



I Congreso Internacional de Ciencias Exactas y Naturales

Editado por
Yuri Morales López



Universidad Nacional
Costa Rica, 2019.



Aprovechamiento de la yuca amarga (*Manihot esculenta Crantz*) para la extracción de almidón y la producción de un material termoplástico (TPS)

Josette Lucia Araya-Navarro
jos.arayanavarro@gmail.com
Universidad Nacional
Costa Rica.

Marianelly Esquivel-Alfaro
marianelly.esquivel.alfaro@una.cr
Universidad Nacional
Costa Rica.

Guillermo Jiménez-Villalta
gjime.polimeros@gmail.com
Universidad Nacional
Costa Rica.

Oscar Rojas-Carrillo
oscar.rojas.carrillo@una.cr
Universidad Nacional
Costa Rica.

Resumen

La versatilidad de los materiales poliméricos derivados de hidrocarburos fósiles ha beneficiado el desarrollo industrial, sin embargo, han ocasionado efectos adversos sobre el medio ambiente. Para minimizar estas consecuencias indeseables, se están investigando fuentes agrícolas renovables como alternativa para el desarrollo de bioplásticos. En este sentido, la extracción de almidón de yuca amarga (*Manihot esculenta Crantz*), permitió la obtención de un material termoplástico de almidón (TPS), realizando una gelación con plastificantes como agua y glicerol. Los resultados basados en análisis térmicos, mecánicos y morfológicos permitirán determinar si el biocompuesto de almidón de yuca puede considerarse una alternativa prometedora para la sustitución de plásticos de un solo uso.

Palabras clave: bioplástico; almidón; termoplástico; plastificante.

Tema: Gestión y sustentabilidad del territorio y los recursos naturales.

Principal área: Química

Araya-Navarro, J.L., Esquivel-Alfaro, M., Jimenez-Villalta, G. & Rojas-Carrillo, O. (2019). Aprovechamiento de la yuca amarga (*Manihot esculenta Crantz*) para la extracción de almidón y la producción de un material termoplástico (TPS). En Y. Morales-López (Ed.), *Memorias del I Congreso Internacional de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional, Costa Rica, 2019* (e191, pp. 1-9). Heredia: Universidad Nacional. doi <http://dx.doi.org/10.15359/cicen.1.57>

Abstract

The versatility of polymeric materials derived from fossil hydrocarbons has greatly benefited industrial development, however, have caused adverse effects on the environment. In order to minimize these undesirable consequences, renewable agricultural sources are investigated as an alternative for the development of bioplastics. In this sense, the extraction and processing of starch from bitter cassava (*Manihot esculenta Crantz*), allows the obtention of starch thermoplastic (TPS) by gelation with the addition of plasticizers such as water and glycerol. The results based on thermal, mechanical and morphological analyzes will allow to determine if the cassava starch biocomposite can be considered a promising alternative for the substitution of single-use plastics.

Keywords: bio plastic; starch; thermoplastic; plasticizer.

Introducción

Los materiales poliméricos sintéticos más ampliamente utilizados se derivan de materias primas obtenidas de recursos no renovables como lo son los hidrocarburos fósiles; la degradación de estos productos tardan extensos periodos, ocasionado que se acumulen y persistan en los vertederos o en el entorno natural (Barnes, Galgani, Thompson, & Barlaz, 2009).

La creciente preocupación por los desafíos enfrentados en la eliminación de residuos de plástico derivados de materiales no renovables han generado la búsqueda por transformar la biomasa renovable en biopolímeros comercialmente viables y biodegradables, para el desarrollo de bioplásticos (Wei & Zimmermann, 2017). Bajo este contexto, se ha considerado la agroindustria de los tubérculos como una alternativa; específicamente la yuca amarga contiene biopolímeros como el almidón; el cual puede ser transformado en almidón termoplástico (TPS) (Ivanič, Johec-Mošková, Janigová, & Chodák, 2017).

Para el año 2016, se reportó un área de 10 106 metros cuadrados sembrada de yuca en Costa Rica, con una producción de 151 591 TM, convirtiéndose en el tubérculo de mayor producción a nivel nacional (Mora, 2017). Sin embargo, la especie *Manihot esculenta Crantz*, correspondiente a la yuca amarga presenta un aprovechamiento limitado debido su contenido cianogénico, lo que le imposibilita ser comercializada como producto de consumo directo, como se realiza con la yuca dulce. La cual se explota comercialmente. Por esta razón, actualmente se buscan alternativas que diversifiquen su aprovechamiento.

Marco teórico

El almidón representa la mayor reserva de polisacáridos presente en tejidos fotosintéticos y se puede encontrar, tubérculos como la yuca. Específicamente, la yuca amarga (*Manihot esculenta Crantz*) es producida en Costa Rica mayormente en la región Huetar Norte, Huetar Caribe (Ivanič et al., 2017). La yuca amarga tiene un alto contenido



de linamarina, un glucósido cianogénico que se encuentra en la vacuola de la planta (Adamolekun, 2010). Estos son un grupo de compuestos secundarios de las plantas que contienen nitrilo, los cuales liberan cianuro de hidrógeno cuando se hidrolizan durante la digestión animal (Bolarinwa, Oke, Olaniyan, & Ajala, 2016).

El cianuro es uno de los venenos más potentes y de acción rápida conocidos, porque inhiben los procesos oxidativos de las células, lo que hace que los organismos que lo consumen mueran muy rápidamente. Por lo tanto, esta corresponde a la razón principal del uso diferenciado entre la yuca amarga y la dulce. Por su parte, Los procesos que se llevan a cabo para la extracción de almidón de yuca eliminan este componente perjudicial y permiten obtener gránulos semicristalinos de almidón, el cual es un polisacárido que consiste en unidades de D-glucosa correspondientes a dos biomacromoléculas: la amilosa y la amilopectina. La amilosa es un polisacárido lineal basado en enlaces α (1-4) que componen la región amorfa del gránulo; mientras que la amilopectina posee alrededor del 95% en enlaces α (1-4) lineales y alrededor del 5% en enlaces α (1-6) ramificados, que componen la región cristalina del gránulo (Bertoft, 2017).

Cuando los gránulos de almidón nativos se calientan en agua, absorben la misma y se hinchan haciendo que su arquitectura tridimensional se interrumpa gradualmente. Esto resulta en una transición de fase de la estructura granular ordenada a un estado desordenado en el agua, conocido como gelación, en este punto se forma el almidón termoplástico (Xie, Pollet, Halley, & Avérous, 2013).

Inmediatamente después del procesamiento, el TPS muestra un comportamiento estructural amorfo, opuesto a la morfología semicristalina de los gránulos de almidón. Sin embargo, después del enfriamiento, el almidón gelatinizado y el agua experimentan interacciones moleculares mediante enlaces de hidrógeno que reasocia las cadenas de almidón y da como resultado el reordenamiento del sistema y la recristalización parcial de las moléculas. A esta cristalización de almidón gelatinizado desde un estado amorfo se le conoce como retrogradación (Zhu, 2015). Sin embargo, la tasa de cristalización de TPS durante el almacenamiento se ve afectada sustancialmente por el contenido de plastificante, quien reduce la movilidad de las cadenas de almidón y disminuye el efecto de retrogradación en las películas. (Chaudhary, Adhikari, & Kasapis, 2011)

Debido a lo anterior, en esta investigación se plantea la obtención de un biocompuesto a base de almidón termoplástico de yuca (*Manihot esculenta* Crantz) como una alternativa ante los plásticos tradicionales; para ello se obtendrá almidón a partir de yuca amarga y con esta materia prima se elaborarán biocompuestos de TPS mediante la adición de glicerol como plastificante, y finalmente, se evaluará la funcionabilidad del biocompuesto mediante análisis térmicos, ensayos mecánicos y morfológicos.

Metodología

Extracción de almidón de la yuca amarga

Se utilizaron raíces frescas y limpias de yuca, el material fue brindado por el personal del INTA, específicamente La Estación Experimental Los Diamantes localizada en Guápiles. Se brindó la variedad 7951-5 de yuca amarga (*Manihot esculenta* Crantz). El



material de partida se homogeniza con agua, luego se tamiza en colador con lavados consecutivos de agua. El filtrado que contiene el almidón se recolecta y almacena a 8 °C por 24 horas para promover la sedimentación del almidón. Posteriormente este se seca a 50 °C hasta alcanzar un porcentaje de humedad menor al 12%. El almidón se tamiza para obtener un tamaño de partícula menor a 0,150 mm. Adicionalmente, se realiza la cuantificación del almidón por medio de un kit comercial Megazyme, método enzimático (AOAC 996.11 modificado) y la cuantificación del contenido de amilosa por calorimetría de barrido diferencial (DSC). Finalmente, el contenido de amilopectina se cuantifica por diferencia (omitido).

Determinación de la temperatura de gelación del almidón

Se miden 3 mg del almidón y se le adicionarán 9 µL de agua destilada dejando reposar la muestra sellada durante 24 horas, luego se analiza por calorimetría de barrido diferencial (DSC por sus siglas en inglés) a una temperatura desde 25 °C a 170 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y bajo un flujo de nitrógeno de 20 mL/min. Finalmente, se reportará la temperatura inicial (T_0), temperatura máxima (T_m) y la temperatura final (T_f), así como la entalpía de gelación (ΔH). (Sandí, 2008) Se utiliza como muestra de referencia almidón de papa marca Sigma Aldrich.

Preparación de películas de TPS

Se adicionan 4 g de almidón/100 g de disolución y (5, 10, 20, 30, 40) % de glicerol respecto a la masa de almidón; en adelante nombradas como formulación A, B, C, D, E. Los componentes de esta matriz se mezclan y se calienta a hasta la temperatura de gelación, determinada previamente por calorimetría de barrido diferencial (DSC). Luego, se enfría en un baño de ultrasonido a 30 °C y se deposita en cajas Petri (0,3 g/cm²). Finalmente, se seca por 24 horas a 50 °C (omitido).

Caracterización de las películas de TPS

Se realiza mediante análisis térmicos como la espectroscopía de infrarrojo (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC); además de análisis morfológicos como pruebas de absorción, solubilidad y velocidad de transmisión de vapor de agua, para los cuales se realizaron 3 repeticiones de cada formulación elaborada. Finalmente, para los análisis mecánicos como porcentaje de deformación se realizaron 10 repeticiones de cada formulación elaborada.

Resultados

El proceso de extracción permitió obtener de almidón con un 12% de humedad y un rendimiento de extracción de 22%. Además, el análisis de cuantificación de almidón por método enzimático indica que la muestra contiene 76,73 % de almidón y el almidón comercial utilizado como estándar de almidón de papa que contiene 82,06 % de almidón.

La determinación de la temperatura de gelación es un parámetro fundamental en el procesamiento del almidón para la elaboración de películas de almidón termoplástico (TPS). La temperatura máxima obtenida del análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) proporciona la temperatura mínima a la cual el gránulo de almidón puede ser desestructurado generando su gelación en presencia de agua. Por lo tanto, para la elaboración de películas de almidón termoplástico se deberá utilizar una temperatura entre



5 °C y 10 °C superior a la temperatura de gelación obtenida en los análisis de DSC con la finalidad de realizar un adecuado procesamiento del almidón evitando la degradación de este.

Los resultados obtenidos para la determinación de la temperatura de gelación (figura 1). Para las muestras de almidón extraídas de yuca amarga variedad 7951-5 la una temperatura máxima fue de 79,06 °C y la entalpia de gelación fue de 180,97 J/g. En este sentido, la entalpía obtenida está relacionada con energía requerida para desestructurar el gránulo de almidón en el proceso de plastificación y a su vez con la composición del mismo. En cuanto al almidón comercial la temperatura máxima fue de 85,96 °C y la entalpia de gelación fue 296,19 J/g. Las diferencias de temperatura máxima entre el almidón obtenido de la variedad de yuca y el almidón comercial de papa se deben a múltiples factores como la fuente vegetal de extracción, a la pureza del almidón comercial y el porcentaje de humedad contenida en el material.

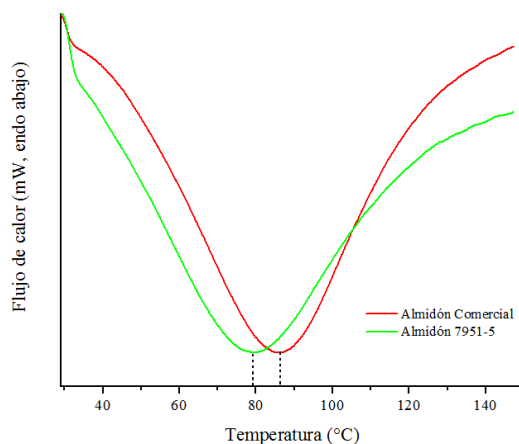


Figura 1. Termograma obtenido a partir de un análisis por DSC para las muestras de almidón comercial marca Sigma Aldrich y almidón de yuca variedad 7951-5.

Las películas elaboradas para las formulaciones descritas anteriormente en la metodología (figura 2), las mismas presentaron mayor opacidad conforme se adicionaba una mayor cantidad de plastificante, esto por el aumento de viscosidad de la mezcla. Sin embargo, la determinación de propiedades térmicas, mecánicas y morfológicas es necesaria para describir las características de cada bioplástico formulado.

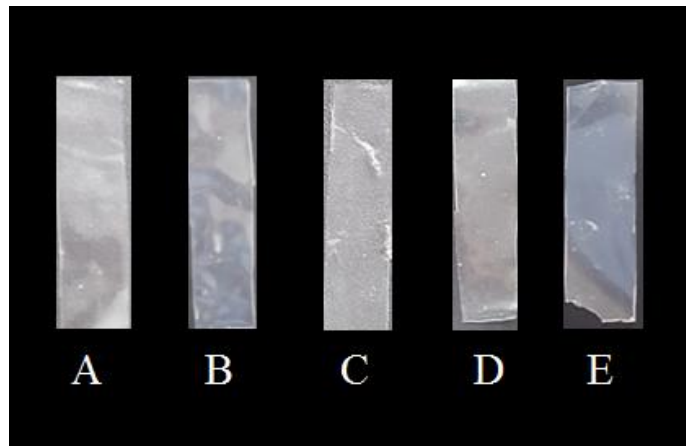


Figura 2. Películas de almidón termoplástico (TPS) elaboradas con el almidón de yuca obtenido de las variedades 7951-5.

La espectroscopia FTIR se ha utilizado para investigar cambios en la estructura del almidón al ser convertido en películas de TPS en un nivel molecular de corto alcance e identificar las posibles interacciones entre el almidón y el agente plastificante. Los espectros FTIR de las películas de TPS de almidón de la variedad de yuca 7951-5 (figura 3).

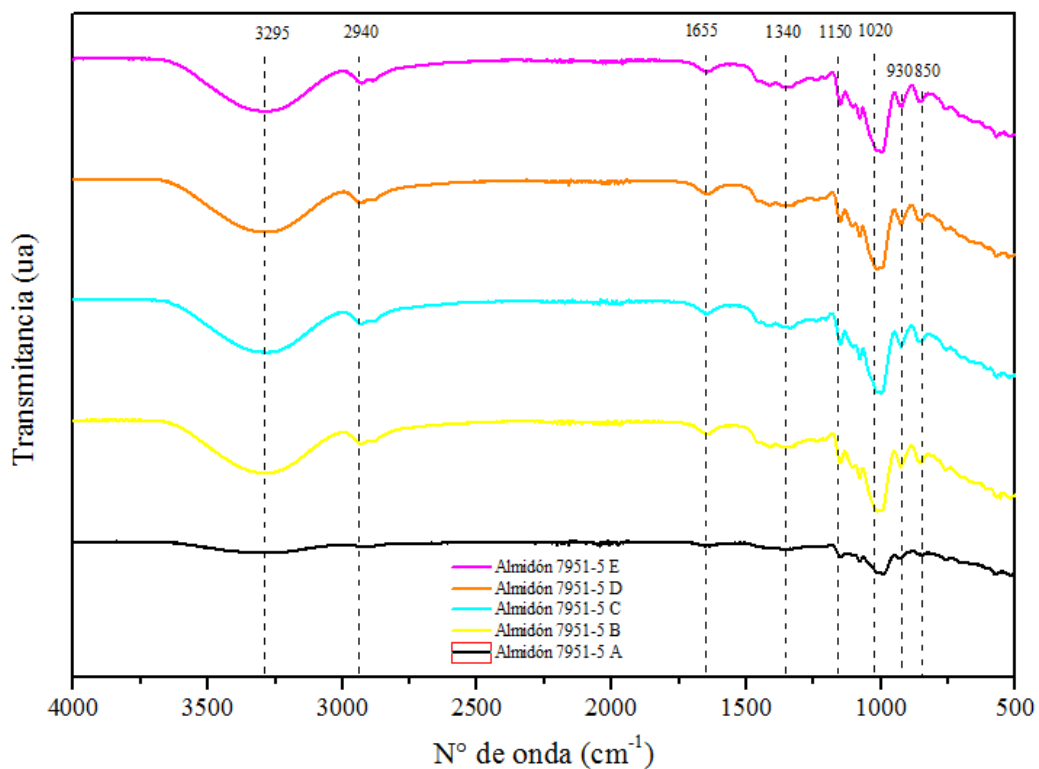


Figura 3. Espectroscopía FTIR de las películas de TPS elaboradas con el almidón extraído de la variedad de yuca 7951-5.

En la figura 3 se observan dos picos alrededor de ~ 1020 y 1145 cm^{-1} que representan el estiramiento de unión de C-O-C en el anillo de la unidad de anhidroglucosa. El pico a $\sim 1645\text{ cm}^{-1}$ y 1330 cm^{-1} corresponden al agua fuertemente ligada en el almidón por enlaces O-H, mientras que el pico a $\sim 2940\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a la vibración de estiramiento C-H en el anillo de anhidroglucosa, que no juega ningún papel en la plastificación térmica, pero que se muestra intensificado en los análisis de muestras de TPS que contienen glicerol como plastificante (líneas de colores). Con respecto a la muestra de TPS sin glicerol como plastificante (línea negra), la intensidad aumentada en esta señal se debe al estiramiento de la banda ancha que contiene un pico de aproximadamente $\sim 3290\text{ cm}^{-1}$, generado por las vibraciones de los grupos hidroxilo.

Las relaciones de altura de pico en el estiramiento a $\sim 1637\text{ cm}^{-1}$, 1330 cm^{-1} y $\sim 3290\text{ cm}^{-1}$ expresan la cantidad de agua unida en las muestras de almidón; como se puede observar, en todos los casos estas bandas se ampliaron para las muestras que contienen glicerol con respecto a las que se encuentran plastificadas únicamente con agua, esto debido a una interacción por puente de hidrógeno entre los grupos del glicerol (R-O-R) y almidón (-OH). Además, se observaron varias bandas con números de onda bajos (inferiores a $\sim 850\text{ cm}^{-1}$) atribuidos a los complejos modos de vibración debido a las vibraciones en el modo esquelético del anillo de glucosa. En las investigaciones de Castillo *et al.* (Castillo *et al.*, 2013) y Nguyen *et al.* (Nguyen Vu & Lumdubwong, 2016) se obtuvieron resultados similares a este estudio.

Conclusiones

La determinación del contenido de almidón en la muestra, así como la determinación del contenido de amilosa permiten determinar por diferencia el contenido de amilopectina presentes en la muestra; una vez que se cuente con estos datos, se podrán generar comparaciones con otras yucas amargas de diferentes variedades y otros tubérculos reportados en la literatura. Sin embargo, actualmente estos análisis están en proceso de elaboración.

La generación de una matriz termoplástica de almidón mediante la utilización de yuca amarga, propicia el aprovechamiento de este producto agrícola y la consecuente generación de un bioplástico que se incorpora a la biomasa renovable, haciéndolo amigable con el medio ambiente; además, se pretende fortalecer el desarrollo de nuevas fuentes de valor agregado con la generación de actividades más competitivas e innovadoras.

La caracterización completa del bioplástico por métodos mecánicos, térmicos y morfológicos permitirá establecer las propiedades principales del material obtenido y con ello proponer un uso adecuado del mismo en la búsqueda por sustituir plásticos de un solo uso elaborados actualmente con hidrocarburos fósiles. Sin embargo, actualmente estos análisis están en proceso de elaboración.

Los procesos de retrogradación que experimenta el almidón termoplástico (TPS), sugieren la necesidad de elaborar materiales compuestos, es decir, adicionar un refuerzo como parte de la matriz termoplástica. Dentro de los refuerzos naturales que pueden ser



utilizados para mejorar las características físicas del TPS se encuentra la celulosa, debido a ventajas tales como su abundante disponibilidad en la biomasa terrestre; además es biodegradable, renovable y exhibe buenas propiedades mecánicas. Por otra parte, la extracción de la celulosa de residuos de biomasa agroindustrial maximizaría la eficiencia del uso de esta materia prima al reducir el volumen de desechos acumulados en el medio ambiente y otorgar un potencial comercial a la extracción.

Referencias

- Adamolekun, B. (2010). Etiology of Konzo, epidemic spastic paraparesis associated with cyanogenic glycosides in cassava: Role of thiamine deficiency? *Journal of the Neurological Sciences*, 296(1–2), 30–33. <https://doi.org/10.1016/j.jns.2010.06.016>
- Barnes, D. K. A., Galgani, F., Thompson, R. C., & Barlaz, M. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 1985–1998. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>
- Bertoft, E. (2017). Understanding Starch Structure: Recent Progress. *Agronomy*, 7(3), 56. <https://doi.org/10.3390/agronomy7030056>
- Bolarinwa, I. F., Oke, M. O., Olaniyan, S. A., & Ajala, A. S. (2016). A Review of Cyanogenic Glycosides in Edible Plants. *Intech*, chapter 8. <https://doi.org/10.5772/64886>
- Castillo, L., López, O., López, C., Zaritzky, N., García, M. A., Barbosa, S., & Villar, M. (2013). Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles, 95, 664–674.
- Chaudhary, D. S., Adhikari, B. P., & Kasapis, S. (2011). Glass-transition behaviour of plasticized starch biopolymer system - A modified Gordon-Taylor approach. *Food Hydrocolloids*, 25(1), 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.06.002>
- Ivanič, F., Johec-Mošková, D., Janigová, I., & Chodák, I. (2017). Physical properties of starch plasticized by a mixture of plasticizers. *European Polymer Journal*, 93(March), 843–849. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.006>
- López, O. V., Ninago, M. D., Lencina, M. M. S., García, M. A., Andreucetti, N. A., Ciolino, A. E., & Villar, M. A. (2015). Thermoplastic starch plasticized with alginate-glycerol mixtures: Melt-processing evaluation and film properties. *Carbohydrate Polymers*, 126, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.030>
- Mora, S. (2017). Boletín Estadístico Agropecuario n° 27 SEPSA (Secretaría Ejecutiva de Planificación Sectorial Agropecuaria, Costa Rica). San José, Costa Rica, MAG., pp.43,44,46,118.
- Nguyen Vu, H. P., & Lumdubwong, N. (2016). Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. *Carbohydrate Polymers*, 154, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.034>
- Sandí, A. (2008). *Utilización del ñame (Discorea alata) y del tiquisque (Xanthosoma sagittifolium) de rechazo para la obtención de adhesivos naturales en base acuosa. Tesis de Licenciatura en Química Industrial, Universidad Nacional.*
- Wei, R., & Zimmermann, W. (2017). Microbial enzymes for the recycling of recalcitrant petroleum-based plastics: how far are we? *Microbial Biotechnology*, 10(6), 1308–1322. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12710>
- Xie, F., Pollet, E., Halley, P. J., & Avérous, L. (2013). Starch-based nano-biocomposites.



Progress in Polymer Science, 38(10–11), 1590–1628.

<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.002>

Zhu, F. (2015). Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 122, 456–480.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.063>



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional.

