



MODELAMIENTO GAMMA EN EL ANÁLISIS DE SOLUBILIDAD EN AGUA DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN MODIFICADO

GAMMA MODELING IN THE ANALYSIS OF SOLUBILITY IN WATER OF MODIFIED STARCH FILMS

*Nubia Yaneth Gómez Velasco**
*Óscar Hernando Pardo Cuervo***

Recepción 14/04/2011
Evaluación 29/08/2011
Aprobado 10/10/2011

Resumen

Para este trabajo se elaboraron películas biodegradables de almidón de arracacha (*Arracacia xanthorrhiza* Bancroft) siguiendo un diseño experimental factorial AxB, donde el factor A corresponde al tipo de almidón (Nativo, Oxidado y Acetilado) y el factor B corresponde a la concentración de glicerol utilizado como plastificante, con cinco niveles (0.6, 0.8, 1.0, 1.2 y 1.4 mL), con el fin de determinar el efecto de dichos factores en el porcentaje de solubilidad de las

* Maestría, Profesora Escuela de Matemáticas y Estadística, Grupo de Investigación (GAMMA). Msc. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja. E-mail: nubia.gomez@uptc.edu.co

** Maestría, Profesor Escuela de Ciencias Químicas. Grupo de Investigación (GQT). Msc. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja. E-mail: oscarhernando.pardo@uptc.edu.co

películas en agua. Para el análisis de los resultados se siguió el modelo lineal generalizado usando la distribución Gamma con función de enlace la inversa. El ajuste del modelo se realizó usando el criterio de la deviance y el valor de información de Akaike. Se encontraron diferencias significativas ($p < 0.001$) entre los factores analizados, lo cual refleja que el porcentaje de solubilidad en agua de las películas es afectado por los diferentes niveles de glicerol y por el tipo de almidón.

Palabras clave. Almidón, película, modelos lineales generalizados, distribución Gamma.

Abstract

Biodegradable films were prepared for this work with arracacha (*Arracacia xanthorrhiza* Bancroft) starch following a factorial experimental design AxB, where A factor corresponds to the type of starch (Native, Oxidized and acetylated) and B factor corresponds to the glycerol concentration which is used as plasticizer, with five levels (0.6, 0.8, 1.0, 1.2 and 1.4 mL), to determine the effect of these factors on the percentage of films solubility in water. For the analysis of the results, we followed the generalized linear model, using the Gamma distribution with the inverse link function. The adjustment of the model was performed using the criterion of the deviance and the Akaike information value. We found significant differences ($p < 0.001$) between the analyzed factors, which reflect that the percentage of solubility in water of the films is affected by different levels of glycerol and by the type of starch.

Keywords. Starch, film, generalized linear models, Gamma distribution.



Introducción

Desde hace años se ha estudiado la capacidad que tiene el almidón para formar películas (Langlois & Wagoner, 1997). Paralelamente, se han comparado las propiedades que tienen la amilosa y la amilopectina para la formación de películas, observándose que la amilosa es un excelente formador de películas con propiedades parecidas a las que se obtienen con la celulosa. Se ha demostrado que las películas de almidón tienen buenas propiedades de barrera al oxígeno con humedades menores al 81% (Forsell, Lahtinen & Myllärinen, 2002). Sin embargo, las propiedades mecánicas y fisicoquímicas, dentro de ellas la solubilidad de las películas en el agua, depende del contenido de glicerol y la fuente botánica del almidón (Van & Essers, 1997). La naturaleza hidrofílica del almidón lo hace sensible a la humedad del ambiente (Zamudio, 2005), y la presencia de un alto nivel de glicerol aumenta este comportamiento. Por esta razón al almidón se le realizan modificaciones de tipo físico, químico y microbiano o por una combinación entre estas. Los almidones modificados, aun con bajos niveles de modificación química, pueden mejorar significativamente la hidrofobicidad así como cambiar propiedades mecánicas, físicas y químicas (Peñaranda, Perilla, & Algecira, 2008).

El grado de solubilidad de la película se expresa en términos porcentuales. Un valor alto porcentual, refleja una alta inestabilidad de la película en el medio ambiente, esto es, tiene un grado de rompimiento mayor.

En el análisis de variables expresadas en porcentajes, proporciones y tasas, el análisis estadístico clásico, usando un modelo lineal general es inapropiado (Ferrari & Cribari, 2004), puesto que usualmente presentan problemas de heterocedasticidad y linealidad; por otra parte, el uso de la metodología tradicional de mínimos cuadrados ordinarios no garantiza que los valores ajustados se encuentren acotados en

el intervalo (0, 1). En este caso, el modelamiento mediante los Modelos Lineales Generalizados-MLG es más conveniente (Ferrari & Cribari, 2004).

El MLG es una metodología de modelamiento estadístico, que permite analizar datos discretos y continuos, dentro de una diversidad de distribuciones de probabilidad de las variables aleatorias involucradas (Hardin & Hilb, 2001).

Los MLG son una extensión de los modelos lineales usuales. Tal extensión permite una mayor diversidad en la distribución de la variable respuesta. En estos modelos, el supuesto de normalidad y de varianza constante no es necesario, como sí sucede en los modelos lineales clásicos.

Dado que en el área de la química existe diversidad de variables para modelar expresadas en términos porcentuales, el uso de los modelos lineales generalizados es muy frecuente. Por esta razón, el objetivo de este trabajo fue analizar estadísticamente una variable física, que refleja el grado de vida útil de las películas de almidón nativo, oxidado y acetilado, como es el porcentaje de solubilidad en agua de estas, usando un modelo lineal generalizado, el cual genera una mayor confiabilidad de los resultados.

Parte experimental

Diseño metodológico

Para evaluar la influencia del factor tipo de almidón y nivel glicerol, sobre la variable respuesta porcentaje de solubilidad en agua (% SA) de la película, se llevó a cabo un diseño experimental factorial AxB. Se hicieron tres réplicas por tratamiento.

Factor 1: formulación de las películas con cinco niveles, (0.6, 0.8, 1.0, 1.2 y 1.4 mL del glicerol).



Factor 2: tipo de almidón con tres niveles (almidón nativo, almidón oxidado y almidón acetilado).

Obtención de las películas

Se elaboraron tres tipos de películas utilizando almidón nativo, oxidado y acetilado de arracacha, previamente caracterizado (Pardo, 2011), como sigue: se suspendieron cinco gramos de almidón en una mezcla de agua destilada y glicerol en diferentes proporciones y 0.04g de NaCl; se agitó a 200 r.p.m a 40°C durante quince minutos. La suspensión se sometió a proceso de gelatinización durante veinte minutos. La mezcla se vertió en moldes de acero de 15x15cm. y se dejó secar a temperatura ambiente durante ocho días, al cabo de este tiempo las películas formadas se retiraron del molde y se dejaron secar cinco días más.

Determinación del porcentaje de solubilidad en agua

Se cortaron muestras de 4 x 2cm para cada tipo de película, se secaron a 40°C hasta peso constante (W_0); cada muestra se sumergió en un vaso de precipitado con 50 mL de agua destilada, los vasos se taparon y se mantuvieron a 27°C con agitación eventual durante 24 horas. Al cabo de este tiempo se sacaron las muestras y se secaron a 40°C hasta peso constante (W_2). El ensayo del porcentaje de solubilidad se hizo por triplicado y se calculó con la siguiente fórmula:

$$\%SA = \frac{W_0 - W_2}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

Modelo Estadístico

El modelo estadístico abordado clásicamente está dado por:

$$y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \epsilon_{ijk} \quad (2)$$

Siendo α_i el efecto de la i -ésima formulación de glicerol $i = 1, 2, 3, 4, 5$, β_j el efecto del j -ésimo tipo de almidón, $j = 1, 2, 3$, $(\alpha\beta)_{ij}$ el efecto de la interacción glicerol y almidón, y_{ijk} % SA de las películas elaboradas, $k = 1, 2, 3$, con $n_{ijk} > 0$

Marco de modelamiento de la variable absorbancia

Al ser la variable % SA, una variable expresada en términos porcentuales, el uso de modelos clásicos Anova, a partir de los Mínimos Cuadrados Ordinarios (MCO), es inadecuado (Ferrari & Cribari, 2004), puesto que la distribución por lo general es marcadamente asimétrica positiva, su varianza es heterocedástica y no se garantizaría que las predicciones se encuentren acotadas en el intervalo (0,1).

El modelamiento de una variable continua en el intervalo (0,1), requiere un método de análisis más cuidadoso (Ferrari & Cribari, 2004; Hinde & Demetrio, 1998). Una de las distribuciones que se sugiere para modelar variables expresadas en términos de porcentaje, es la distribución Gamma (Kieschnick & McCullough, 2003). Esta distribución es útil porque permite mayor flexibilización en la modelación, debido a los dos parámetros que indexan la distribución y no impone el supuesto de homocedasticidad. Por tanto, el marco del modelamiento de la variable solubilidad en agua de las películas elaboradas, se encuentra dentro de la estructura de los MLG propuestos por McCullagh y Nelder (1989).

Se definen tres componentes que conforman los MLG: una componente aleatoria determinada por la distribución de la variable respuesta, una componente sistemática determinada por el predictor lineal y una función de enlace (Khuri, 2010). Las observaciones de la variable a modelar Y (% SA), deben estar distribuidas independientemente y pertenecer a la familia exponencial.

$$f(y, \theta, \Phi) = \exp \left[\frac{\theta y - b(\theta)}{a(\Phi)} + c(y, \Phi) \right] \quad (3)$$



Siendo:

θ : el parámetro canónico, el cual está en función de la media μ , de la distribución

Φ : un parámetro de dispersión

$a(\cdot)$, $b(\cdot)$, $c(\cdot)$: funciones desconocidas

Para el caso en que la variable sigue una distribución Gamma con parámetros de forma y escala que indexan la distribución (μ, ν) , al reescribirse en términos de la familia exponencial (3) (Demetric, 2007), correspondientemente se llega a:

$$\theta = -\mu^{-1}, \Phi = \nu^{-1}, b(\theta) = -\log(-\theta), c(y, \Phi) = \nu \log(\nu y) - \log(y) - \log \Gamma(\nu),$$

La estimación de los parámetros involucrados en el modelo estadístico en el marco de los lineales generalizados, se hace vía máxima verosimilitud.

De manera que en la formulación del MLG para el análisis de la variable solubilidad en agua de las películas, se tomó como componente aleatoria, la distribución Gamma dada por la distribución de probabilidad de la variable respuesta. La componente sistemática que fue definida por $\eta(x) = X\beta$ corresponde, $\mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij}$ representando la forma funcional. Y la función de enlace canónica está dada por la función recíproca $\eta = -\mu^{-1}$.

La construcción y evaluación de los MLG son análogas a las de un modelo lineal clásico. Esto es, se inicia con un análisis de tipo exploratorio de los datos.

Posteriormente se usó el paquete glm del software estadístico de libre distribución R. Este paquete permite una flexibilidad para especificar la función de distribución de la variable respuesta y las funciones de enlaces pertinentes.

La instrucción en el software R, para el modelamiento de la variable % SA de las películas, considerando los dos factores de estudio, (glicerol, almidón) y asumiendo distribución Gamma

con función de enlace canónico, fue programada con los siguientes argumentos:

```
GLMabs<-glm(Solubilidad~ftglicerol*ftalmidon,data=datos,family=
Gamma,link=INV)
```

Un aspecto importante en los MLG, es el análisis de la deviance, la cual nos permite determinar la cantidad de varianza explicada por el modelo.

A efectos de comparar la adecuación del modelo, se tomó como criterio el valor de AIC (criterio de información de Akaike), frente al modelo clásico, asumiendo distribución normal. El criterio de información AIC mide la distancia esperada entre el modelo verdadero y el modelo propuesto. El AIC se obtiene a partir de una ponderación entre la función logaritmo de máxima verosimilitud, usando la varianza residual, y el número de parámetros en el modelo. El modelo para escoger es aquel donde el valor del AIC sea menor.

La instrucción en R, para obtener la tabla de deviance y un resumen de las estimaciones de los parámetros considerados en el modelo, están dados por: `>GLMabs >Anova (GLMabs) >summary(GLMabs)`

Hipótesis estadísticas

Factor glicerol

En promedio, la concentración del glicerol no afecta el % SA de las películas de almidón de arracacha.

$$H_0^{(1)}: \mu_{.1} = \mu_{.2} = \mu_{.3} = \mu_{.4} = \mu_{.5}$$

Factor almidón

En promedio, el tipo de almidón utilizado no afecta el % SA de las películas de almidón de arracacha.

$$H_0^{(2)}: \mu_{.1} = \mu_{.2} = \mu_{.3}$$



Resultados y análisis

Se obtuvieron películas utilizando los tres tipos de almidón, observándose en general un aspecto similar entre estas (Fig. 1). A continuación se muestran los resultados del % SA de las muestras de cada una de las películas, excepto para el caso de las de almidón acetilado, elaboradas con 1.2 y 1.4 mL, debido a que las películas del glicerol no se pudieron desprender del molde.



Figura 1 Fotografía digital de las películas de almidón obtenidas
A. Acetilado, B. Oxidado, C. Nativo

Fig. 1. Fotografía digital de las películas de almidón obtenidas. A. Acetilado, B. Oxidado, C. Nativo.
Los resultados del % SA de las películas se muestran en la Figura 2.

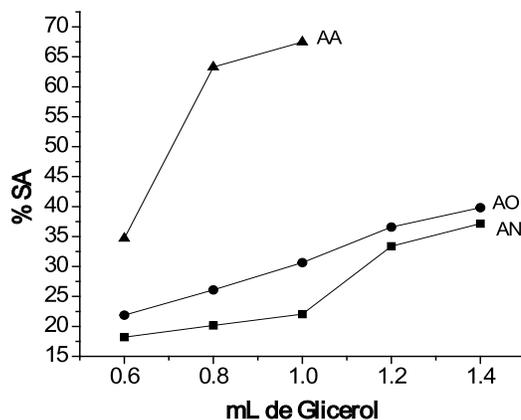


Fig. 2. Solubilidad en agua de las películas. AN: almidón nativo. AO: almidón. AA: almidón acetilado.

Se puede observar que los valores para los tres tipos de almidón tienen un comportamiento creciente a medida que se aumentan los niveles de glicerol, posiblemente debido al carácter hidrófilo de este compuesto.

En las Figuras 3a y 3b se presentan los diagramas de caja de la variable % SA de las películas, para el factor tipo de almidón y el factor nivel de glicerol. Se evidencia en los gráficos que hay una fuerte variabilidad en la solubilidad en agua de las películas, en particular en el factor nivel de glicerol. Se observa que % SA usando el almidón acetilado presenta en promedio mayor valor, seguido del almidón oxidado y del almidón nativo (55.16%, 31.02%, 26.18%, respectivamente). Este comportamiento se puede deber a que durante la reacción de oxidación, el almidón sufre hidrólisis parcial que acorta la longitud de las cadenas de glucosa y aumenta su solubilidad. Posiblemente, la mayor solubilidad de las películas de almidón acetilado se deba a que la reacción de acetilación da lugar a una sustitución que induce mayor absorción de agua por parte de los gránulos de almidón y que el grupo sustituyente actúe como espaciador, impidiendo que las cadenas de almidón se aproximen. Durante la prueba de solubilidad, el aumento de temperatura a 25 °C y la agitación hacen que esta agua atrapada salga y por este fenómeno se pierda más peso, elevando el valor en el porcentaje de solubilidad de las películas.

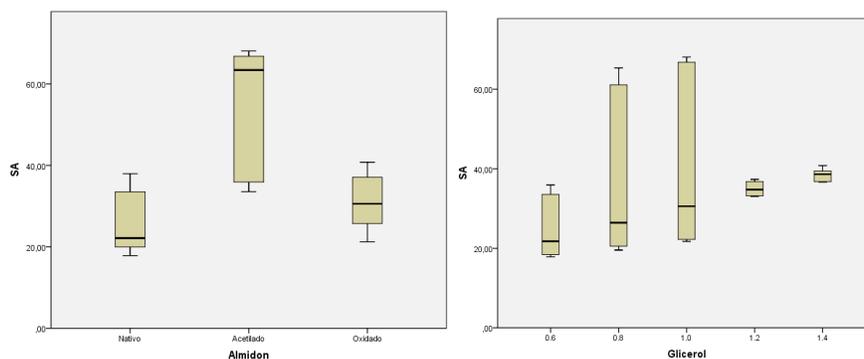


Fig. 3. Diagrama caja para % SA según tipo de almidón (izquierda) y nivel de glicerol (derecha).



A partir de los diagramas de caja, se pudo evidenciar la posible relación existente entre la variable dependiente % SA y los factores (almidón y glicerol), así mismo se pudo observar la inexistencia de datos potencialmente atípicos.

Los resultados del modelamiento usando distribución Gamma y distribución normal, se indican en la Tabla 1. Se observa que los valores del desvío (deviance) para el diseño, con dos factores -incluyendo interacción, asumiendo distribución gamma-, es mucho menor que al usar la distribución normal, esto es 0.01497 y 20.890, respectivamente.

Por otra parte, para cada uno de los modelos se obtuvo el valor de información de AIC, resultando menor valor con la distribución Gamma (102.4), que con la distribución normal (114.3).

Tabla 1. Comparación de los modelos.

Distribución	Grados de libertad	Deviance Residual	AIC
Gamma	26	0.01497	102.4
Normal	26	20.890	114.3

Con los resultados de la Tabla 2, se concluye que la distribución gamma, en el marco del MLG, hace un mejor modelamiento de la variable % SA, que la distribución normal realizada en el marco del modelamiento clásico del análisis de varianza.

Lo anterior también es verificado al hacer el análisis de los residuos, el cual presenta menores violaciones de los supuestos (Fig. 4). Con los residuales se pudo determinar que el modelo con distribución gamma presentó mejor grado de ajuste que la distribución normal, aunque como se observa en la gráfica Q-Q plot, hay ligeros sesgamientos.

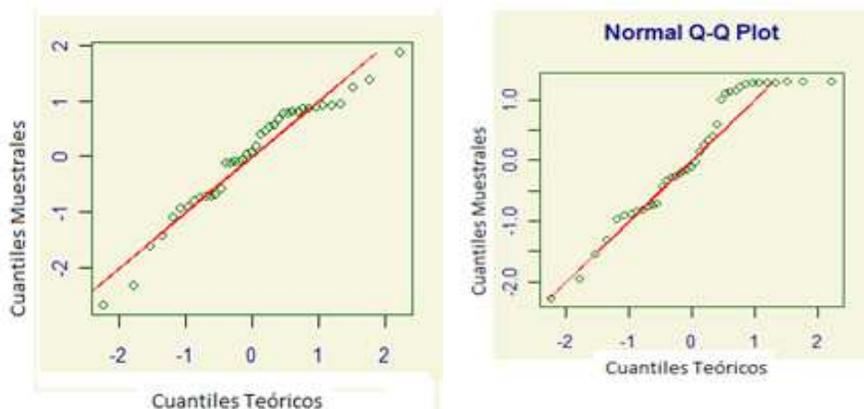


Fig. 4. Gráfica Q-Q Plot distribución Gamma (izquierda), distribución Normal (derecha).

En la Tabla 2 se presenta el análisis de los desvíos residuales considerando los factores principales y los de interacción del modelo que tuvo un mejor ajuste (Gamma). Se observó que cada término resultó significativo, ($p < 0.0001$).

Tabla 2. Análisis de desvíos para el modelo con distribución Gamma.

Modelo	Desvío Residual	Pvalor
Nulo		
Glicerol	1.1688	<0.000001
Almidón	4.8701	<0.000001
Glicerol*Almidón	0.1757	<0.000001



Conclusiones

Los resultados evidencian que la mejor opción estadística para el análisis del porcentaje de solubilidad en agua de las películas, es la distribución Gamma, de acuerdo con el valor Deviance y AIC.

La interacción almidón y nivel de glicerol, fue altamente significativa, lo que implica que tanto el tipo de almidón como los niveles de glicerol afectan el porcentaje de solubilidad en agua de las películas. Se destaca el efecto del almidón Nativo, el cual genera menor porcentaje de solubilidad, lo que indica menor rompimiento de las películas, proyectándose así una favorabilidad a la resistencia para un mejor uso en la industria de empaques, al ser menos afectado por la humedad.

Lista de referencias

- Demetric, C. & Mountinho, G. (2007). *Modelos lineares generalizados*. Minicurso para 12 Seagro Santa María RS.
- Ferrari, C. & Cribari, N. (2004). Regression for modelling rates and proportions. *J. ApplStat* 31 (7), 799-815.
- Forsell, P., Lahtinen, M. & Myllärinen, P. (2002). Oxygen permeability of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate polymers*. 27, 125-129.
- Hardin, J. & Hilb, J. (2001). *Generalized linear model and extensions*. Texas: Stata Press.
- Hinde, J. & Demetrio, C. (1998). Overdispersion: models and estimation, ABE. Sao Paulo, Brazil: ABE.
- Khuri, A. (2010). *Linear model methodology*. Boca Raton, California: Chapman Hall book, CRC Press.
- Kieschnick, R. & McCullough, B. (2003). Regression analysis of variates observed on (0, 1): percentages, proportions and fractions. *Stat Model*, 3 (3), 193-213.



- Langlois, D. P. & Wagoner, J. A. (1967). *Starch, Chemistry and technology*. New York: Academic press.
- McCullach, P. & NELDER, J.A. (1989). *Generalized, Linear Models*. Montana USA. Chapman and Hall .
- Nelder, J. A. & Wedderburn, D. W. M. (1972). *Generalized Linear Models. Journal The Royal Statistical Society: Series A 135(3)*, 370-384.
- Package VGAM Version 2.3-0, Cran.r-project.org. Recuperado de <http://rss.acs.unt.edu/Rdoc/library/VGAM>
- Pardo, O. (2011). *Propiedades fisicoquímicas y mecánicas de películas obtenidas a partir de almidones de arracacha*. Tesis de maestría. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Facultad de ingeniería, Tunja.
- Peñaranda, O. I., Perilla, J. E. & Algecira, N. A. (2008). A review of using organic acids to chemically modify starch. *Revista ingeniería e investigación*, 28(3), 47-52.
- Van Soest, J.J.G., & Essers, P. (1997). Influence of amylase-amylopectin ratio on properties of extruded *atarch* plastic. *J.M.S. pure appl. Chem.* 9, 1665-1689.
- Zamudio, P. (2005). *Elaboración de películas degradables de almidón de plátano: evaluación de sus propiedades mecánicas y de barrera*. Tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional, Yautepec.