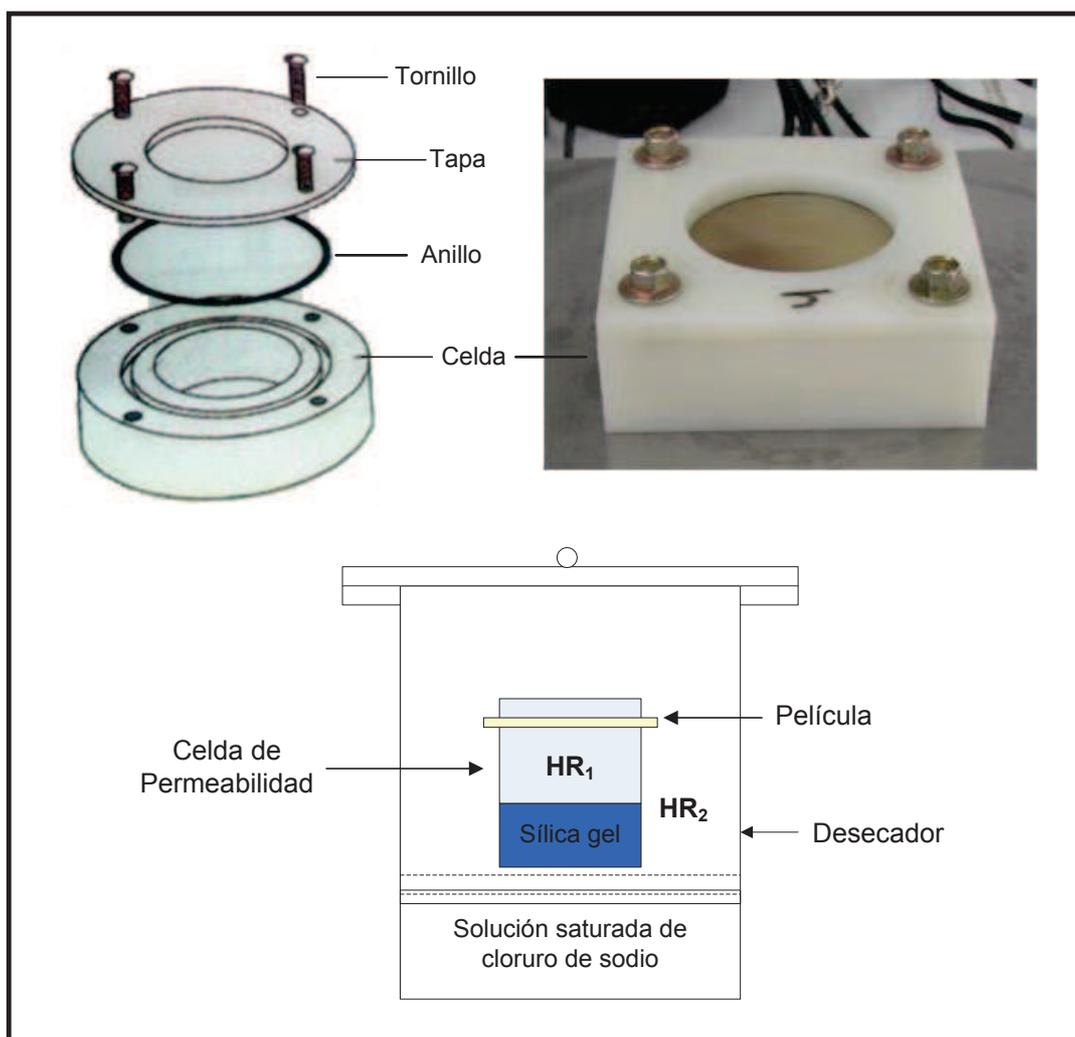
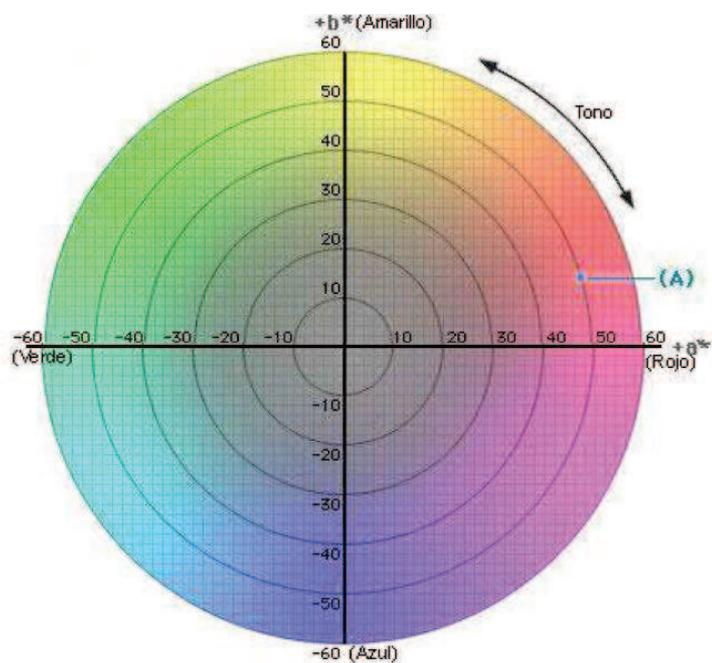
ENSAYO DE PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA DE LAS
PELÍCULAS

Figura AV.1. Celda utilizada para medir la permeabilidad al vapor de agua de las películas

ANEXO VI

GRÁFICAS DEL ANÁLISIS DEL COLOR DE LAS PELÍCULAS Y DE
LOS PARÁMETROS DE COLOR INSTRUMENTAL

Figura AVI.1. Análisis de color de las películas

Figura AVI.2. $L^*a^*b^*$ color space diagrama de cromaticidad
(Minolta Co., 1994, p. 18)

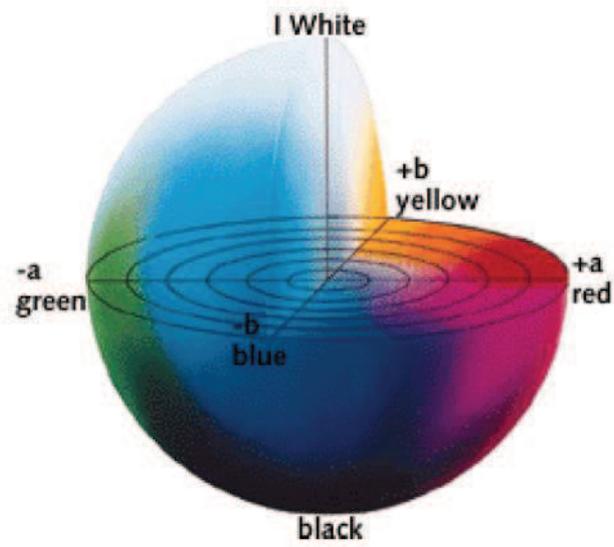


Figura AVI.3. Sólido L^*a^*b Color Space
(Minolta Co., 1994, p.19)

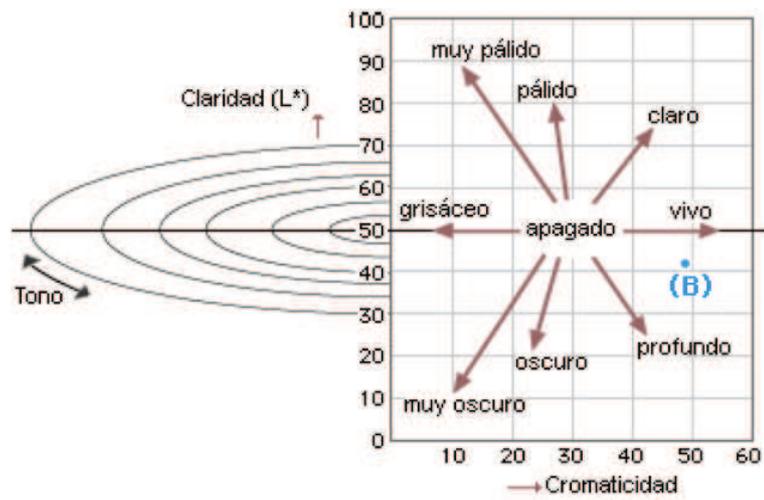


Figura AVI.4. Parte de L^*a^*b diagrama de cromaticidad
(Minolta Co., 1994, p.18)

ANEXO VII

EQUIPO PARA PRUEBAS MECÁNICAS



Figura AVII.1. Troqueladora



Figura AVII.2. Probeta para ensayos de tracción

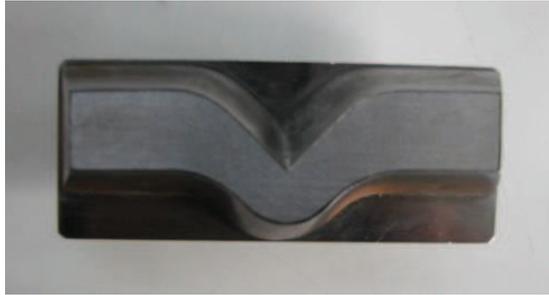


Figura AVII.3. Probeta para ensayos de desgarre



Figura AVII.4. Micrómetro digital Mitutoyo



Figura AVII.5. Tensiómetro Lloyd Instruments