

**PELÍCULAS BIODEGRADABLES ACTIVAS A BASE DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO
Y POLI (ϵ -CAPROLACTONA): APLICACIÓN TECNOLÓGICA DE EXTRACTOS
ANTIOXIDANTES PROVENIENTES DE CASCARILLA DE ARROZ**

**NICOLÁS DAVID PIÑEROS GUERRERO
FRANKLYN DAVID SIERRA BARAHONA**



**UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ JORGE TADEO LOZANO
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2018**

**ACTIVE BIODEGRADABLE FILMS BASED ON THERMOPLASTIC STARCH AND
POLY (ϵ -CAPROLACTONE): TECHNOLOGICAL APPLICATION OF ANTIOXIDANT
EXTRACTS FROM RICE HUSK**

**NICOLÁS DAVID PIÑEROS GUERRERO
FRANKLYN DAVID SIERRA BARAHONA**

**TRABAJO DE GRADO COMO REQUISITO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO
QUÍMICO**

Directores:

**YINETH PIÑEROS CASTRO
Ingeniera Química, MSc, PhD**

**RODRIGO ORTEGA TORO
Ingeniero Agroindustrial, MSc, PhD**

**UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ JORGE TADEO LOZANO
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2018**

RESUMEN.

Se elaboraron películas a partir de almidón de yuca y poli ϵ -caprolactona (PCL) con propiedades antioxidantes. Se evaluó la influencia de la PCL y un extracto antioxidante frente a las propiedades ópticas, mecánicas, morfológicas, térmicas, de barrera y químicas de las películas. Estas se elaboraron con y sin incorporación del extracto rico en compuestos poli fenólicos.

El extracto antioxidante fue obtenido de la cascarilla de arroz por la metodología de agua caliente en un reactor de alta presión a una temperatura de 160 °C y 10 bar de presión, el extracto presentó un contenido de fenoles totales de 12,27 (mEAG/100 g materia seca) y una actividad antioxidante de 6691,95 (mETRX/100 g materia seca). El extracto fue incorporado a una matriz de almidón termoplástico y poli (ϵ -caprolactona) y se obtuvieron películas por mezclado en fundido y moldeo con presión.

Las películas también fueron caracterizadas en cuanto a capacidad de biodegradación donde se encontró que en un tiempo de 24 días alcanzaron porcentajes de biodegradación superiores al 60%. La evaluación de la capacidad antioxidante se midió por el método de DPPH en donde se encontró el menor valor de EC_{50} de 1,54 (Kg Película / g DPPH), se concluyó que la adición de PCL y extracto antioxidante mejoró las propiedades de las películas en general.

Palabras clave: almidón termoplástico, poli (ϵ -caprolactona), cascarilla de arroz, capacidad antioxidante, polifenoles.

ABSTRACT

Films of a polymeric material based on cassava starch and poly ϵ -caprolactone (PCL) were made, with antioxidant properties. The influence of PCL and the antioxidant extract were evaluated, over the mechanical, optical, morphological, thermal, barrier and chemical properties of the films. These were elaborated with, and without the antioxidant extract, which is rich in polyphenolic compounds. The films were conditioned at 20°C and 53% RH.

The antioxidant extract was obtained from rice husk, by the hot water methodology in a high pressure reactor, at 160°C and 10 bar. The total phenolic content of the extract was 12,27 (mEAG/100g dry matter) and the antioxidant activity had a value of 6691,95(mETRX/100g dry matter). The extract was incorporated into a thermoplastic starch and poly E-caprolactone matrix, and films by compression molding were obtained.

The films were also characterized on their biodegradability, and it was found that at the end of 24 days, percentages higher than 60% of biodegradation were reached. The antioxidant capacity was evaluated by DPPH method, where the lesser value was 1,54 (kg film/g DPPH) from EC_{50} , it was found that the addition of PCL and antioxidant improved the general properties of the films.

Key words: thermoplastic starch, poly ϵ -caprolactone, rice husk, antioxidant capacity, polyphenols.

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de la adición de extractos antioxidantes de cascarilla de arroz sobre las propiedades fisicoquímicas de películas a base de almidón termoplástico y PCL.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años los materiales biodegradables han sido ampliamente estudiados debido a que poseen propiedades similares o mejores que los polímeros convencionales de naturaleza no biodegradable lo cual los hace potenciales sustitutos de estos (Segura et al., 2007).

Entre estos materiales, se han estudiado películas activas biodegradables a base de almidón para aplicación en sistemas de envasado de alimentos por medio de dos métodos de obtención casting este consiste en disolver un polímero en un solvente orgánico y ser vertido en un molde en donde por aumento de la temperatura el solvente es evaporado hasta que la mezcla alcance la consistencia de un plástico. En el termoprocesado el polímero es fundido o ablandado por procesos térmicos y moldeado por distintas técnicas tales como moldeo por compresión, extrusión y soplado, extrusión e inyección etc..., esta última es la metodología es la mayormente utilizada por los procesos industriales.

Se han adicionado materiales proteicos como suero de mantequilla en polvo, lactoferrina, lisozima y gelatina bovina también se incorporó etil lauroil arginato como compuesto antimicrobiano en este estudio se encontró que las películas poseían capacidad antimicrobiana y antioxidante (Marro, 2017). También se ha estudiado la aplicación de la capacidad antioxidante de la lignina extraída del licor negro y su adición a una matriz polimérica de polietileno de baja densidad (PEBD) a través de la extrusión múltiple del material, comparando los cambios en, índice de fluidez, masa molecular y fuerza de tensión, con los obtenidos en PEBD formulado con aditivos comerciales (Irganox 1010 e Irganox 1076). Los resultados mostraron que a una concentración de 800 ppm la lignina brinda una protección antioxidante al PEBD. Su efecto como agente antioxidante es similar en comparación con el observado al emplear los aditivos comerciales estudiados. También se observó que la lignina combinada con los aditivos comerciales estudiados brinda una protección antioxidante adecuada para procesar al PEBD, lo que resulta ventajoso debido a que este biopolímero es subproducto de desecho en la industria papelera (Piña et al., 2011).

Se realizó incorporación de polifenoles a películas a base de biopolímeros. Se elaboraron películas comestibles de diferentes formulaciones a base de almidón de guisante (St), Quitosano (CH) e hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), glicerol como plastificante y ácido tánico como agente cross-linking en algunas formulaciones con quitosano para mejorar sus propiedades mecánicas. Las películas se elaboraron con y sin la incorporación de extracto liofilizado de tomillo, rico en compuestos polifenólicos, en la proporción 1:0.15 (polímero: Polifenólicos). Se acondicionaron a 25°C y 75% HR. Se caracterizaron sus propiedades mecánicas, contenido en humedad, solubilidad y su capacidad antioxidante por el método DPPH. Los resultados mostraron que las propiedades de las películas se vieron afectadas por la incorporación de poli fenoles, de forma que se volvieron más extensibles

mecánicamente, aumentó su solubilidad en agua y su capacidad antioxidante. Entre ellas, las que presentaron las mejores características fueron las de quitosano y ácido tánico, por sus propiedades mecánicas y su mayor actividad antioxidante, debido a la mayor eficiencia de encapsulación de los poli fenoles y al efecto cross-linking del ácido tánico, que también contribuyó al poder antioxidante de las películas obtenidas (Hernández-Solomando, 2015).

Se ha estudiado la mezcla de diferentes polímeros para mejorar las propiedades de estos como es la adicción de PCL a el almidón termoplástico (TPS), se ha estudiado el efecto del mezclado de PCL y polietilenglicol (PEG) a TPS, en donde PCL y PEG disminuyeron la temperatura de transición vítrea del almidón, mientras que no se observaron cambios en las propiedades de fusión de PCL. Las películas de almidón incorporan PCL al 5% sin una notable separación de fases, lo que conduce a películas más elásticas y estables. Las películas de mezcla con PCL al 10% mostraron una separación de fases clara, sin propiedades de tracción mejoradas, pero con menor permeabilidad al vapor de agua. En los sistemas ternarios, el PEG redujo la afinidad de PCL-almidón, incrementando la separación de fases, mientras que no mejoró las propiedades de la película con respecto a las películas de almidón (Ortega-Toro, et al. 2016)

Ortega-Toro et al. Estudiaron películas a base de almidón con incorporación de gel de aloe vera, analizado sus propiedades anti fúngicas contra seis hongos causantes de enfermedades vegetales, se encontró que es más eficaz contra *Fusarium oxysporum*. Se incluyó en diferentes proporciones. Las películas se caracterizaron en cuanto a propiedades físicas, barrera, ópticas) y estructurales. Las películas que contienen la proporción más alta de sólidos de Aloe vera (1: 1, con respecto al almidón) se analizaron en diferentes relaciones de masa de glicerol con respecto al almidón (0,15 y 0,25) en cuanto a los efectos de la absorción del agua y plastificación del agua, con el fin de descubrir la película en diferentes ambientes de humedad relativa. Las películas con 0,15 g de glicerol / g de almidón fueron más homogéneas, con un menor grado de cristalización del almidón, menor permeabilidad al vapor de agua y mayor brillo y transparencia. Estas películas con proporción más alta de Aloe vera fueron eficaces para controlar la descomposición de hongos y la pérdida de peso en tomates cherry (Ortega-Toro et al., 2017)

2. METODOLOGIA

2.1.1 Acondicionamiento de biomasa

La cascarilla de arroz se procesó en un molino de palas y se tamizó en un juego de tamices (FISHER SCIENTIFIC COMPANY) con apertura máxima de 850 μm para así lograr una mayor área superficial, el material se hidrato en agua destilada por un tiempo de 2 horas.

2.1.2. Obtención y caracterización del extracto antioxidante

En un reactor de alta presión se cargaron 500 g de biomasa previamente acondicionada y 4.5 L de agua destilada a condiciones de operación de 160 °C y 10 bar de presión por un tiempo de 30 minutos, se separó la fase solida del extracto liquido obtenido, este extracto fue centrifugado a una velocidad de 4000 rpm en una centrifuga para retirar completamente los sólidos suspendidos, el extracto se almaceno en un recipiente color ámbar bajo condiciones de refrigeración a 4°C.

2.2 Caracterización del extracto antioxidante

2.2.1 Cuantificación de sólidos solubles

Para realizar la cuantificación de los sólidos solubles presentes en el extracto antioxidante, se tomó una alícuota de 1mL del extracto y se colocó en una caja de Petri de peso conocido, esta se dejó en un horno a una temperatura de 50°C durante 24 horas con el fin de eliminar toda el agua de la mezcla y precipitar los sólidos solubles, se pesó en una balanza analítica de precisión de 0.1 mg por diferencia de peso se obtuvo la masa de sólidos solubles.

2.2.2 Contenido de compuestos fenólicos

La concentración de compuestos fenólicos totales se determinó por método espectrofotométrico, usando el reactivo de Folin-Ciocalteu y la metodología descrita por (Singleton, 1965). El método consiste en detectar la concentración de polifenoles por la formación de sales de molibdeno de color azul, cuantificables por espectrofotometría en un rango de 700 a 765 nm. Los resultados se expresan en equivalentes de ácido gálico (EAG), para ello se utiliza un estándar de ácido gálico como referencia (Singleton, 1965).

2.2.3 Medición de la actividad antioxidante

La actividad antioxidante total se determinó por el método del DPPH (2,2difetil 1-picrilhidrazil) (Brand-Williams et al., 1995) y se expresó como equivalentes de trolox (ET). Se colocaron 1000 μ L de solución DPPH en cubetas y seguido 30 μ L de extracto en cubetas de plástico, se dejaron reaccionar durante 30 min a temperatura ambiente y en oscuridad. Por último se tomaron lecturas de absorbancia en un espectrofotómetro UV-Visible EV-300®. Los resultados se expresaron como mg de Trolox equivalente/mg de masa seca.

2.3 Obtención de la matriz y películas poliméricas

2.3.1 Preparación, acondicionamiento e incorporación del extracto antioxidante a la matriz polimérica

La matriz polimérica de almidón termoplástico (TPS) se obtuvo mediante mezclado, fundido y moldeo con presión, se empleó una mezcladora de doble rodillo a una temperatura de 160 °C y 8 rpm durante un tiempo de 30 minutos hasta que se obtuvo una pasta homogénea, se redujo el tamaño en un molino manual y se acondicionó en un desecador con cloruro de sodio sobresaturado durante 7 días, las formulaciones que incluyen extracto antioxidante fueron preparadas en un beaker y se agitaron constantemente durante 24 h para promover la difusión del extracto en toda la mezcla.

En la Tabla 1 se muestra el diseño experimental, conformado por 6 formulaciones en donde se generan dos niveles de adición de poli ϵ -caprolactona (PCL) y extracto antioxidante (ANT). En la Tabla 2 se presentan las fracciones másicas en base seca de cada componente de las diferentes formulaciones. Y en la Tabla 3 se presentan las condiciones de obtención de los films por la técnica de moldeo compresión.

Tabla 1. Diseño experimental

Formulación	Detalle
1	TPS
2	TPS + PCL (10%)
3	TPS + PCL (10%) + ANT (0,1%)
4	TPS + ANT (0,1%)
5	TPS + PCL (10%) + ANT (0,3%)
6	TPS + ANT (0,3%)

TPS: Almidón termoplástico, **PCL:** Poli (E-Caprolactona), **ANT:** Sólidos solubles del extracto antioxidante

Tabla 2. Fracción másica en base seca por componente de la matriz polimérica.

	Almidón	Glicerol	PCL	E. anti oxidante
1	0,7692	0,2308	-	-
2	0,7143	0,2143	0,0714	-
3	0,7138	0,2141	0,0714	0,0007
4	0,7686	0,2306	-	0,0008
5	0,7128	0,2138	0,0713	0,0021
6	0,7675	0,2302	-	0,0023

Tabla 3. Condiciones de operación para la obtención de las películas.

	Temperatura [°C]	Tiempo [min]- Presión [MPa]							
		Precalentamiento		Fundido		Moldeado		Enfriamiento	
Todas las formulaciones	130	3	0	2	5,0	3	20,0	3	5,0

2.4 Caracterización fisicoquímica de las películas obtenidos

2.4.1 Propiedades mecánicas

Se acondicionaron los películas a 20 °C y 53% HR. Se empleó una máquina universal de ensayos (TA.XTplus model, Stable Micro Systems, Haslemere, England) para la determinación de resistencia a la tracción (TS), el módulo de elasticidad (EM) y el alargamiento (E) de las películas según el método estándar ASTM D882 (ASTM, 2001) EM, TS Y E se hicieron a partir de las curvas esfuerzo-deformación, estimadas a partir de los datos de fuerza-distancia obtenidos para las diferentes películas (2,5 cm de ancho y 10 cm de largo) (Ortega-Toro et al., 2016).

2.5 Análisis termo gravimétrico (TGA)

El análisis termo gravimétrico se realizó calentando de 25°C a 700°C con una velocidad de 10°C/ min, en una atmosfera de nitrógeno con un flujo de 30 mL/min, se tomaron 8-10 mg de muestra. La temperatura inicial de degradación (Onset) y la temperatura máxima (Peak) se registraron a partir de la primera derivada de las curvas de pérdida de peso resultantes (Ortega-Toro et al., 2016).

2.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se analizaron películas acondicionadas (20°C y 53% HR). Se colocaron cantidades pesadas de muestra aproximadamente 6 mg en bandejas de aluminio, se sellaron y perforaron para promover la pérdida de humedad ligada durante el calentamiento. Los termogramas se obtuvieron calentando de 25 a 110°C a una velocidad de 20°C/min, luego las muestras se enfriaron a -80°C a una velocidad de 10 °C/min, y se calentaron en un segundo momento a 200°C a una velocidad de 20 °C/min, en el primer escaneo se obtuvieron las propiedades de fusión de PCL, en el segundo escaneo se obtuvieron las propiedades de cristalización de PCL y en el escaneo final se obtuvo la temperatura de transición vítrea del almidón y las propiedades de fusión de PCL (Ortega-Toro et al., 2016).

2.7 Permeabilidad al oxígeno (OP)

La permeabilidad al oxígeno se determinó a 53% HR y 25°C usando OX-TRAN (Modelo 2 / 21MLMoconLippke, Neuwied, Alemania) en la universidad politécnica de valencia siguiendo el método estándar ASTM D3985-95 (ASTM, D3985-95, 2002). Las muestras se acondicionan al nivel de humedad relativa de la prueba en un desecador utilizando una solución sobresaturada de cloruro de sodio durante 1 a 5 semanas. Las muestras se colocaron en el equipo para su análisis, los valores de transmisión se determinaron cada 20 minutos hasta que se alcanzó el equilibrio. El área de exposición durante las pruebas debe ser de 50 cm² para cada muestra (Ortega-Toro et al., 2016).

2.8 Transmitancia

La Transmitancia de las películas se determinó en un rango de luz UV-VIS en probetas de (1 cm x 3 cm) que estuvieron acondicionadas a 20°C y 53% HR, usando un espectrofotómetro UV-VIS (Thermo Scientific, Evolution 300) , dentro de un rango de longitud de onda de entre 190 y 1100 nm (Ortega-Toro et al., 2017).

2.9 Colorimetría

Se usó un análisis colorimétrico para evaluar el color de las películas, se analizó la diferencia total del color para cada muestra considerando el blanco respectivo, se empleó el espacio de color (CIE L*A*B*) las coordenadas se midieron con un colorímetro (Konica Minolta modelo CR-400) con el fin de establecer con la norma ISO 12647-2 la calidad de color de cada muestra (ISO 12647-2, 2004).

2.10 Medición de brillo

El brillo se determinó en la superficie de la película, en un ángulo de incidencia de 85° por medio de un medidor de brillo (Multi Gloss 268, Minolta, Alemania), siguiendo el método estándar ASTM D523. Las mediciones se llevaron a cabo por triplicado en cada película. Los resultados muestran una unidad de brillo (GU) relativa a una superficie altamente pulida de vidrio negro estándar con un valor cercano a 100 GU (Ortega-Toro et al., 2016).

2.11 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Se usó la prueba de Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier para determinar los grupos funcionales que contiene cada una de las formulaciones que se analizaron en este proyecto, estas mediciones se llevaron a cabo por triplicado por cada formulación.

2.12 Medición de rugosidad

Se analizó la rugosidad de las películas por medio de un estereoscopio que permitió diferenciar las características topográficas de cada película, se analizaron las irregularidades en toda la superficie de la película y también las texturas de cada muestra, esta técnica consiste en obtener una micrografía en 3D de la profundidad de la superficie de las muestras analizar.

2.13 Ensayo de biodegradación

La degradación de las muestras se estudió a 30°C de acuerdo a la norma ASTM D5338 “Ensayo de Biodegradabilidad – Compostaje”, esta permite medir la biodegradación aeróbica del plástico bajo unas condiciones controladas de compostaje. El contenido de agua del suelo fue de alrededor del 60% en peso, se introdujo el material a una suspensión de microorganismos y se utilizó la técnica de respirometría para medir la biodegradación. La prueba estándar para D5338 ASTM dice que debe ser un mínimo de 90 días en un entorno de compostaje aeróbico y controlado. Las dimensiones de la muestra fueron de aproximadamente 1x1 cm (D5338, 2003).

2.14 Medición capacidad antioxidante

Se graficó la fracción de DPPH removido versus la proporción másica antioxidante y DPPH (g Antioxidante / g DPPH) realizando un ajuste polinómico de grado 3 con $R^2=0.99$ para los datos experimentales obtenidos en el ensayo de determinación de actividad antioxidante del material polimérico siguiendo el método descrito por Brand-Willians, Cuvelier y Berset (1995) con la finalidad de definir el parámetro EC_{50} el cual describe la cantidad necesaria de material que se necesita para reducir en 50% la concentración inicial de DPPH. El valor de EC_{50} se expresó en términos de gramos de antioxidante por gramos de DPPH y en términos de Kg de película por g de DPPH (Talón et al., 2017).

2.15 Capacidad para absorber agua

La prueba se realizó bajo el estándar ASTM-D570, se emplearon probetas de 25 mm por 60 mm y se colocaron en una horno con una temperatura de 30°C durante 24 horas que permitirán que las muestras estén totalmente secas para poder ser pesadas, pasado el tiempo se les adiciono agua y se colocaron en el horno nuevamente con una temperatura de 50°C durante 4 horas para poder ser pesadas y poder calcular el porcentaje que logra absorber las muestras (D570, 1985).

2.16 Microscopia de barrido electrónico (SEM)

El análisis micro estructural de las películas se llevó a cabo usando un microscopio de barrido electrónico JEOL JSM-6490LV en la universidad de los andes, las muestras se acondicionaron en un desecador con P_2O_5 durante dos semanas para asegurar que no hay presencia de agua en la muestra (humedad relativa teórica en el desecador 0). Posteriormente las películas se congelaron con nitrógeno líquido y se sometieron a un proceso de crio fractura para observar la sección transversal y la superficie de las muestras. Las películas se fijaron en monedas de cobre, recubiertas de oro y se observaron con un voltaje de 10 KV (Ortega-Toro et al., 2016).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización del extracto antioxidante

En la Tabla 4 se presentan los valores obtenidos de la caracterización del extracto antioxidante, el extracto presento un porcentaje de grados Brix del 3,6 % esto indica que el extracto posee bajos contenidos de azucares fermentables tan solo 3,6 g de azucares por cada 100 g de solución, también posee una concentración de solidos solubles de 31,4 g/L los sólidos están constituidos por azucares y compuestos fenólicos.

Tabla 4. Humedad, sólidos solubles, fenoles totales y actividad antioxidante de extracto

	Cascarilla de arroz
% humedad inicial	7,3766 ± 0,0351
% humedad final	72,9267 ± 0,8932
° Brix	3,6333 ± 0,0577
S. solubles (g/mL)	0,0314 ± 0,0007
Fenoles tot. (mEAG/100 g masa seca)	12,2700 ± 0,0003
Act. antioxidante (mETRX /100 g masa seca)	6691,9468 ± 0,0003

El contenido de fenoles totales es expresado en mili equivalentes de ácido gálico (mEAG) por cada 100 g de masa seca y se obtuvo un valor de 12,27 mEAG/100 g masa seca. En la Tabla 5 se muestran estudios análogos donde se encontraron los siguientes valores para el contenido de fenoles totales y actividad antioxidante para distintos extractos naturales:

Tabla 5. Valores de fenoles totales expresado en mEAG/100g de algunos extractos

EXTRACTO	FENOLES TOTALES (mEAG/100 g)	ACT. ANTIOXIDANTE (mETRX/100 g)
Extracto cascarilla de arroz	12,27	6691,95
Extracto Cascara de cacao	425,787	5402,7
Extracto de Flor de Jamaica	2091,3	6412,9
Extracto Piña	21,700	60
Extracto maracuyá	20,000	102

Nota: Valor máximo 425,787 mEAG/100 g y 6691,95 mETRX/ 100 g.

Fuente: adaptado de (Kuskoski et al., 2005).

Comparando el valor obtenido de fenoles totales y los reportados por la literatura se evidencia que el extracto de la cascarilla de arroz tiene un contenido menor al de algunos extractos naturales pero al tratarse de un residuo agroindustrial presenta una cantidad considerables de estos compuestos fenólicos.

La actividad antioxidante es expresada en mili equivalentes de trolox por cada 100 g de masa seca (mETRX/100 g masa seca), para el extracto de cascarilla de arroz se obtuvo un valor de 6691.95 mETRX/100 g masa seca, en la Tabla 5 se presentan distintos valores de actividad antioxidante para diferentes extractos.

Se evidencia que el extracto de la cascarilla de arroz tiene alta actividad antioxidante a pesar de su bajo contenido de fenoles totales, si se compara con el extracto de flor de Jamaica o cascara de cacao se puede evidenciar el menor contenido de fenoles totales pero una mayor actividad antioxidante frente a estos, empleando así una menor cantidad de extracto para obtener las misma capacidad antioxidante.

3.2. Pruebas mecánicas

En la Tabla 6 se presentan los valores de máximo esfuerzo porcentaje de deformación y el módulo de elasticidad presentados por las películas de las distintas formulaciones:

Tabla 6. Valores medios y desviaciones estándar de las propiedades mecánicas de las películas almacenadas a 53% de humedad relativa y 20 °C durante 1 semana.

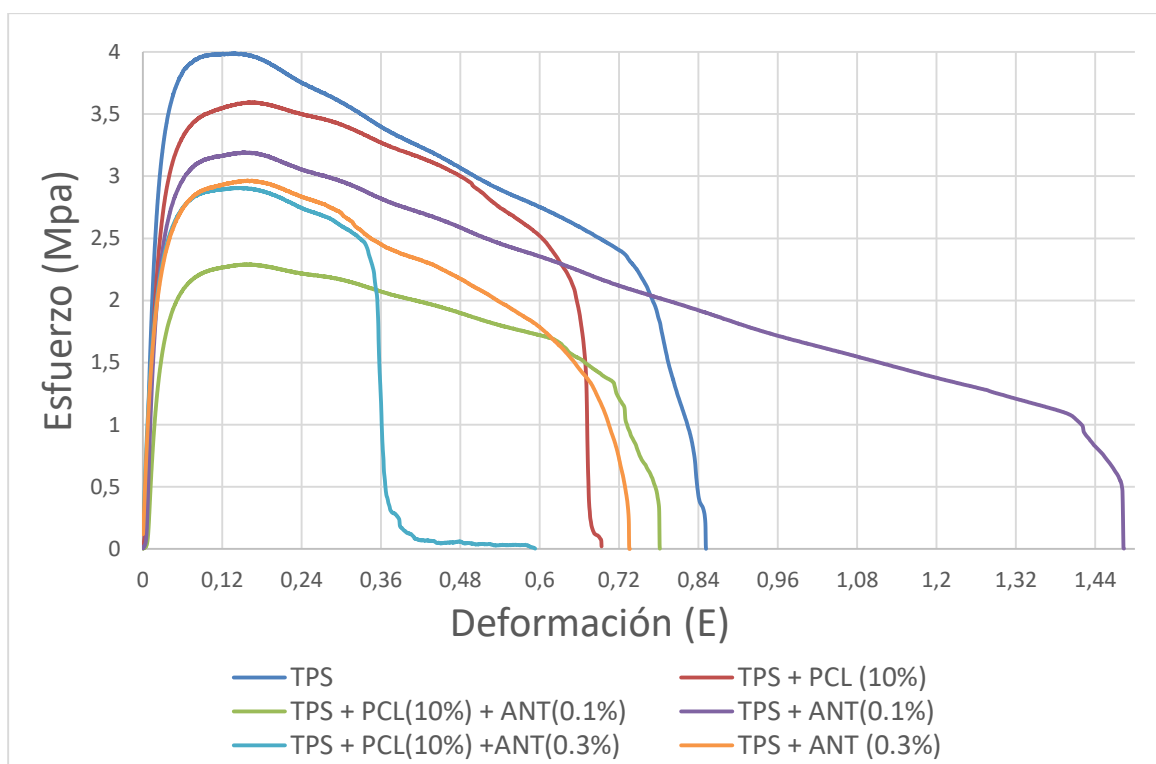
	Esfuerzo (TS) (Mpa)	E (%)	Módulo de elasticidad (ME)
TPS	3,697 ± 0,676 ^b	15,929 ± 2,128 ^{ab}	127,418 ± 29,550 ^a
TPS-PCL (10%)	3,468 ± 0,083 ^b	15,963 ± 0,695 ^{ab}	120,080 ± 5,570 ^a
TPS-PCL (10%)-ANT (0,1%)	2,325 ± 0,387 ^a	15,985 ± 0,195 ^b	94,363 ± 9,137 ^a
TPS-ANT (0,1%)	2,641 ± 0,245 ^a	15,412 ± 0,453 ^b	122,443 ± 17,128 ^a
TPS-PCL (10%)-ANT (0,3%)	2,743 ± 0,128 ^a	14,375 ± 0,917 ^a	109,504 ± 6,331 ^a
TPS-ANT (0,3%)	2,799 ± 0,155 ^a	14,630 ± 0,814 ^a	104,246 ± 6,444 ^a

Nota: Diferentes letras en los superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre las formulaciones (p < 0,05).

En la Grafica 1 Se muestran las curvas típicas de resistencia a la deformación versus deformación, generadas durante el ensayo de tracción en donde se puede evidenciar en la primera parte lineal el módulo de elasticidad (ME), el esfuerzo máximo a la deformación (TS) y el porcentaje deformación total sufrido por las películas. Las propiedades mecánicas de las formulaciones estudiadas con un tiempo de almacenamiento de 1 semana en una atmosfera a 20°C y 53% de humedad relativa.

La resistencia a la deformación (TS) disminuye significativamente (p<0,05) con la adición del extracto antioxidante, para las formulaciones con (0,1% ANT) la resistencia a la tracción disminuye aproximadamente un 30% y para las formulaciones (0,3% ANT) esta propiedad se ve reducida en un 25%, la adición de PCL disminuye la resistencia a la deformación en

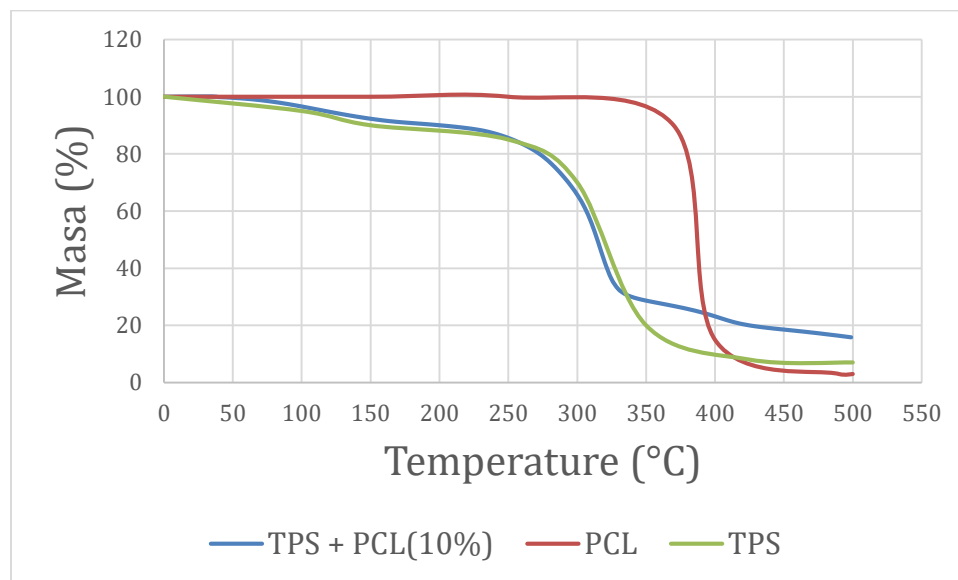
un 6% esto se debe a la baja proporción de esta lo que indica que la PCL tiende a ser la fase continua a medida que aumenta la proporción en la matriz, como lo reportado por (Ortega-Toro et al., 2015). El porcentaje de deformación (% E) en el punto del esfuerzo máximo y el módulo de elasticidad (ME) se ven reducidos por la adición del extracto antioxidante generando polímeros menos rígidos, esto puede ser justificado por el cambio estructural promovido por la adición de estos componentes fenólicos como lo reportado por (Pastor et al., 2013). Generando discontinuidades en la matriz que favorecen la rotura de la película a niveles más bajos de deformación.



Grafica 1. Curva esfuerzo vs deformación representativa para cada una de las formulaciones

3.3 Análisis termo gravimétrico (TGA)

En la Grafica 2 se presenta un termograma típico para un polímero, en donde se muestra el porcentaje de pérdida de peso versus aumento de la temperatura:



Grafica 2. Termograma obtenido por análisis termo gravimétrico

En la tabla 7 se presentan los valores medios y desviaciones estándar de la pérdida de masa y temperaturas de degradación térmica para TPS y PCL, formulaciones acondicionadas a 53% humedad relativa y 20 °C:

Tabla 7. Valores de pérdida de masa y temperaturas iniciales y máximas de degradación.

Formulación	Pérdida de masa (%) (25-150 °C)	Almidón		PCL	
		Tonset (°C)	Tpeak (°C)	Tonset (°C)	Tpeak (°C)
TPS	10,6 ± 0,2	294,1 ± 0,3	320,1 ± 0,5	-	-
PCL	-	-	-	393,2 ± 0,4	405,2 ± 0,5
TPS + PCL (10%)	10,5 ± 0,4	296,1 ± 1,1	317,2 ± 0,6	370,1 ± 1,2	402,3 ± 0,4

Los termogramas muestran tres secciones separadas de pérdida de materia; la primera sección muestra la evaporación del agua libre y ligada entre 25 °C y 150 °C, a segunda sección está adscrita a la degradación del almidón entre 293 °C y 300 °C y en la última sección se evidencia la degradación de PCL cercana a una temperatura de 390 °C. Las formulaciones exhiben una leve disminución en la pérdida de materia respecto al almidón, la temperatura inicial de degradación (Tonset) respecto a la PCL se ve disminuida con la adición de almidón y no se evidencia un cambio significativo en las temperaturas de degradación de almidón.

3.4 Análisis Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la Tabla 7 se presentan los valores medios y desviaciones estándar de la temperatura de fusión (T_m), entalpías de fusión (ΔH_m) y grado de cristalización (% X_{cm}) fueron obtenidas en el primer calentamiento. La temperatura de cristalización (T_c), entalpia de cristalización (ΔH_c) y grado de cristalización (% X_{cc}) para la fase enfriamiento y las temperaturas de transición vítrea (T_g) y la entalpia de fusión (ΔH_{mc}) para el segundo calentamiento. Las formulaciones estudiadas se acondicionaron a 53% de humedad relativa y 20 °C:

Tabla 8. Temperaturas de fusión, entalpías de fusión y grado de cristalización.

Formulación	Primer escaneo por calentamiento		
	T_m (°C)	ΔH_m (J/gPCL)	X_{cm} (%)
TPS	-	-	-
TPS+PCL (10%)	$56,2 \pm 0,5$	$53,2 \pm 1,4$	$39,1 \pm 1,0$
PCL	$60,8 \pm 0,7$	$68,3 \pm 0,3$	$50,2 \pm 0,2$
Formulación	Enfriamiento		
	T_c (°C)	ΔH_c (J/gPCL)	X_{cc} (%)
TPS	-	-	-
TPS+PCL (10%)	$27,3 \pm 0,2$	$46,5 \pm 0,8$	$34,2 \pm 0,6$
PCL	$26,7 \pm 0,3$	$56,1 \pm 0,9$	$41,3 \pm 0,7$
Formulación	Segundo escaneo por calentamiento		
	T_g PCL	T_g Almidón	ΔH_{mc} (J/gPCL)
TPS	-	$100,3 \pm 0,2$	-
TPS+PCL (10%)	$-70,1 \pm 0,3$	$97,1 \pm 0,1$	$53,4 \pm 0,9$
PCL	$-75,1 \pm 0,3$	$120,0 \pm 0,2$	$59,2 \pm 1,3$

La temperatura de fusión (T_m), entalpia de fusión (ΔH_m) y el grado de cristalización (% X_{cm}) fue calculada de las curvas del primer calentamiento en donde se observa que la mezcla de PCL a la matriz de almidón presenta unas menores propiedades térmicas en comparación a la PCL pura esto es debido a la miscibilidad parcial de PCL en la matriz de almidón. La disminución de T_g , así como los valores más altos de entalpia, son coherentes con el peso molecular más bajo de PCL, lo que reduce el peso molecular medio de la fase rica en almidón. Esto favorece la plastificación de la fase de almidón, ya que aumenta su fluidez durante el termo procesamiento, a la vez que favorece su termoprocesado como lo reportado por (Ortega-Toro et al., 2016). Se reporta una temperatura de cristalización de la mezcla TPS + PCL (10%) de 27 °C y un grado de cristalización 7%.

3.5. Permeabilidad al oxígeno (OP) y al vapor de agua (WVT)

En la Tabla 9 se presentan los valores de transmisión al vapor de agua y permeabilidad al vapor de agua y oxígeno:

Tabla 9. Barrera al vapor de agua

	WVT ($\text{g h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	Permeabilidad ($\text{g h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Kpa}^{-1}$)	OP x 10^{15} ($\text{cm}^3 \text{m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)
TPS	$19,71 \pm 0,72$	$25,90 \pm 0,95$	< D.L.
TPS-PCL (0,1%)	$16,92 \pm 0,01$	$22,24 \pm 0,01$	$5,9 \pm 0,5$
TPS-PCL (10%)-ANT (0,1%)	$21,13 \pm 2,11$	$26,31 \pm 1,58$	$6,3 \pm 0,3$
TPS-ANT (0,1%)	$20,73 \pm 3,51$	$27,25 \pm 4,61$	$0,8 \pm 0,2$
TPS-PCL (10%)-ANT (0,3%)	$20,15 \pm 1,90$	$26,48 \pm 2,50$	$6,7 \pm 0,4$
TPS-ANT (0,3%)	$20,65 \pm 0,45$	$27,14 \pm 0,60$	$1,2 \pm 0,4$

Se evidencio que la adicción de PCL a las formulaciones mejora considerablemente las propiedades de barrera, para la transmisión al vapor de agua, las mezclas con PCL mostraron un comportamiento hidrófobo, esto se debe a la naturaleza hidrofóbica de este componente que no permite fácilmente la transmisión al vapor de agua debido al bajo porcentaje de adicción de este polímero, algunas zonas del film son más hidrófobas que otras generando así un paso más tortuoso a las moléculas de agua por la matriz polimérica. En cuanto a la permeabilidad de oxígeno se evidencio que los películas que contienen PCL promueven una mayor transmisión, esto se debe a el balance de dos efectos que pueden explicar este comportamiento: 1) el efecto plastificante del PCL que se produce después de los procesos de transporte masivo y 2) el aumento del factor de tortuosidad para la transferencia de masa por la presencia de diferentes cantidades de fase dispersa hidrofóbica. Este último limita la tasa de transporte de agua, pero favorece la transferencia de oxígeno debido a la mayor solubilidad del oxígeno en la fase hidrofílica (Ortega-Toro et al., 2016).

3.6. Transmitancia interna

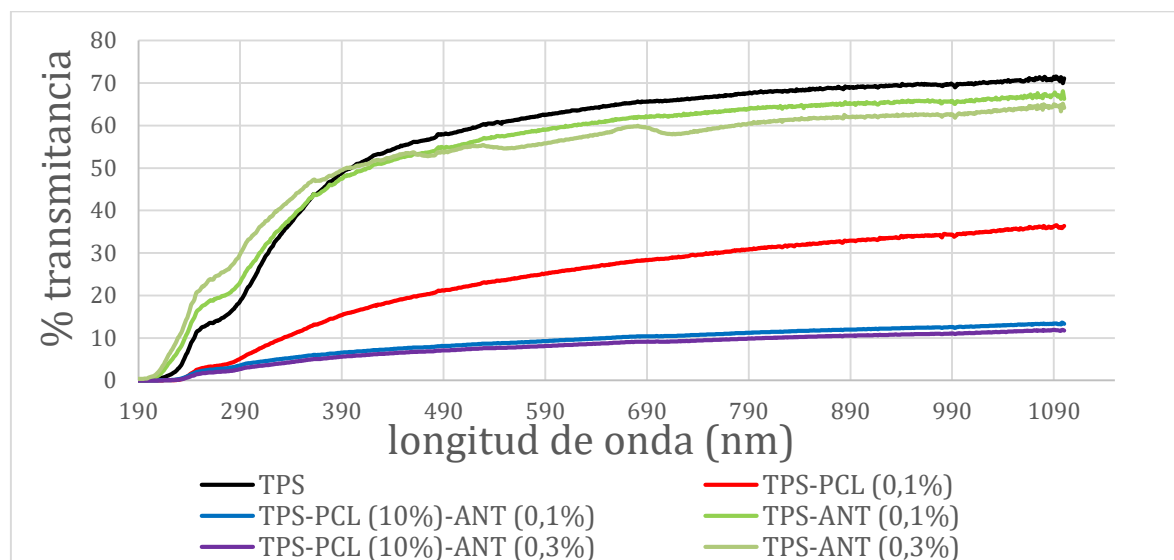
En la tabla 10 se presenta los valores de Transmitancia a dos diferentes longitudes de onda estos valores fueron obtenidos de un barrido de 190 a 1100 nm en donde se midió la Transmitancia de las formulaciones estudiadas. Las formulaciones fueron acondicionadas por un tiempo de 1 semana a 53 % de humedad relativa y 20 °C.

Tabla 10. Valores medios y desviaciones estándar del porcentaje de Transmitancia.

	% T (650 nm)	% T (750 nm)
TPS	65,4333 ± 3,9661 ^b	67,3910 ± 4,0017 ^b
TPS-PCL (0,1%)	28,53 ± 4,9368 ^b	31,5700 ± 5,6196 ^b
TPS-PCL (10%)-ANT (0,1%)	10,6467 ± 4,5865 ^a	11,6460 ± 5,2302 ^a
TPS-ANT (0,1%)	54,6267 ± 5,5909 ^a	56,5713 ± 5,9420 ^a
TPS-PCL (10%)-ANT (0,3%)	12,0667 ± 3,9144 ^a	13,4970 ± 4,7679 ^a
TPS-ANT (0,3%)	59,8233 ± 4,4976 ^a	61,1007 ± 4,8012 ^a

Nota: Diferentes letras en los superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre las formulaciones ($p < 0,05$).

En la Grafica 3 se presenta el porcentaje de variación de transmitancia a diferentes longitudes de onda para las formulaciones estudiadas.



Gráfica 3. Porcentaje de transmitancia vs longitud de onda

La transmitancia interna se define como la fracción de luz que pasa a través de una muestra (C Brunatti L & A Martín, 2010) ,como se puede observar tanto a una longitud de onda de

650nm como a 750 nm, la incorporación de PCL disminuye considerablemente el porcentaje de luz que pasa sobre las películas que contienen PLC, esto se debe a que el PCL es un polímero opaco mientras que el TPS por tener una estructura lineal es un polímero que se caracteriza por presentar regiones amorfas que permiten el paso de mayor cantidad de luz a través de la película este es un polímero transparente. Las películas que se les adiciona PLC (10%) fueron las que presentaron menos porcentaje de transmitancia en comparación al TPS ya que su estructura es menos amorfa y permite menos paso de luz (Ortega-Toro et al., 2015). La adición de 0.1% y 0.3% de antioxidante también logra disminuir considerablemente la translucidez de las películas con y sin PCL debido a que el antioxidante presenta un color rojizo que permite que absorba la luz y no permita el paso de esta. Por esta razón las películas que contienen PCL y antioxidante son las que presentan valores más bajos de transmitancia.

3.7. Colorimetría

En la Tabla 11 se presentan los valores medios y las desviaciones estándar de las coordenadas (L^* , A^* y B^*) del espacio de color CIE $L^*A^*B^*$, con las cuales se calcularon los deltas de color con respecto al blanco (TPS). Las películas fueron acondicionadas por un tiempo de 1 semana a 20 °C y 53% de humedad relativa.

Tabla 11. Coordenadas de Color para cada formulación

	L^*	A^*	B^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
TPS	74,40 ± 0,12 ^{ab}	7,46 ± 0,01 ^a	5,92 ± 0,03 ^b	-	-	-	-
TPS-PCL (0,1%)	75,00 ± 0,02 ^{ab}	7,36 ± 0,01 ^a	5,89 ± 0,02 ^b	0,61	-0,10	-0,03	0,62
TPS-PCL (10%)-ANT (0,1%)	74,77 ± 0,14 ^b	7,22 ± 0,01 ^b	4,42 ± 0,06 ^a	0,37	-0,24	-1,50	1,56
TPS-ANT (0,1%)	74,85 ± 0,19 ^b	8,19 ± 0,02 ^b	3,21 ± 0,08 ^a	0,45	0,73	-2,71	2,84
TPS-PCL (10%)-ANT (0,3%)	74,33 ± 0,24 ^a	7,17 ± 0,03 ^{ab}	4,19 ± 0,10 ^a	-0,07	-0,29	-1,73	1,75
TPS-ANT (0,3%)	74,49 ± 0,11 ^a	8,16 ± 0,01 ^{ab}	3,06 ± 0,03 ^a	0,09	0,70	-2,86	2,95

Nota: Diferentes letras en los superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre las formulaciones ($p < 0,05$).

En la tabla 12 se definen los rangos de calidad de color según los estándares establecidos por la norma ISO 12647:

Tabla 12. Calidad del color según norma ISO 12647-2

ΔE^*	Calidad
1	Excelente
1-2	Buena
2-4	Normal
4-5	Suficiente
> 5	Mala

Se evidencio que la adición del extracto antioxidante genera diferencias significativas ($p < 0.05$) en las coordenadas de color (L^* , A^* y B^*), esto se debe a el color rojo característico que presenta el extracto antioxidante el cual al ser mezclado con la matriz polimérica genera cambios en el color de las películas, estos cambios fueron cuantificados como la diferencia total de color (ΔE^*) y fueron comparados entre formulaciones con y sin PCL tomando como efecto principal la adición de extracto antioxidante, se evidencio que las formulaciones que contienen PCL tienen una buena calidad de color excepto la formulación que no contiene extracto antioxidante esta presenta una calidad excelente y las que no contienen PCL tienen una calidad normal de color según el estándar (ISO 12647-2, 2004).

3.8. Medición de brillo

En la tabla 13 se presentan los valores medios con y desviaciones estándar de la medición de unidades de brillo (UB) a diferentes películas de cada formulación en donde un patrón de calibración de cristal negro con un índice refracción definido tiene un valor de 100 UB. Las películas fueron acondicionadas por un tiempo de 1 semana a 20 °C y 53% de humedad relativa.

Tabla 13. Valores medios y desviaciones estándar de brillo de las películas

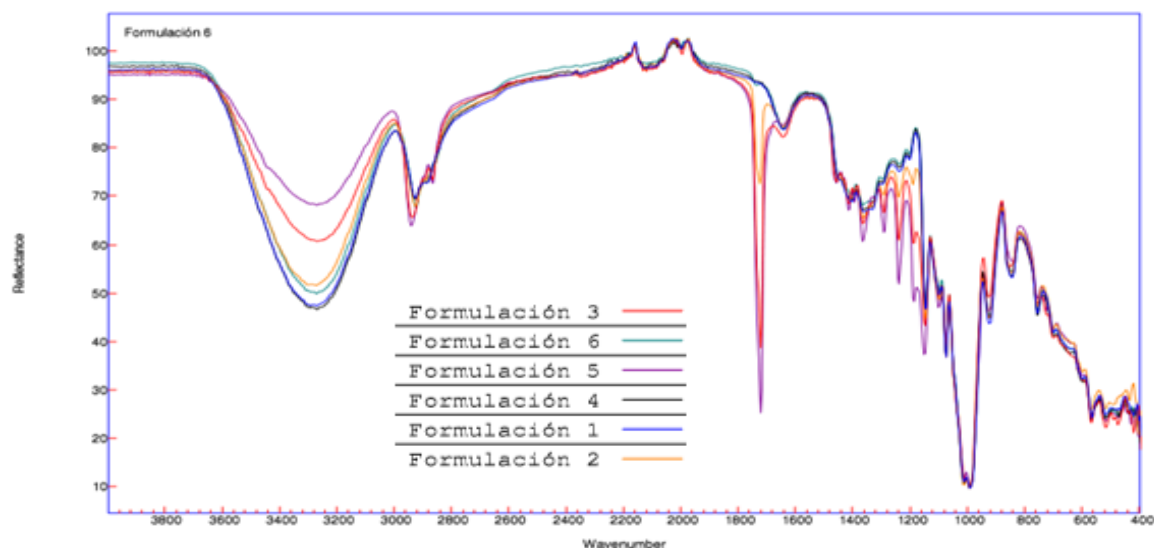
	Brillo (UB)
TPS	$38,67 \pm 0,404^b$
TPS-PCL (0,1%)	$16,433 \pm 0,451^b$
TPS-PCL (10%)-ANT (0,1%)	$16,067 \pm 0,231^c$
TPS-ANT (0,1%)	$52,933 \pm 1,457^c$
TPS-PCL (10%)-ANT (0,3%)	$6,300 \pm 0,794^a$
TPS-ANT (0,3%)	$32,300 \pm 1,473^a$

Nota: Diferentes letras en los superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre las formulaciones ($p < 0,05$).

Con los datos reportados en la tabla 13 se puede analizar que las formulaciones que se les adiciono PCL presentan un menor brillo con respecto a las formulaciones que no incluyen este componente en su matriz. Este efecto se debe a que la PCL es un polímero opaco, cuando se hace la medición de brillo a las películas con un ángulo de incidencia de 85° la luz que incide sobre el material no es reflejada en su totalidad, mientras que las formulaciones que no tienen PCL presentan una superficie lisa que permite que la luz que incide sobre el material sea reflejada en su totalidad obteniendo un mayor brillo en la película, los valores que se obtienes de brillo van fuertemente ligado con el proceso de termo moldeado de los películas ya que cuando se obtienen películas más lisas el material es más brillante, mientras que si se obtienen películas rugosas reflejan menos cantidad de luz (Colecci & Navidad, 2017).

3.9. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

En la grafica 4 se presentan la compracion de los espectros de cada formulacion en donde se evidencian diferencias significativas a diferentes longitudes de onda. Las peliculas fueron acondicionadas por un tiempo de 1 semana a 20 °C y 53% de humedad relativa.



Gráfica 4. Comparación espectros (FTIR)

En la tabla 14 se presentan los valores de longitud de onda típicos de la mezcla almidón termoplástico con poli (ϵ -caprolactona). Valores medidos de películas acondicionadas por un tiempo de 1 semana a 20 °C y 53% de humedad relativa.

Tabla 14. Bandas típicas en espectros FTIR, de la mezcla TPS + PCL (10%)

Tipo de enlace	Número de onda (cm ⁻¹)	
	Valores experimentales	(Mina-H, Valadez-G, & Toledano-T, 2013)
Estiramiento O-H del almidón	3275	3331
Estiramiento asimétrico/simétrico CH ₂ de la poli (ϵ -caprolactona)	2927/2880	2945/2866
Estiramiento C = O (éster poli (ϵ -caprolactona))	1729	1724
Estiramiento asimétrico C-O-C de la poli (ϵ -caprolactona)	1242	1242
Estiramiento enlace glicosídico C-O-C del almidón	1038/994	1043/1029

En la grafica 4 se muestran la comparacion de los espectros FTIR de mezclas estudiadas. En donde se observa que en el rango de longitud de onda de $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ se genera un estiramiento de los grupos $-\text{OH}$ del almidon de yuca, tambien se genera un aumento en la reflectancia para las mezclas que contienen PCL y extracto antioxidante esto se debe al efecto plastificante que generan estos dos componentes en la matriz de almidon. Al comprar la mezcla 1 con la 2 hay un aumento de la reflectancia efecto de la adiccion de PCL y comparando las formulaciones 1 y 2 con las formulaciones 3,5 y 6 se evidencia un aumento mayor en la reflectacia que el causado por la adiccion de PCL, este aumento es efecto de la adiccion del extracto antioxidante debido a que se modificaron las interacciones iniciales de los grupos hidroxilos al interior del material y se establecieron nuevas uniones tipo puentes de hidrogeno entre estos y las cadenas de almidon (Mina-H et al., 2013).

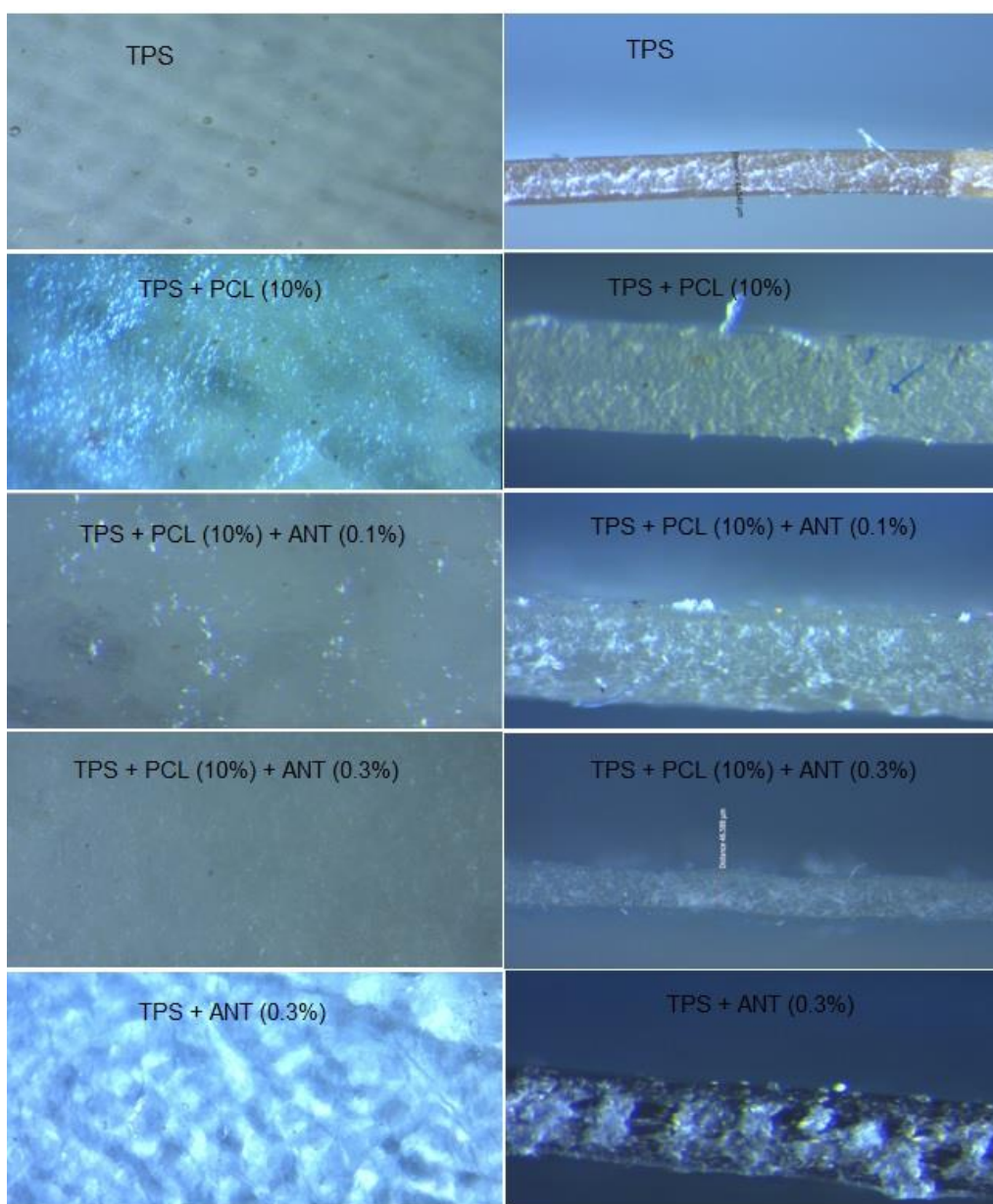
El estiramiento del carbonilo $\text{C}=\text{O}$ en la grafica 4 solo es observado para las formulaciones que contienen PCL a una longitud de onda de 1729 cm^{-1} , la adiccion del extracto antioxidante disminuye el valor de la reflectacia a medida que la concentracion de este aumenta. El pico a 1047 cm^{-1} está relacionado con la region cristalina del almidón, mientras que la señal a 1022 cm^{-1} tiene que ver con las zonas amorfas como lo reporta (Mina-H et al., 2013).

En la tabla 14 se presentan los picos del estiramiento asimetrico y simetrico para el grupo CH_2 de la PCL 2927 cm^{-1} , el estiramiento en tension del carbonilo $\text{C}=\text{O}$ perteneciente al grupo éster de la PCL a 1729 cm^{-1} , el estiramiento del enlace $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de la PCL a 1242 cm^{-1} y el esiramiento del enlace glicosídico del almidón a 1038 cm^{-1} . Siendo estas algunas de las bandas con mayor intesidad encontradas en el espectro FTIR correspondientes a la mezcla TPS + PCL (10%).

3.10. Rugosidad superficial

En la gráfica 5 se presentan las imágenes tomadas en un estereoscopio de la superficie y sección transversal. Las películas fueron acondicionadas por un tiempo de 1 semana a 20°C y 53% de humedad relativa.

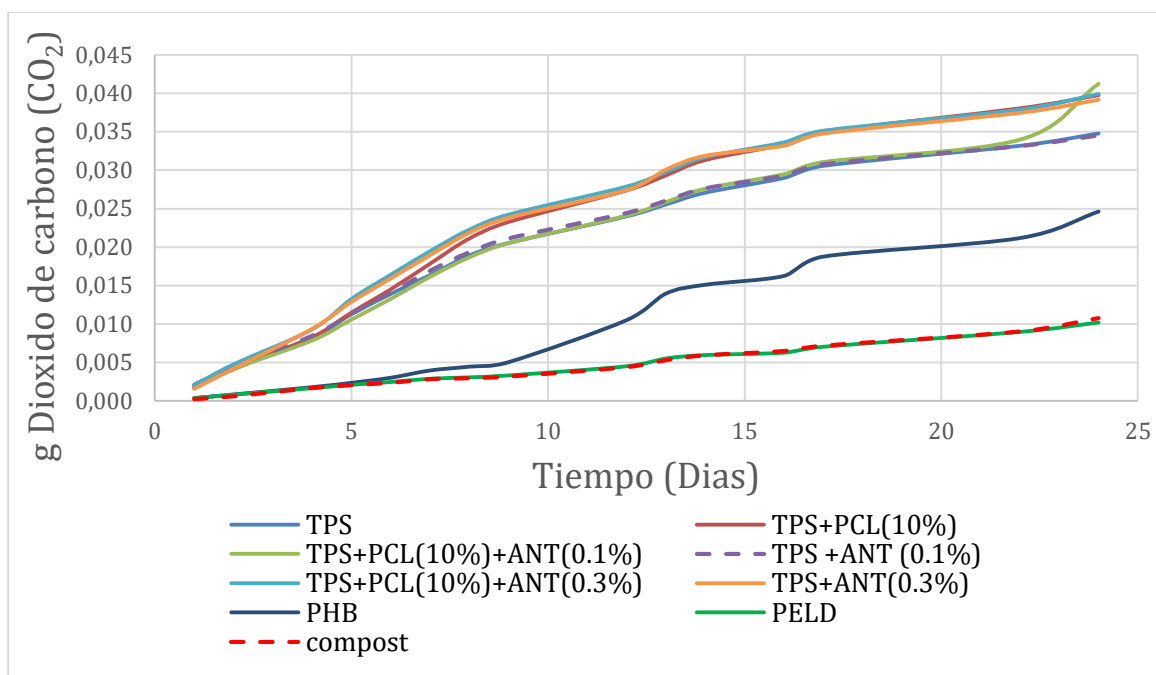
Como se observa la adición de PCL a la matriz de almidón promueve el aumento de la rugosidad de las películas, en donde las imágenes de TPS se observa una morfología más homogénea tanto en la superficie como en la sección transversal sin embargo al adicionar PCL a la matriz se observa una superficie no uniforme con unas secciones más altas que otras a pesar de que las películas a simple vista se ven homogéneas. La adición de extracto antioxidante promueve una morfología más uniforme como se puede observar en las imágenes de las formulaciones 3 y 5 esto se debe al efecto de la plastificación generada por el extracto antioxidante, el brillo es un factor que se relaciona directamente con la rugosidad de las películas ya que para las superficies lisas la luz incidente es directamente reflejada sobre la superficie con las superficies rugosas ocurre lo contrario la luz se dispersa difusamente en todas dirección y la intensidad de luz reflejada es menor en la dirección principal, esta es una de las razones por que las películas que contienen PCL presentan valores menores en cuanto al valor de unidades de brillo (UB).



Gráfica 5. Imágenes tomadas mediante un estereoscopio de superficie y sección transversal de las películas.

3.11. Ensayo de degradación

En la gráfica 16 se representa la producción acumulativa de CO₂ vs el tiempo de prueba, la producción de CO₂ se debe a la degradación aerobia causada por los microorganismos presentes en el compost.



Grafica 6. Producción de CO₂ mediante ensayo de degradación aerobia

En la Tabla 15 se presentan Los pesos de las películas de 1 cm² usadas en el ensayo de producción total de CO₂ y el porcentaje de biodegradación. Valores medidos de películas acondicionadas por un tiempo de una semana a 20 °C y 53% de humedad relativa.

Tabla 15. Porcentaje de biodegradación

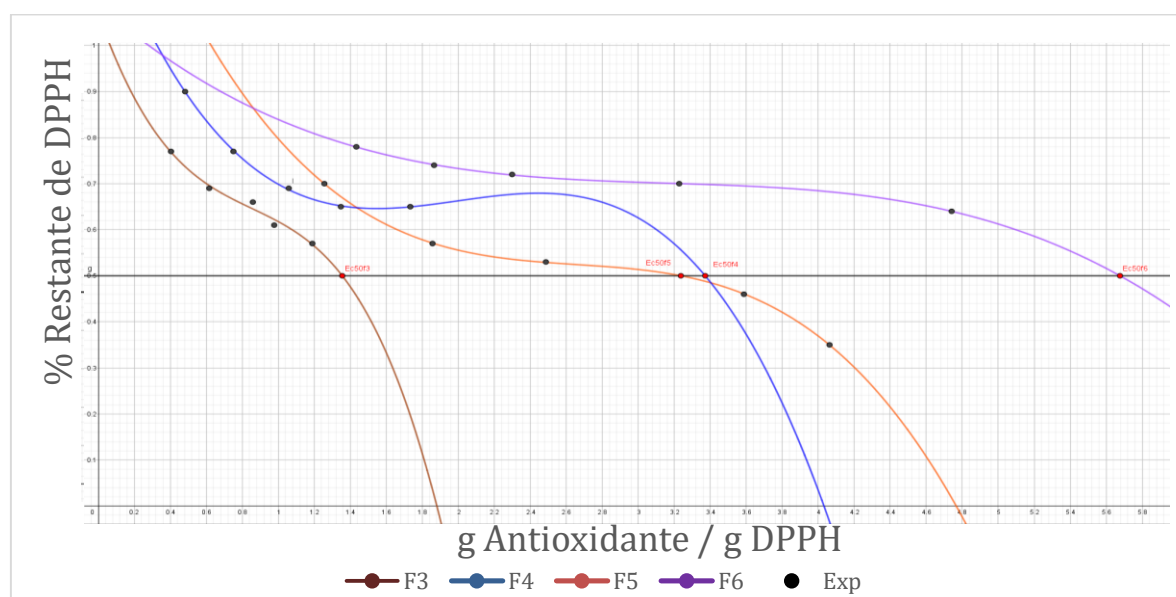
	PESO FILM (g)	PROD. CO2 (g)	% BIODEGRADACION
TPS	0,038 ± 0,003	0,035 ± 0,005	63,453 ± 1,932
TPS-PCL (0,1%)	0,046 ± 0,002	0,040 ± 0,007	62,820 ± 1,302
TPS-PCL (10%)-ANT (0,1%)	0,034 ± 0,003	0,041 ± 0,002	89,982 ± 1,105
TPS-ANT (0,1%)	0,031 ± 0,001	0,035 ± 0,006	76,652 ± 1,564
TPS-PCL (10%)-ANT (0,3%)	0,041 ± 0,004	0,040 ± 0,005	70,695 ± 1,321
TPS-ANT (0,3%)	0,039 ± 0,002	0,039 ± 0,004	72,917 ± 1,254
BLANCO (COMPOST)	-	0,011 ± 0,001	-
NEGATIVO (PELD)	0,020 ± 0,003	0,011 ± 0,001	0,000 ± 0,000
POSITIVO (PHB)	0,022 ± 0,002	0,028 ± 0,003	72,27 ± 1,243

En la gráfica 16 se puede evidenciar que los polímeros constituidos por una matriz de TPS presentan una mayor producción de dióxido de carbono por lo tanto poseen una tasa de degradación mayor a los demás polímeros tratados, el polihidroxibutirato (PHB) se empleó como control positivo debido a la capacidad de biodegradación que posee, el PHB generó menor cantidad de CO_2 durante el mismo periodo de prueba lo cual representa una tasa de biodegradación menor a la de los polímeros basados en almidón, se empleó polietileno de baja densidad (PELD) debido a la naturaleza petroquímica no biodegradable que posee, lo anterior se evidencia por medio de la producción de CO_2 generada que comparada con el blanco en este caso el compost sin una fuente de carbono polimérica es prácticamente la misma. La prueba se concluyó a los 24 días de medición debido a que no se encontraron restos sólidos de ninguna formulación estudiada.

Los porcentajes de biodegradación son mayores al 60% lo cual indica que los polímeros a base de TPS son fácilmente degradables por microorganismos aerobios en condiciones de compostaje en un periodo menor a 90 días.

3.12. Medición capacidad antioxidante

En la gráfica 7 se muestran las curvas de actividad antioxidante para las formulaciones 3, 4, 5 y 6. En las curvas se identifican los valores de EC_{50} aproximados por un ajuste polinómico de grado 3 con $R^2=0.99$.



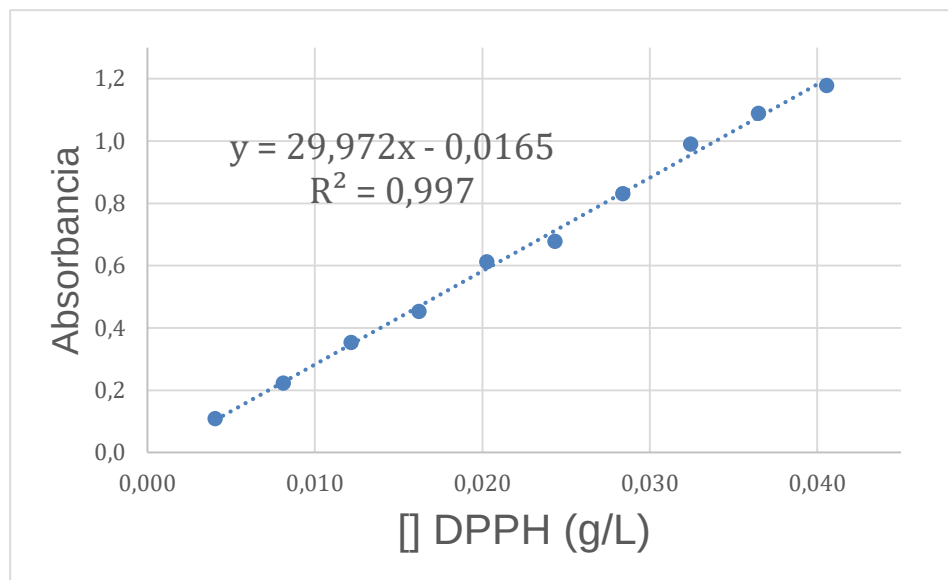
Grafica 7. Curvas de actividad antioxidante y valores EC_{50} de TPS+PCL (10%)+ANT (0.1%)-f3, TPS + ANT (0.1%)-f4, TPS+PCL+ANT (0.3%)-f5, y TPS+ANT (0.3%)-f6

- **Ajustes polinómicos**

Las ecuaciones 1, 2, 3 y 4 son los ajustes polinómicos realizados con los valores experimentales obtenidos de la fracción removida de DPPH por cada formulación 3, 4, 5 y 6 respectivamente los polinomios fueron ajustados a un $R^2=0.997$ en donde la variable (x) representa la relación entre los gramos de antioxidante y los gramos de DPPH.

- Form3(x) = $-0,42190x^3 + 1,08240x^2 - 1,11164x + 1,06873$ (1)
- Form4(x) = $-0,09221x^3 + 0,55267x^2 - 1,04847x + 1,28677$ (2)
- Form5(x) = $-0,05040x^3 + 0,40231x^2 - 1,09589x + 1,54139$ (3)
- Form6(x) = $-0,01088x^3 + 0,10365x^2 - 0,34122x + 1,08778$ (4)

En la gráfica 8 se muestra la recta de calibrado absorbancia versus concentración DPPH con 10 puntos experimentales y un $R^2=0,997$ para un tiempo de reacción de 40 minutos y una lectura de absorbancia a una longitud de onda de 517nm. Con una concentración inicial de DPPH de 0,041 g/L.



Grafica 8. Recta de calibración DPPH

Las fracciones de las películas fueron cortadas del mismo tamaño y sumergidas en 1 mL de etanol a 25° C en agitación constante durante un tiempo de 24 h para realizar la extracción de los compuestos antioxidantes, de cada extracto se tomó 90µL y fueron adicionados a 1 mL de DPPH (0,041 g/L). Se dejó reaccionar en oscuridad durante 40 min y leyó la absorbancia a una longitud de onda de 517 nm.

En la tabla 16 se presentan los valores de los pesos de las fracciones de películas de la formulación 5 empleadas para el ensayo de medición de capacidad antioxidante, con los respectivos valores de absorbancia obtenidos por técnica espectrofotométrica a 517 nm y los valores de concentración calculados de la recta de calibrado para el reactivo DPPH. El porcentaje restante de DPPH fue calculado como se indica en la ecuación (5)

$$\%[DPPH]_{rem} = \frac{[DPPH]_{t=40}}{[DPPH]_{t=0}} * 100 \quad (5)$$

Donde $[DPPH]_{t=40}$ es la concentración de DPPH en estado estable y $[DPPH]_{t=0}$ es la concentración al inicio de la reacción. A partir de estos valores el parámetro EC_{50} fue determinado para medir la actividad antioxidante de las películas. El EC_{50} parámetro

antioxidante indica la cantidad necesaria para reducir la concentración inicial de DPPH en 50% una vez que se alcanzó la estabilidad de la reacción.

Tabla 16. Pesos de película, valores de absorbancia, concentración de DPPH y % de remoción de la formulación 5

Peso película (g)	Compuestos antioxidantes (mg)	Absorbancia	Concentración DPPH (g/L)	% Restante de DPPH
0,000	0,000	1,178	0,041	100
0,257	0,540	0,916	0,030	70
0,380	0,798	0,754	0,025	57
0,509	1,069	0,704	0,023	53
0,734	1,542	0,607	0,020	46
0,831	1,747	0,469	0,015	35

En la tabla 17 se presentan los valores de EC₅₀ obtenidos por correlaciones (Ec 1, 2, 3 y 4).

Tabla 17. Valores de EC₅₀ de las formulaciones estudiadas

	EC ₅₀ (g Antioxidante / g DPPH)	EC ₅₀ (Kg Película / g DPPH)
TPS	-	-
TPS-PCL (0,1%)	-	-
TPS-PCL (10%)-ANT (0,1%)	1,35533	1,93618
TPS-ANT (0,1%)	3,37173	4,21466
TPS-PCL (10%)-ANT (0,3%)	3,23660	1,54123
TPS-ANT (0,3%)	5,67638	2,46799

Las formulaciones que contenían PCL presentan un menor valor en el parámetro EC₅₀ en comparación a las mezclas de almidón lo que indica que se requiere una menor cantidad de antioxidante y/o película, esto se debe a que se observa una tendencia de las formulaciones que contienen PCL donde se promueve una liberación más eficiente del extracto antioxidante como se observa en la gráfica 7, la elevada cantidad de masa necesaria de película para remover el 50% de concentración de DPPH es debida a la baja proporción del antioxidante presente en la película. Las formulaciones 3, 4 y 6 no alcanzaron experimentalmente el valor de EC₅₀ debido al bajo porcentaje de liberación del extracto. Las formulaciones 1 y 2 no fueron estudiadas en este ensayo debido a que no contienen componentes fenólicos y/o cualquier otro componente con capacidad antioxidante en su matriz.

3.13. Medición capacidad para absorber agua

En la tabla 18 se presenta los valores del porcentaje de incremento del peso, pérdida de materia soluble y absorción de agua para las formulaciones estudiadas. Las películas fueron acondicionadas por un tiempo de 1 semana a 20 °C y 53% de humedad relativa.

Tabla 18. Valores medios y desviaciones estándar del porcentaje de incremento del peso, pérdida de materia soluble y absorción de agua.

Formulación	% Incremento de peso	% Perdida materia soluble	% Absorción de agua
TPS	287 ± 0,105 ^a	47 ± 0,032 ^a	333 ± 0,135 ^a
TPS-PCL (10%)	255 ± 0,072 ^b	30 ± 0,005 ^b	285 ± 0,067 ^b
TPS-PCL (10%)-ANT (0.1%)	276 ± 0,312 ^b	33 ± 0,009 ^b	310 ± 0,311 ^b
TPS-ANT (0,1%)	367 ± 0,122 ^a	51 ± 0,031 ^a	382 ± 0,643 ^a
TPS-PCL (10%)-ANT (0,3%)	112 ± 0,010 ^b	15 ± 0,031 ^b	128 ± 0,027 ^b
TPS-ANT (0,3%)	410 ± 0,374 ^a	51 ± 0,101 ^a	462 ± 0,427 ^a

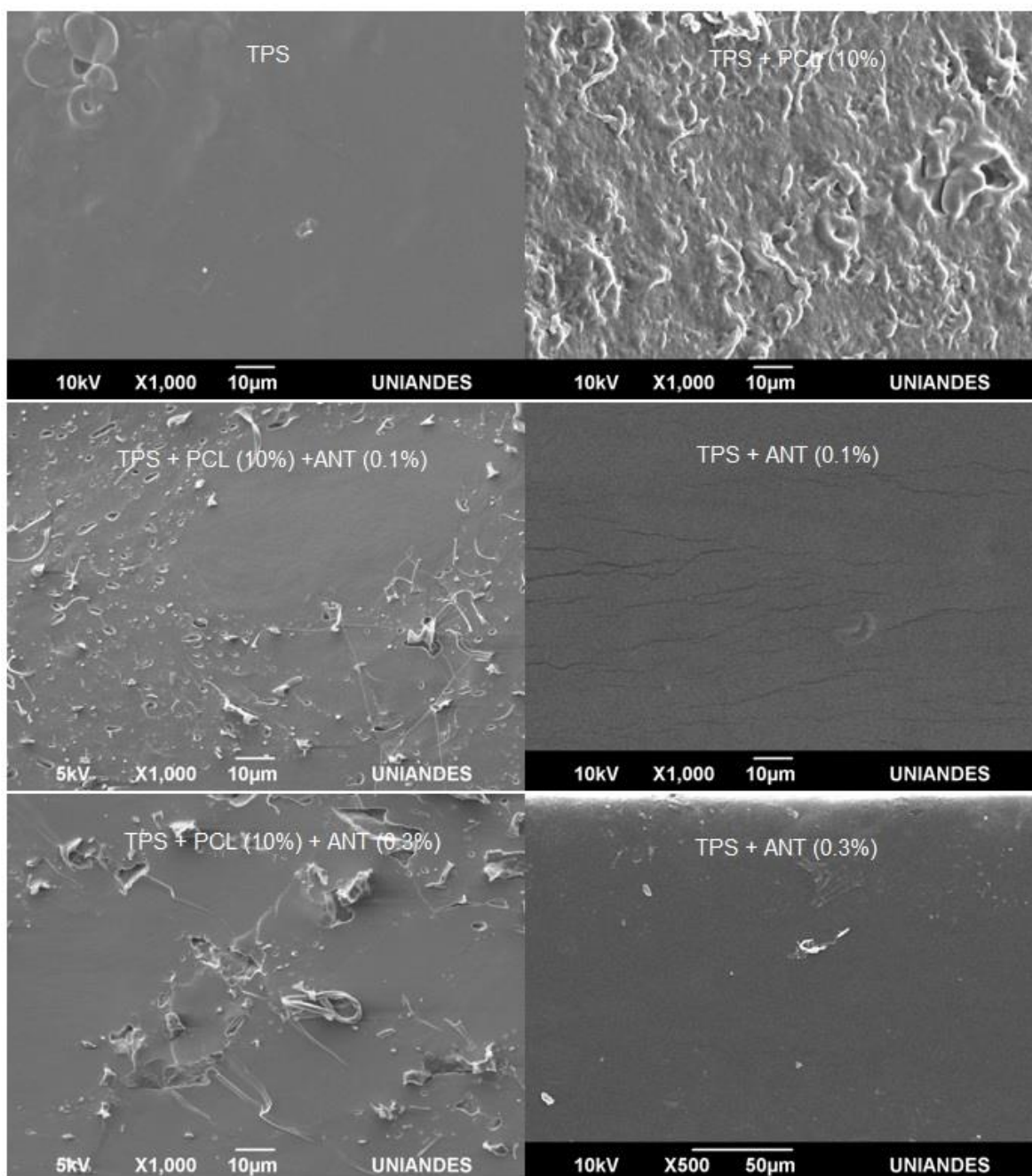
Nota: Diferentes letras en los superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre las formulaciones (p <0.05).

Al observar la tabla 18 y comprar los valores medios de las mezclas que contienen PCL con las que no contienen PCL se evidencia una disminución significativa (p <0.05) del porcentaje del incremento del peso de la película esto se debe a la naturaleza hidrófoba de la PCL, la cual al plastificar la matriz de almidón promueve la hidrofobicidad de la película. También se observa una tendencia respecto a la adicción del extracto antioxidante en las mezclas que no contienen PCL en que a medida que aumenta la concentración del extracto antioxidante el porcentaje de incremento de peso también aumenta, esto puede deberse a que el extracto como se dijo anteriormente genera cambios en la estructura de las películas promoviendo formación de nuevos puentes de hidrogeno mejorando afinidad al agua.

Al analizar el comportamiento del porcentaje de pérdida de materia soluble para las mezclas de almidón sin PCL obtenemos un valor aproximado del 50% siendo esta una de las mayores desventajas del material el cual tiene una alta solubilidad en agua no se evidencia un efecto causado por la adición del extracto antioxidante. Sin embargo al adicionar PCL a las mezclas se observa que este porcentaje de pérdida de materia soluble es menor, esto se debe principalmente a naturaleza hidrofóbica de la PCL.

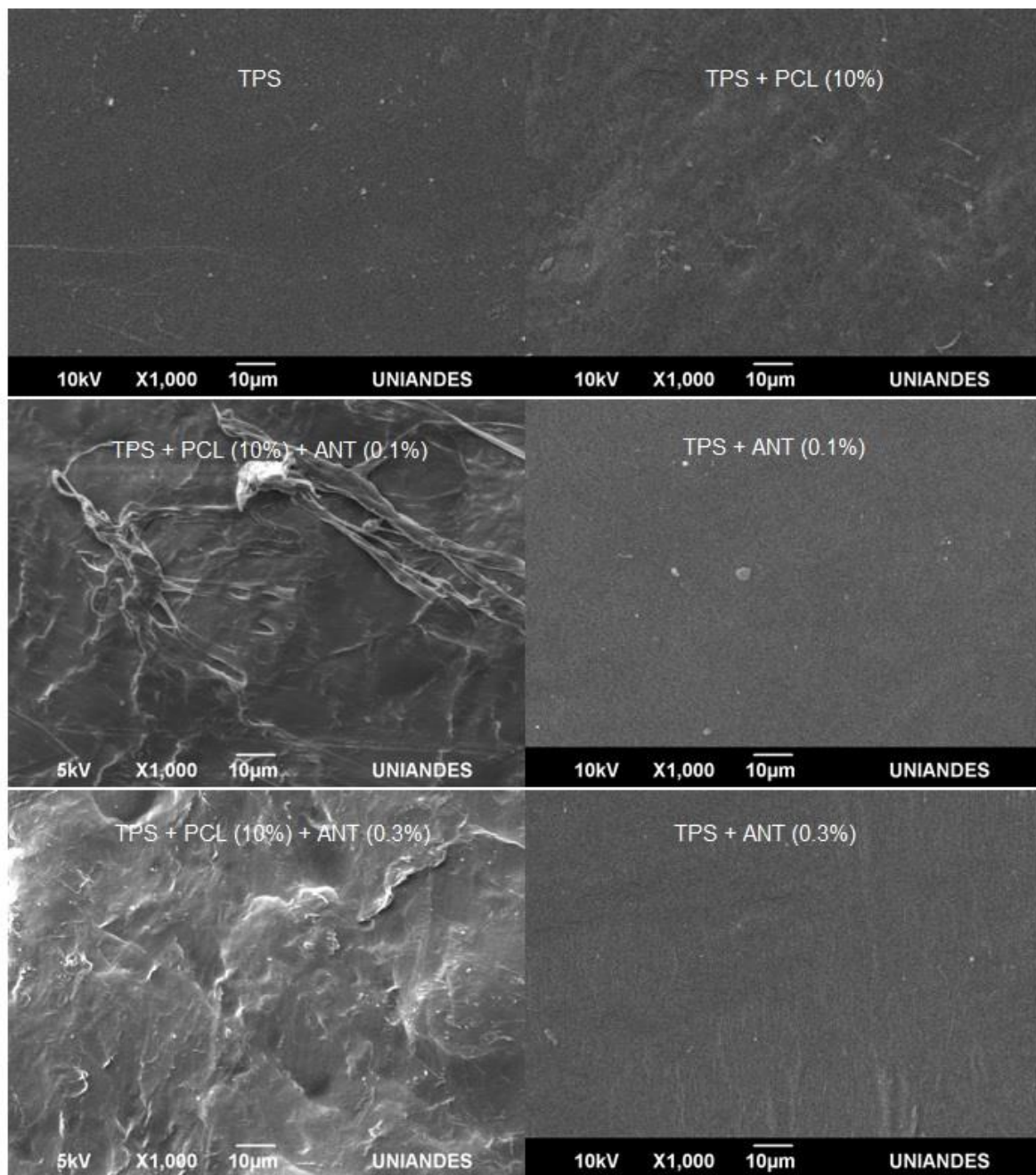
3.14. Microscopia de barrido electrónico (SEM)

En la gráfica 8 se presentan las micrografías SEM de la sección transversal de las formulaciones estudiadas. Las películas fueron crio fracturadas con nitrógeno líquido y metalizadas con oro, las imágenes fueron tomadas a una resolución 1000x y 5kV. Las películas fueron acondicionadas por un tiempo de 1 semana a 20 °C y 53% de humedad relativa.



Gráfica 8. Micrografía SEM sección transversal de películas a magnitud de 1000x.

En la gráfica 9 se presentan las micrografías SEM de la superficie de las formulaciones estudiadas. Las películas metalizadas con oro y las imágenes fueron tomadas a una resolución 1000x y 5kV. Las películas fueron acondicionadas por un tiempo de 1 semana a 20 °C y 53% de humedad relativa.



Gráfica 9. Micrografía SEM superficie de películas a magnitud de 1000x.

En la gráfica 8 se muestran las micrografías de la sección transversal de las películas obtenidas por microscopia de barrido electrónico. Las películas de TPS presentan una estructura homogénea en comparación a la morfología presentada por las películas que contienen PCL, se observa una distribución aleatoria de PCL en la matriz de almidón para la formulación 2 sin embargo para las formulaciones que contienen extracto antioxidante se evidencia que a medida que la concentración de este aumenta la morfología de la película se ve más homogénea, se disminuye la prominencia de los fragmentos de PCL en la matriz de almidón como se muestra en la micrografía de la formulación 5 en donde se observan un tipo de perforación, filamentos de PCL y unas áreas mayormente homogéneas. Las áreas homogéneas que se aprecian en la micrografía de la formulación 5 son efecto de la plastificación que genera el extracto antioxidante a la matriz de (TPS + PCL), la fase de PCL se puede distinguir claramente debido a su comportamiento dúctil, que define un patrón particular de fractura criogénica, promoviendo formaciones filamentosas estiradas como reporta (Ortega-Toro et al., 2015). En cuanto a las micrografías superficiales mostradas en la gráfica 9 se observan los mismos patrones una morfología homogénea para las películas de TPS y para las formulaciones que contienen PCL se observan algunas fracciones de PCL aleatorias que disminuyen con la adición del extracto antioxidante generando películas más homogéneas. En ninguno de los casos se observaron gránulos de almidón indicando que el almidón fue efectivamente mezclando en el proceso usado.

4. CONCLUSIONES

- El extracto de la cascarilla de arroz presenta una alta actividad antioxidante a pesar del bajo contenido de felones totales, lo que indica que los grupos fenólicos presentes en el extracto son altamente reactivos.
- La adición del extracto antioxidante a las matrices con y sin PCL permite obtener películas con un módulo de elasticidad más bajo razón por la cual son más estirables y menos quebradizas, mejorando las propiedades del TPS por la adición de este.
- La adición de PCL y extracto antioxidante en la matriz de almidón afecta significativamente las propiedades ópticas de las películas generando un menor brillo y una calidad de color menor.
- Se observó en las micrografías SEM y en las imágenes estereoscópicas que la adición de PCL tiene cambios significativos en la morfología obteniéndose películas más rugosas. Sin embargo la adición de extracto antioxidante plastifica la matriz de TPS con PCL disminuyendo significativamente la rugosidad de las películas.
- Se observó que las matrices poliméricas desarrolladas cumplen con la normatividad internacional de biodegradación establecidas en la norma ASTM D5338.
- Se desarrollaron exitosamente películas poliméricas con propiedades antioxidantes activas a partir de almidón de yuca con adición de extractos antioxidantes generados de cascarilla de arroz proveniente del molino de arroz Diana en el departamento del Tolima.

5. RECOMENDACIONES

- Se recomienda explorar el proceso de extrusión de la formulación 5 debido a que esta presentó las mejores propiedades en este proyecto, con la finalidad de escalar el proceso.

6. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos en primera instancia a nuestras familias, especialmente a nuestras madres Cirley Guerrero y María Barahona, a nuestros padres Pedro Piñeros y Alirio Sierra por brindarnos su compañía y consejo a lo largo de nuestra carrera universitaria.

Expresamos un enorme agradecimiento a nuestros directores de tesis Yineth Piñeros Castro y Rodrigo Ortega Toro por brindarnos su conocimiento, asesorarnos y sobre todo por ser las grandes personas que son.

También queremos expresar nuestros agradecimientos a los técnicos de laboratorios Carol, Leidy, Carlitos y Jonatán por tenernos paciencia y brindarnos su apoyo a lo largo del desarrollo de este proyecto. A nuestros amigos Kewin, Jas, Alejandro, y los demás que se me escapan por brindarnos su amistad y acompañarnos a lo largo de esta experiencia universitaria.

Un agradecimiento especial para Alejandra Estupiñan por brindarme tu amor y tu apoyo incondicional durante esta etapa de mi vida que marca el inicio de un gran futuro.

7. BIBLIOGRAFIA

- Brand-Williams, Cuvelier, M. E., & Berset, C. (1995). Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. *Food Sci. Technol.*, 28, 25–30. [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5)
- C Brunatti L, & A Martín. (2010). Introducción a la Espectroscopía de Absorción Molecular Ultravioleta, Visible e Infrarrojo Cercano. *Introducción a La Espectrofotometría*, 1–10.
- Colecci, N., & Navidad, D. E. (2017). Color Y Brillo.
- D5338. (2003). Standar Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materialas Under Controlled Composting Conditions.
- D570. (1985). ASTM D 570 – 98 – Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. *ASTM Standards*, 16, 1–4. <https://doi.org/10.1520/D0570-98>
- Gracia Nava, M. A. (2006). Cuantificación de Fenoles y Flavonoides Totales en Extractos Naturales. *Universidad Autonoma de Querétaro*, 1–4. <https://doi.org/10.1590/S0102-695X2010000200015>
- Hernández-Solomando, R. M. (2015). ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR Incorporación de polifenoles a films a base de biopolímeros : propiedades físicas y antioxidantes.
- ISO 12647-2. (2004). INTERNATIONAL STANDARD for the production of half-tone colour, 2004.
- Kuskoski, E. M., Asuero, A. G., Troncoso, A. M., Mancini-Filho, J., & Fett, R. (2005). Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante en pulpa de frutos. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 25(4), 726–732. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612005000400016>
- Marro, O. M. (2017). ACTIVE FILMS FOR FOOD PRESERVATION.
- Mina-H, J., Valadez-G, A., & Toledano-T, T. (2013). Physico-Chemical Studied of Thermoplastic Starch (TPS) and Polycaprolactone (PCL). *Biotechnología En El Sectro Agropecuario y Agroindustrial*, 2(2), 31–41.
- Ortega-Toro, R., Collazo-Bigliardi, S., Roselló, J., & Santamarina, P. (2017). Food Hydrocolloids Antifungal starch-based edible fi lms containing Aloe vera, 72, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.05.023>
- Ortega-Toro, R., Contreras, J., Talens, P., & Chiralt., A. (2015). Physical and structural properties and thermal behaviour of starch-poly(e{open}-caprolactone) blend films for food packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 5, 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2015.04.001>
- Ortega-Toro, R., Morey, I., Talens, P., & Chiralt, A. (2015). Active bilayer films of thermoplastic starch and polycaprolactone obtained by compression molding. *Carbohydrate Polymers*, 127, 282–290. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.080>
- Ortega-Toro, R., Muñoz, A., Talens, P., & Chiralt, A. (2016). Improvement of properties of

- glycerol plasticized starch films by blending with a low ratio of polycaprolactone and/or polyethylene glycol. *Food Hydrocolloids*, 56, 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.11.029>
- Ortega-Toro, R., Santagata, G., Gomez D'Ayala, G., Cerruti, P., Talens Oliag, P., Chiralt Boix, M. A., & Malinconico, M. (2016). Enhancement of interfacial adhesion between starch and grafted poly(ϵ -caprolactone). *Carbohydrate Polymers*, 147, 16–27. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.070>
- Pastor, C., Sánchez-González, L., Chiralt, A., Cháfer, M., & González-Martínez, C. (2013). Physical and antioxidant properties of chitosan and methylcellulose based films containing resveratrol. *Food Hydrocolloids*, 30(1), 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.05.026>
- Piña, I., Ysambertt, F., Arias, M., Chirinos, J., & Castillo, M. (2011). Lignina como antioxidante CAPACIDAD ANTIOXIDANTE DE LA LIGNINA EXTRAIDA DEL LICOR NEGRO EN POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD. *Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen Rev. Iberoam. Polim*, 12(124), 216–226. Retrieved from <http://www.ehu.eus/reviberpol/pdf/AGO11/pina.pdf>
- Segura, D., Noguez, R., & Espín, G. (2007). Contaminación ambiental y bacterias productoras de plásticos biodegradables. *Biotecnología*, 14, 361–371.
- Singleton. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16(3), 144–158.
- Talón, E., Trifkovic, K. T., Nedovic, V. A., Bugarski, B. M., Vargas, M., Chiralt, A., & González-Martínez, C. (2017). Antioxidant edible films based on chitosan and starch containing polyphenols from thyme extracts. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1153–1161. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.080>