

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MÉRIDA**

## **TESIS**

**“PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-  
QUÍMICAS Y MECÁNICAS DE UN ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO (TPS) DE  
SEMILLAS DE *PICH* (*Enterolobium cyclocarpum*) OBTENIDO POR  
EXTRUSIÓN.”**

**PARA OPTAR AL TÍTULO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS Y BIOTECNOLOGÍA**

**PRESENTA:**

**ING. EMMANUEL DE JESÚS CHI GUTIÉRREZ**

**ASESOR:**

**DR. VÍCTOR MANUEL TOLEDO LÓPEZ**

**MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO.**

**3 DE ABRIL DE 2017**

SEP

SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO  
Instituto Tecnológico de Mérida

DEPENDENCIA: DIV. DE EST. DE POSG. E INV.  
No. DE OFICIO: X-119/2017

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

MÉRIDA, YUCATÁN A 17 DE MARZO DE 2017

**C. EMMANUEL DE JESÚS CHI GUTIÉRREZ**  
**PASANTE DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS**  
**ALIMENTOS Y BIOTECNOLOGÍA**

De acuerdo al fallo emitido por su asesora el Dr. Víctor Manuel Toledo López, su coasesor el Dr. Víctor Manuel Moo Huchin y la comisión revisora integrada por el Dr. Luis Fernando Cuevas Glory y el Dr. Enrique Sauri Duch, considerando que cubre los requisitos establecidos en el Reglamento de Titulación de los Institutos Tecnológicos le autorizamos la impresión de su trabajo profesional con la TESIS:

**“PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS Y MECÁNICAS DE UN ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO (TPS) DE SEMILLAS DE PICH (*Enterolobium cyclocarpum*) OBTENIDO POR EXTRUSIÓN”**

ATENTAMENTE  
IN HOC SIGNO VINCES

  
**DR. DANIEL ARCÁNGEL LÓPEZ SAURI**  
ENCARGADO DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

C.p. Archivo  
DALs/ifa.



S.E.P.  
INSTITUTO TECNOLÓGICO  
DE MÉRIDA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SEP Instituto Tecnológico de Mérida, Km.5 Carretera Mérida-Progreso A.P 911  
C.P 97118 Mérida Yucatán, México, Tels. 964-50-00. Ext. 10001, 10401  
10601, 10201 e-mail: itm@itmerida.mx http://www.itmerida.mx



## Dedicatorias

Yo no estaría escribiendo estas palabras en estos momentos si Dios, Mi Familia, Mis asesores, Mis maestros, Mis amigos no fueran como son.

Esta tesis es dedicada a todos ustedes

## AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradezco a Dios por darme salud, vida y la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado; por guiarme por un buen camino y nunca abandonarme.

Quiero agradecer de manera especial a mis directores de tesis, el Dr. Víctor Manuel Toledo López y el Dr. Víctor Manuel Moo Huchim, a los miembros que integran el comité tutorial el Dr. Luis Fernando Cuevas Glory y el Dr. Enrique Sauri Duch, por darme la oportunidad de realizar esta Tesis, por la confianza que depositaron en mí, por su paciencia, por sus consejos y por orientarme... pero lo más importante por su amistad.

Al Dr. David Abram Betancur Ancona, al Dr. Emilio Pérez Pacheco y al Dr. Rolando Ríos Soberanis por su valioso apoyo en la realización de los experimentos.

Al Dr. Luis Arturo Bello Pérez por permitirme realizar una estancia de investigación en su grupo de trabajo.

A mi familia, por su apoyo incondicional, sus consejos y por acompañarme en esta etapa importante de mi vida.

A mis Amigos del posgrado que día a día luchan para salir adelante, me han enseñado que con mucho esfuerzo, dedicación y humildad se pueden alcanzar los objetivos que nos planteamos, por su apoyo, colaboración y amistad.

Al CONACYT, porque este trabajo se realizó gracias a la beca otorgada.

## ÍNDICE GENERAL

<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	I
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	II
<b>RESUMEN</b>	IV
<b>1.- INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>2.- ANTECEDENTES</b>	3
2.1 Generalidades del almidón	3
2.2 Composición del gránulo de almidón	3
2.3 Estructura del gránulo de almidón	5
2.4 Cambios estructurales del gránulo de almidón durante el tratamiento térmico	7
2.4.1 Proceso de gelatinización	7
2.4.2 Retrogradación	9
2.4.3 Transición vítrea	10
2.4.4 Sinéresis	11
2.4.5 Desestructuración	11
2.5 Principales fuentes de obtención de almidón	11
2.5.1 Almidón de semillas de <i>Pich</i> ( <i>Enterolobium cyclocarpum</i> )	12
2.6 Almidón termoplástico y su uso en la industria de alimentos	16
2.7 Plastificación y plastificantes	21
2.8 Extrusión	23
<b>3.- JUSTIFICACIÓN</b>	25
<b>4.- OBJETIVOS</b>	27
4.1 Objetivo general	27
4.2 Objetivos específicos	27
<b>5.- MATERIALES Y MÉTODOS</b>	28
5.1 Estrategia general de trabajo	28
5.2 Material vegetal	29
5.2.1 Semillas de <i>Pich</i>	29
5.3 Plastificante	29
5.4 Caracterización de almidón de <i>Pich</i>	29

5.4.1 Extracción de almidón de semillas de <i>Pich</i> por el método suspensión alcalina.	29
5.4.2 Caracterización química proximal de los almidones	30
5.4.3 Propiedades funcionales del almidón	30
5.4.3.1 Capacidad de retención de agua (CRA)	30
5.4.3.2 Porcentaje de solubilidad (%SOL)	30
5.4.3.3 Factor de hinchamiento (FH)	31
5.4.3.4 Claridad de la suspensión	31
5.4.4 Morfología del gránulo y tamaño de partícula	31
5.4.5 Ensayos preliminares de procesamiento de almidón termoplástico	31
5.4.6 Procesamiento de almidón termoplástico de <i>Pich</i>	32
5.4.7 Elaboración de películas de <i>TPS</i> de <i>Pich</i> por moldeo por compresión	33
5.5 Caracterización Físico-química del <i>TPS</i> de <i>Pich</i>	33
5.5.1 Espesor	33
5.5.2 Propiedades ópticas	33
5.5.3 Determinación de color	34
5.5.4 Humedad de las películas	34
5.5.5 Solubilidad en agua	34
5.5.6 Morfología de la superficie de fractura de las películas de almidón termoplástico	34
5.5.7 Análisis termo-gravimétrico (TGA)	35
5.5.8 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	35
5.5.9 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	35
5.5.10 Difracción de Rayos X (DRX)	35
5.5.11 Análisis Mecánico Dinámico (DMA)	36
5.6 Caracterización mecánica (ensayo de tensión)	36
5.7 Propiedades de barrera	37
5.7.1 Determinación de la permeabilidad al vapor de agua (PVA)	37
5.7.2. Isotermas de adsorción de humedad	38
<b>6.- RESULTADOS Y DISCUSIONES</b>	<b>39</b>
6.1 Caracterización del almidón de <i>Pich</i>	39
6.1.1 Características físicas de las semillas y rendimiento de almidón	39
6.1.2 Composición química proximal del almidón	40
6.1.3 Propiedades funcionales del almidón	42
6.1.4 Morfología y tamaño del gránulo del almidón	43

6.2 Elaboración y caracterización de almidón termoplástico de <i>Pich</i>	45
6.2.1 Parámetros de procesamiento para la obtención de <i>TPS</i>	45
6.2.2 Procesamiento de almidón termoplástico de <i>Pich</i>	46
6.3 Propiedades físico- químicas de las películas	49
6.3.1 Espesor de las películas	49
6.3.2 Color y opacidad de las películas	50
6.3.3 Contenido de humedad y solubilidad en agua	52
6.3.4 Análisis morfológico de la superficie de fractura de las películas	54
6.3.5 Propiedades térmicas de las películas	55
6.3.5.1 Estabilidad térmica por análisis termo-gravimétrico (TGA)	55
6.3.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	59
6.3.6 Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)	60
6.3.7 Difracción de rayos X	63
6.3.8 Análisis mecánico dinámico (DMA) del almidón termoplástico de <i>Pich</i>	65
6.4 Propiedades mecánicas (ensayo de tensión)	67
6.5 Propiedades de barrera	69
6.5.1 Permeabilidad al vapor de agua (PVA)	69
6.5.2 Isotermas de adsorción de agua	70
<b>7.- CONCLUSIONES</b>	<b>73</b>
<b>8.- BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>75</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Contenido de amilosa y amilopectina de almidones según su origen botánico	5
Tabla 2. Características físico-químicas de almidón de Pich y Maíz (Estrada-León y col., 2016; Pérez-Pacheco y col., 2014)	15
Tabla 3. Algunos estudios sobre almidón termoplástico desarrollados por extrusión	20
Tabla 4. Tratamientos establecidos para la elaboración de almidón termoplástico	32
Tabla 5 Características de la semilla de Pich	39
Tabla 6. Composición química proximal del almidón de Pich	41
Tabla 7. Propiedades funcionales del almidón de <i>Pich</i>	43
Tabla 8. Algunos perfiles de temperatura y velocidades de husillo evaluados en el ensayo	46
Tabla 9. Espesor de las películas de TPS-Pich a diferentes Humedades relativas	50
Tabla 10. Color y transparencia de las películas	52
Tabla 11. Contenido de humedad y solubilidad de las películas de almidón termoplástico de Pich	53
Tabla 12 Valores de energía de activación ( $E_a$ ) y coeficiente de determinación ( $R^2$ ) por el método de Broido para la degradación térmica de las películas TPS de Pich	58
Tabla 13. Parámetros térmicos de las películas T4 y T7 por DSC	60
Tabla 14. Propiedades mecánicas de películas de almidón termoplástico de Pich obtenidas por moldeo por compresión	68
Tabla 15 Permeabilidad al vapor de agua de TPS de Pich	69



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Representación esquemática de la amilopectina (a) y amilosa (b), estructuras adoptadas por las cadenas constituyentes (Zeeman y col., 2010).	4
Figura 2. Estructura del granulo de almidón (a) Gránulo real de almidón de guisante, (b) Modelo de crecimiento de anillo y (c) Modelo de distribución de cadena (Wang y Copeland, 2015).	6
Figura 3. Representación esquemática de las transiciones de fase de almidón durante el procesamiento térmico y envejecimiento (Hongsheng y col., 2009).	7
Figura 4. Gelatinización del almidón; los gránulos se hinchan y retienen un máximo de agua hasta que se rompen y producen una dispersión de moléculas de amilosa y amilopectina.	9
Figura 5. Mecanismo de retrogradación del almidón.	10
Figura 6. Algunos estados de la República Mexicana donde se han reportado árboles de Pich (en verde) (CONABIO, 2016).	13
Figura 7. Frutos maduros y semillas de <i>Pich</i> (Cuenca, 2011).	13
Figura 8. Imagen SEM de la distribución de tamaño de gránulo de almidón (Estrada-León y col., 2016).	15
Figura 9. El almidón plastificado con glicerina producida bajo tres condiciones de extrusión diferentes (Bajer, 2013).	17
Figura 10. Productos hechos por Mater Bi® con almidón termoplástico.	19
Figura 11. El almidón termoplástico con diferentes contenidos de glicerol: a) 15% de glicerol, y b) 25% de glicerol.	22
Figura 12. Algunos de los plastificantes más utilizados en la preparación de TPS.	22
Figura 13. Representación esquemática de un extrusor mono husillo.	24
Figura 14. a) Semillas de Pich con testa, b) semillas de Pich sin testa.	40
Figura 15. Imagen SEM y distribución de tamaño del gránulo de almidón de Pich	44
Figura 16. Configuración de los husillos utilizados en la extrusión del almidón nativo de Pich.	46
Figura 17. Pellets de almidón termoplástico de Pich de los diferentes tratamientos estudiados.	47
Figura 18 Imágenes SEM de la superficie de los Pellets de TPS-Pich de los diferentes tratamientos.	48
Figura 19. a) Pellets obtenido por extrusión y b) película obtenido por moldeo por compresión de almidón termoplástico de Pich (T4).	49

Figura 20. Imágenes SEM de a) gránulos de almidón de Pich, superficie de fractura de b) TPS-T4 y c) TPS-T7.	55
Figura 21. Curvas TGA y DTG de las películas de almidón termoplástico.	57
Figura 22. Modelo de Broido aplicado a la degradación térmica de películas TPS de Pich T4 y T7.	59
Figura 23. a) Espectros de absorción FT-IR de películas de TPS-Pich y b) almidón nativo de Pich.	62
Figura 24. Patrones de difracción de rayos x de películas de almidón termoplástico de Pich (T4 y T7).	65
Figura 25. Módulo de almacenamiento $E'$ y $\text{Tan } \delta$ de almidón termoplástico de Pich T4 y T7.	67
Figura 26. Propiedades mecánicas de TPS de Pich (T4 y T7).	69
Figura 27. Isotermas de adsorción de humedad a 20, 30 y 40 °C de una película de TPS de Pich.	71

## RESUMEN

Una alternativa para mitigar el daño causado al medio ambiente debido a la acumulación de desechos plásticos, es el desarrollo de materiales biodegradables. El almidón de *Pich* (*Enterolobium cyclocarpum*) es un biopolímero que posee características para convertirse en almidón termoplástico (TPS) mediante su procesamiento en un extrusor o vertido en placa. Este último, es la técnica comúnmente usado en los laboratorios para elaborar y estudiar las propiedades del TPS. Sin embargo, la extrusión es la técnica comúnmente utilizada para procesar plásticos convencionales derivados del petróleo. En este sentido, el objetivo del presente trabajo fue preparar y evaluar las propiedades físico-químicas y mecánicas de un almidón termoplástico de semillas de *Pich* obtenido por extrusión.

Para este estudio, se aisló el almidón de las semillas de *Pich* y se caracterizó física y químicamente mediante análisis químico-proximal, se determinó la morfología y tamaño del gránulo, y posteriormente sus principales propiedades funcionales. Por consiguiente, se prepararon diferentes mezclas de almidón de *Pich* con glicerol y se procesaron utilizando un extrusor de doble husillo para obtener *pellets* de TPS. Seguidamente, empleando imágenes micrográficas de alta resolución (SEM), se seleccionó para su estudio el TPS que no presentó estructuras granulares en su sección transversal (T4) y (T7) con las proporciones almidón/glicerol que posee las propiedades mecánicas óptimas según lo reportado en la literatura.

Para la caracterización de los TPS seleccionados se elaboraron películas utilizando la técnica de moldeo por compresión. Las películas obtenidas presentaron un ligero aumento de color respecto a los *pellets*, la película T4 resultó ser más transparente que T7. Se midió contenido de humedad y la solubilidad en agua de las películas y se observó que están directamente relacionados con la cantidad de glicerol que contienen en su composición. Mediante el análisis de difracción de rayos X se corroboró el aumento de la cristalinidad de las películas en el almacenamiento prolongado y la interacción entre los grupos funcionales del glicerol y el almidón se observó mediante el análisis FTIR. Ambas películas mostraron estabilidad térmica en el análisis termo-gravimétrico, se observa una ligera disminución en la energía de activación de T4 y no se aprecia diferencia significativa en la temperatura de fusión de los materiales.

Por otra parte, se evaluó la permeabilidad al vapor de agua (PVA) obteniendo resultados relativamente altos respecto a películas de TPS obtenidas por extrusión, así mismo, con la elaboración de una isoterma de adsorción de agua a diferentes temperaturas se pudo corroborar que la película de *TPS-Pich* es muy hidrofílica por lo que se tiene que trabajar en mejorar este aspecto, que podría ser elaborando un material compuesto entre *TPS-Pich* con algún otro polímero de carácter hidrofóbico.

Finalmente, se observó que el glicerol afectó las propiedades mecánicas del material, puesto que la película con mayor contenido de glicerol (T4) presentó mayor porcentaje de elongación, menor tensión a la fractura y menor módulo de elasticidad. En este sentido, se concluye que T7 es más rígido que T4 y que los resultados obtenidos en este estudio son comparables con otros *TPS* reportados en la literatura.

## 1.- INTRODUCCIÓN

Los materiales plásticos muestran excelentes propiedades, tanto mecánicas como de barrera al agua, por lo cual ha sido de uso generalizado para el ser humano; sin embargo, existe una gran acumulación de estos materiales en el planeta causando un problema ambiental grave, generando un alto grado de contaminación y potenciales daños para la vida silvestre (Pires y col., 2011). En este sentido, la sustitución parcial o total de estos materiales con polímeros biodegradables a partir de fuentes renovables (biopolímeros) puede reducir el impacto generado sobre el medio ambiente (Andrade-Molina y col., 2013; Avilés, 2006). Una de las macromoléculas identificadas para la manufactura de materiales biodegradables es el almidón, un polisacárido de bajo costo derivado de las plantas agrícolas (por ejemplo el maíz), además es uno de los polímeros naturales más prometedores por ser abundante, barato y biodegradable. El almidón es una alternativa a los tradicionales polímeros no biodegradables, especialmente para la aplicación de productos de tiempo de vida corta o cuando su reciclado es difícil y muy caro, aunque comúnmente se han utilizado como relleno en otros polímeros (Kaseem y col., 2012; Zullo y Iannace, 2009). Una técnica de procesamiento para la conversión de almidón en un material plástico es la extrusión, en donde el almidón se combina con un plastificante, por ejemplo glicerol, obteniendo así un producto final donde las propiedades termoplásticas potenciales del almidón son aprovechadas (Altskär y col., 2008). No obstante, es necesario mejorar el procesamiento del almidón termoplástico (*thermoplastic starch, TPS*); para ello se debe destruir el orden molecular dentro de los gránulos de almidón, dicho orden molecular se refiere a la región cristalina (amilopectina) y amorfa (amilosa) del almidón. La disrupción molecular, se consigue normalmente calentando el almidón mezclado con plastificante y aplicando fuerza de cizallamiento. Con este proceso se obtiene una conversión de la estructura molecular a almidón termoplástico (Kaseem y col., 2012; Zullo y Iannace, 2009). En la actualidad, las principales fuentes de obtención de almidón para la elaboración de materiales biodegradables, son maíz, papa, plátano, entre otros (Mohammadi Nafchi y col., 2013), aunque en algunos países estos vegetales son la base de la alimentación de los pobladores, por lo que surge el interés de los científicos en obtener almidón de fuentes no convencionales, para no poner en riesgo la alimentación de las siguientes generaciones (Deepika y col., 2013).

Se han estudiado almidones de fuentes no convencionales con el objetivo de diversificar su uso y aprovechar los recursos naturales regionales, como por ejemplo, camote dulce (*Discorea alata*), yuca (*Manihot esculenta* C.), plátano macho (*Musa paradisiaca* L.) (Zamudio-Flores y col., 2006); Ramón (*Brosimum alicastrum*) (Pérez-Pacheco y col., 2014). Recientemente, se ha obtenido almidón de semillas de *Pich* (*Enterolobium cyclocarpum*) evaluando diferentes métodos de aislamiento; también se evaluaron algunas características funcionales, por lo que se presume puede ser utilizado en la formación de geles con baja tendencia a la retrogradación, o bien, como ingrediente de productos cosméticos debido a su tamaño de gránulo, entre otras aplicaciones (Estrada-León y col., 2016; Jiménez-Hernández y col., 2011). En este sentido, el presente trabajo tiene como objetivo preparar y evaluar las propiedades físico-químicas y mecánicas de un almidón termoplástico de semillas de *Pich* (*Enterolobium cyclocarpum*) obtenido por extrusión.

## 2.- ANTECEDENTES

### 2.1 Generalidades del almidón

El almidón es un recurso natural biodegradable y ampliamente disponible, y constituye la principal fuente de reserva de carbohidratos en los vegetales. Este polisacárido se halla en pequeños gránulos (2-100  $\mu\text{m}$ ) almacenados en diversas partes de las plantas y puede ser aislado de semillas, frutas, hojas y raíces. Las fuentes industriales disponibles comercialmente están aislados de granos como el maíz, arroz, trigo y de tubérculos como papa y yuca (tapioca) (Hongsheng y col., 2009; Peelman y col., 2013; Rincón y col., 2007).

En la industria alimentaria, el almidón se usa para impartir una amplia gama de propiedades funcionales. Puede servir como espesante, encapsulador de sabor, agente de relleno, en productos de panadería, etc. En la industria no alimentaria, los principales usos del almidón son en la industria de textiles, papel, cosméticos, plásticos, farmacéutica y en la industria de adhesivos. En los últimos años, ha ido ganando atención en la manufactura de utensilios de comida rápida y empaques (Manek y col., 2005; Tharanathan, 2005).

### 2.2 Composición del gránulo de almidón

Aunque todavía se están dilucidando las microestructuras detalladas de diferentes almidones, por lo general se ha establecido que el almidón es un material heterogéneo que contiene dos microestructuras, una cadena lineal (amilosa) y una cadena ramificada (amilopectina) (Hongsheng y col., 2009). La funcionalidad del almidón se debe en gran parte a esos dos componentes de alto peso molecular, aproximadamente el peso molecular de la amilosa oscila entre 0.1 y un millón de g/mol, mientras que la amilopectina entre 10,000 a 1,000 millones g/mol. En la mayoría de los almidones entre el 20 y 30 % es amilosa y el 70 y 80 % es amilopectina; estas proporciones dependen de la fuente vegetal (Matzinos y col., 2001).

Las moléculas de amilosa situadas en las capas interiores, están compuestas de aproximadamente 200 a 20,000 moléculas de glucosa unidas de enlaces glicosídicos  $\alpha$ -1,4 (Figura 1 b) en cadenas no ramificadas o enrolladas en forma de hélice (Matzinos y col., 2001). La estructura lineal de la amilosa hace que su comportamiento se asemeje más a la de los polímeros sintéticos convencionales (Hongsheng y col., 2009). Por lo tanto, la amilosa es responsable de la capacidad de formación de película (Romero-Bastida y col., 2005).

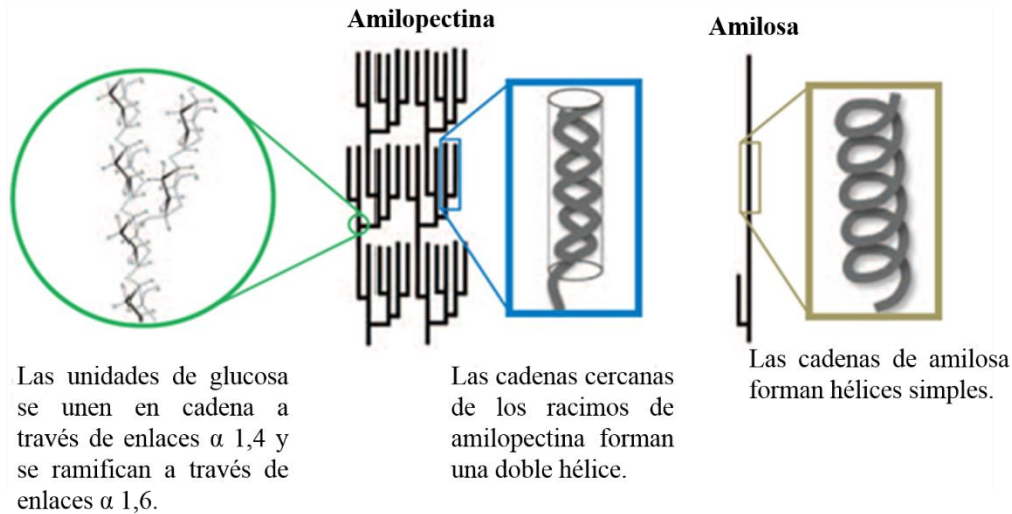


Figura 1. Representación esquemática de la amilopectina (a) y amilosa (b), estructuras adoptadas por las cadenas constituyentes (Zeeman y col., 2010).

La amilopectina, situada en las capas exteriores, es diferente a la de la amilosa. Las moléculas de la amilopectina contienen enlaces glicosídicos  $\alpha$ -1,4 y  $\alpha$ -1,6 como se puede observar en la figura 1a. Los enlaces glicosídicos unen las moléculas de glucosa en la cadena principal de amilopectina. Con frecuencia se encuentran ramificaciones de la cadena principal, las cuales se deben a los enlaces glicosídicos  $\alpha$ -1,6 con otras moléculas de glucosa. Los puntos de enlace de las ramificaciones constituyen entre el 4 y 5% del total de los enlaces (Whistler y BeMiller, 1997). Las moléculas de amilopectina son significativamente más grandes que las moléculas de amilosa; algunas contienen entre 10,000 y 20,000,000 unidades de glucosa (Wolfe y Glasstone, 1996).

Una de las propiedades más importantes del almidón nativo es su semicristalinidad, donde la amilopectina es el componente dominante para la cristalización en la mayoría de los almidones. Las propiedades comercialmente significativas del almidón, tales como su resistencia mecánica y flexibilidad, dependen de la resistencia y carácter de la región cristalina, la cual depende de la relación de amilosa/amilopectina, del tipo de planta, la distribución del peso molecular, el grado de ramificación y el proceso de conformación de cada componente del polímero (Fritz y Schroeter, 1994).



### 2.3 Estructura del gránulo de almidón

El almidón está organizado en partículas discretas conocidas como gránulos; cuya morfología, composición química y estructura molecular (arreglo relativo de las macromoléculas en estado sólido) son distintas de una especie a otra, en la Tabla 1 se observan las principales características de algunos almidones de distinta fuente vegetal. Así mismo, debido a que la amilopectina es el componente más abundante en el almidón, este polímero es responsable de que el gránulo presente:

- 1) Una estructura organizada en forma de anillos (Figura 2), las moléculas de amilopectina se alinean a lo largo de un eje imaginario que se extiende desde el hilio (punto de origen) del gránulo hasta el exterior del mismo.
- 2) Cierta propiedad semicristalina formando así dos regiones, como se observa en la Figura 2 (una cristalina y otra amorfa), que dan al gránulo su característica de birrefringencia, fenómeno conocido como la cruz de malta. La región cristalina está formada por cadenas de amilopectina estructuradas en racimos, mientras que la región amorfa está formada por puntos ramificados entre la amilopectina y la amilosa (Tang y col., 2002).

Tabla 1. Contenido de amilosa y amilopectina de almidones según su origen botánico

<b>Fuente de almidón</b>	<b>Tamaño (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Forma</b>	<b>Amilosa (%)</b>	<b>Amilopectina (%)</b>
Yam	6-100	Redonda- ovalada	30	70
Mandioca	18	Truncada, Esférica	17	83
Flor de amaranto	3-30	Redondo- poligonal	31.2	68.8
Trigo	25	Ovalada, Truncada	25	75
Arroz	7	Esférica, poligonal	19	81
Céreo	30	Poligonal	<1	>99

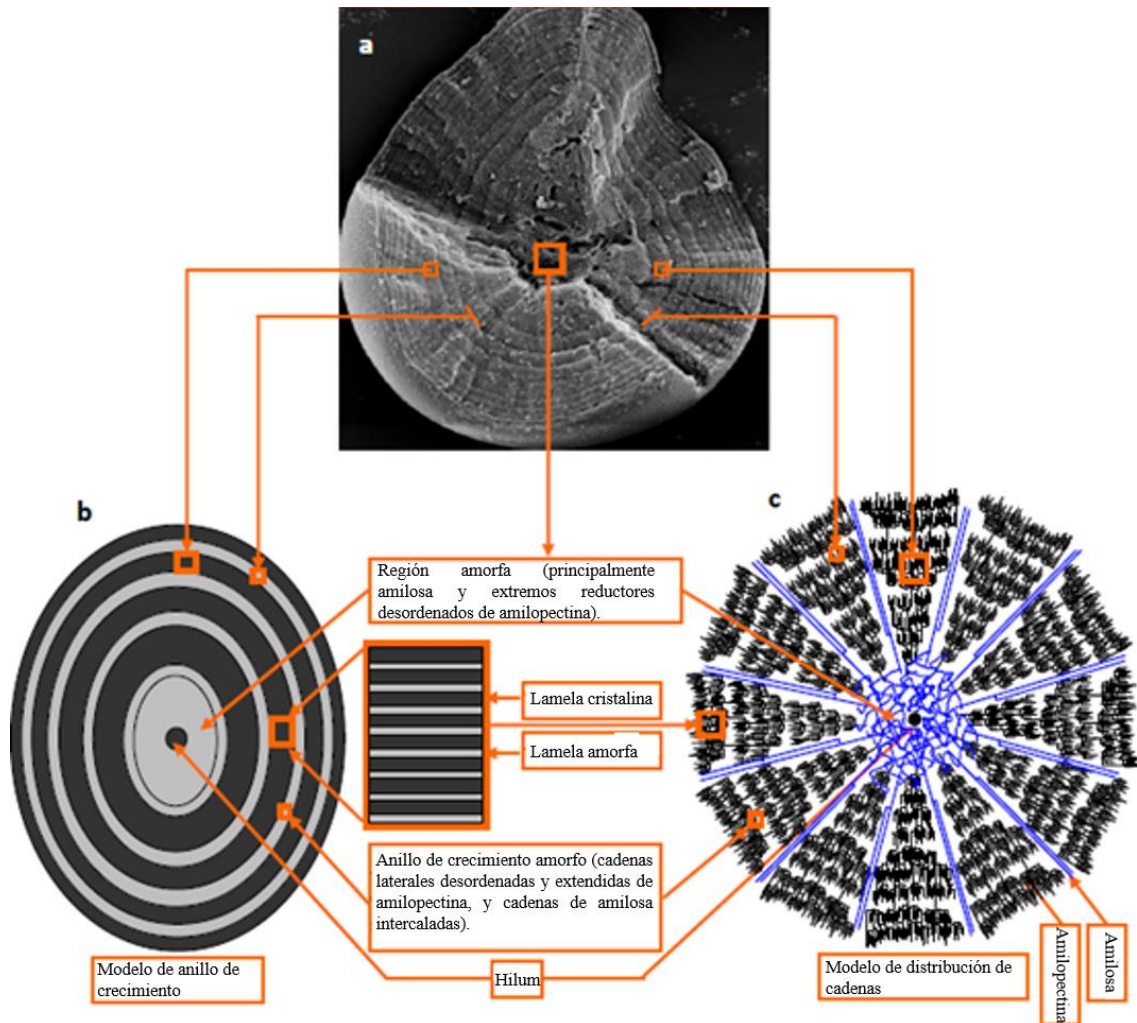


Figura 2. Estructura del granulo de almidón (a) Gránulo real de almidón de guisante, (b) Modelo de crecimiento de anillo y (c) Modelo de distribución de cadena (Wang y Copeland, 2015).

En la elaboración de almidón termoplástico la relación amilosa/amilopectina juega un papel importante debido a que la amilosa le confiere al material las características de un polímero convencional, algunos autores señalan que la para la fabricación óptima de un *TPS* se debe tener un almidón con un 70 % de amilosa, en contraste, se ha demostrado que el *TPS* con mayor proporción de amilopectina posee menor tendencia a retrogradar. Así mismo, en presencia de glicerol, al aumentar el contenido de amilosa, el esfuerzo a la tensión aumenta y el porcentaje de elongación disminuye, volviéndose un material rígido (García, 2008; Hongsheng y col., 2009; Meré, 2009).

## 2.4 Cambios estructurales del gránulo de almidón durante el tratamiento térmico

El tratamiento térmico de los polímeros a base de almidón implica múltiples reacciones químicas y físicas; por ejemplo, la difusión del agua, la expansión de gránulos, la gelatinización, la descomposición, la fusión y la cristalización. Entre las diversas transiciones de fase, la gelatinización es particularmente importante, ya que está estrechamente relacionado con los otros y es la base de la conversión del almidón en un termoplástico. Además, la temperatura de descomposición del almidón es más alta que su temperatura de fusión antes de la gelatinización (Hongsheng y col., 2009).

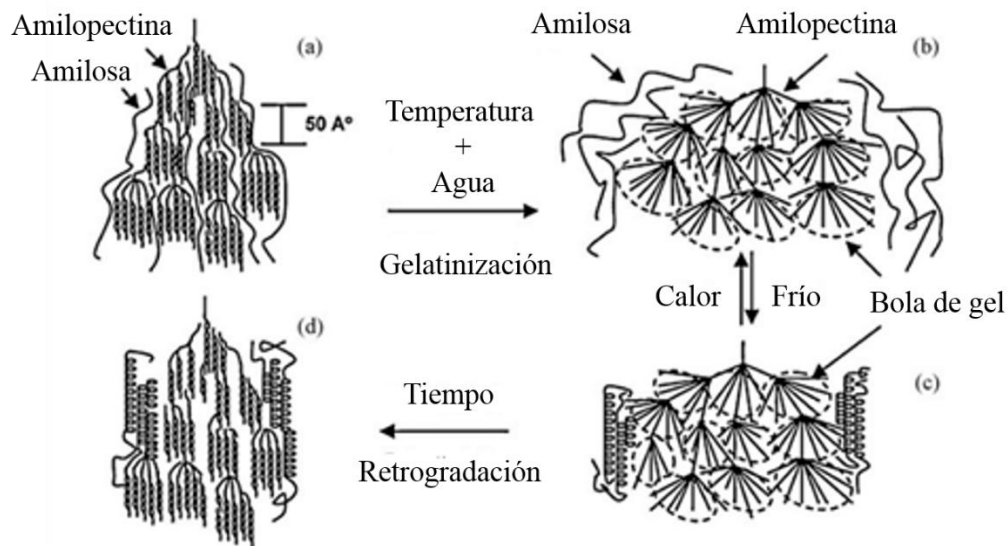


Figura 3. Representación esquemática de las transiciones de fase de almidón durante el procesamiento térmico y envejecimiento (Hongsheng y col., 2009).

### 2.4.1 Proceso de gelatinización

Dentro de los cambios estructurales inducidos por tratamientos térmicos en el almidón, se encuentra el proceso de gelatinización; que es la pérdida del orden molecular (colapso molecular) que se manifiesta dentro del gránulo de almidón. Esta transformación va acompañada de cambios irreversibles en sus propiedades como absorción de agua, hinchamiento del gránulo, fusión de la parte cristalina, pérdida de la birrefringencia, aumento en la viscosidad y la solubilidad del gránulo (Sandoval y col., 2005).

Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, debido a que su estructura está altamente organizada y a que presenta una gran estabilidad por las múltiples interacciones que existen con sus dos polisacáridos constituyentes. Sin embargo, cuando se calientan empieza un

proceso lento de absorción de agua en las zonas intermicelares amorfas, que son las menos organizadas y las más accesibles, ya que los puentes de hidrógeno no son tan numerosos ni rígidos como en las áreas cristalinas. A medida que se incrementa la temperatura, se retiene más agua y el gránulo empieza a hincharse y a aumentar de volumen, fenómeno que puede observarse en el microscopio, sin que se presente un aumento importante en la viscosidad; una vez que la parte amorfa se ha hidratado completamente, la cristalina inicia un proceso semejante, pero para esto se requiere más energía (Badui, 2006).

Al llegar a ciertas temperaturas (normalmente cercanas a 65°C, aunque dependen de cada tipo de almidón), el gránulo alcanza su volumen máximo y pierde tanto su patrón de difracción de rayos X como la propiedad de birrefringencia. Si se administra más calor, el gránulo hinchado, incapacitado para retener el líquido, se rompe parcialmente y la amilosa y la amilopectina, fuertemente hidratadas, se dispersan en el seno de la disolución. En este punto se pierden la estructura original y la birrefringencia del gránulo; esto va aunado a un aumento de la viscosidad. Aproximadamente 30% de la amilosa se encuentra en solución. A todo este proceso se le llama gelatinización y es una transición de un estado ordenado (vg. la estructura cristalina) a otro desordenado en el que se absorbe calor. Es decir, la gelatinización transforma los gránulos de almidón insolubles en una solución de las moléculas constituyentes en forma individual, en la Figura 4 se puede observar el proceso de gelatinización de los gránulos de almidón (Badui, 2006).

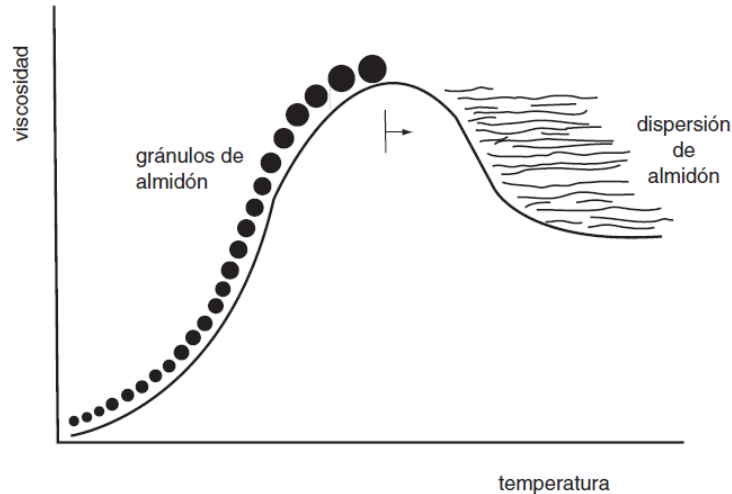


Figura 4. Gelatinización del almidón; los gránulos se hinchan y retienen un máximo de agua hasta que se rompen y producen una dispersión de moléculas de amilosa y amilopectina.

#### 2.4.2 Retrogradación

En la solución acuosa gelatinizada del almidón, las moléculas de amilosa y amilopectina están dispersas. Después del enfriamiento, las porciones lineales de varias moléculas se colocan paralelamente debido a la formación de enlaces de hidrógeno; este fenómeno se denomina retrogradación y obliga a las moléculas de agua a apartarse y a permitir que las moléculas cristalicen juntas. La figura 5 esquematiza el proceso de retrogradación (Rodríguez y col., 2001).

En un concepto más amplio, se puede definir este fenómeno como la insolubilización y la precipitación espontánea, principalmente de las moléculas de amilosa, debido a que sus cadenas lineales se orientan de forma paralela y reaccionan entre sí por puentes de hidrógeno a través de sus múltiples hidroxilos. Esto se puede efectuar por diversas rutas, según la concentración y la temperatura del sistema. Si una solución concentrada de amilosa se calienta y se enfría rápidamente hasta alcanzar la temperatura ambiente, se forma un gel rígido y reversible, pero si las soluciones son diluidas, se vuelven opacas y precipitan cuando se dejan reposar y enfriar lentamente. Cada almidón tiene una tendencia diferente a la retrogradación, lo cual se relaciona con su contenido de amilosa; es más difícil que la amilopectina la desarrolle, debido a que sus ramificaciones impiden la formación de puentes de hidrógeno entre moléculas adyacentes. Sin embargo, si las soluciones de almidón se congelan y se descongelan continuamente, se produce su insolubilización. Las fracciones de

amilosa o las secciones lineales de amilopectina que retrogradan, forman zonas con una organización cristalina muy rígida que, para romperse y permitir la gelatinización del almidón, requiere alta energía (Badui, 2006).

### 2.4.3 Transición vítrea

La transición vítrea de un material polimérico se refiere al cambio inducido por el calor sobre las características de un polímero, el cual con el incremento de la temperatura pasa de sólido frágil y quebradizo a flexible (Stevens, 2002). La temperatura a la cual ocurre este fenómeno se conoce como temperatura de transición vítrea, que tiene influencia sobre varias propiedades del polímero, entre las cuales se encuentran la rigidez en las cadenas, entrecruzamiento de cadenas, presencia de cristales, incremento de las secciones amorfas, entre otras (Meneses y col., 2007).

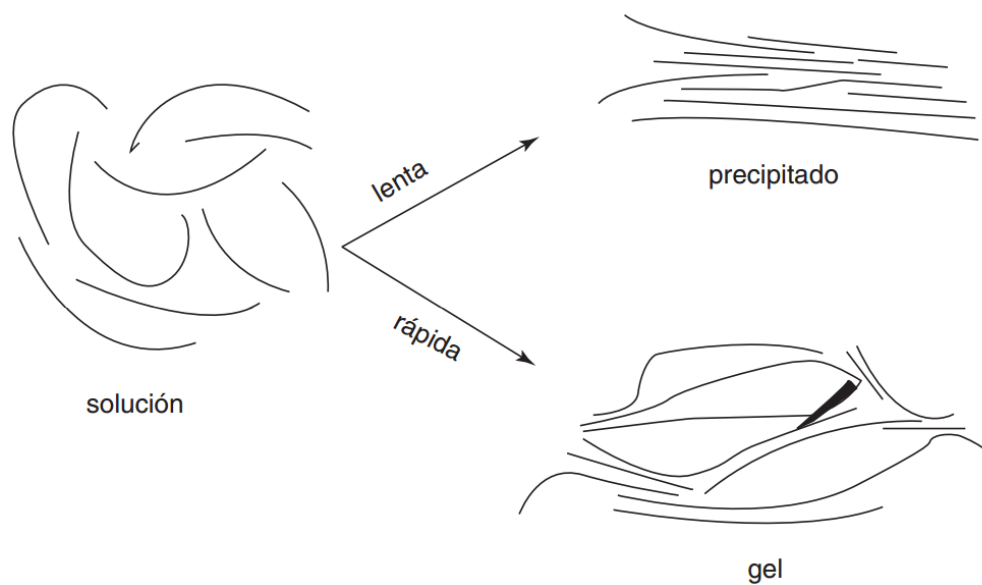


Figura 5. Mecanismo de retrogradación del almidón.

#### 2.4.4 Sinéresis

Cuando se disuelve el almidón en agua caliente, la estructura cristalina de las moléculas de amilosa y amilopectina se pierde y éstas se hidratan formando un gel (se gelatiniza). Si se enfría este gel, e inclusive si se deja a temperatura ambiente por suficiente tiempo, las moléculas se reordenan, colocándose las cadenas lineales de forma paralela y formando puentes de hidrógeno. Cuando ocurre este reordenamiento, el agua retenida es expulsada fuera de la red (proceso conocido como sinéresis), es decir, se separan la fase sólida (cristales de amilosa y de amilopectina) y la fase acuosa (agua líquida) (Rodríguez y col., 2001).

#### 2.4.5 Desestructuración

La desestructuración del almidón nativo consiste en la transformación de los gránulos de almidón cristalino en una matriz homogénea de polímero amorfo, acompañada por un rompimiento de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de almidón, por un lado, y la despolimerización parcial de las moléculas, por el otro (Avilés, 2006).

El proceso de desestructuración puede generarse por la aplicación de energía al almidón. Los factores químicos y físicos involucrados son temperatura, esfuerzo cortante (como el que genera una máquina extrusora), tasa de esfuerzo, tiempo de residencia, contenido de agua y cantidad de energía aplicada (Fritz y Schroeter, 1994).

#### 2.5 Principales fuentes de obtención de almidón

Aunque la principal fuente de obtención de almidón para el consumo humano son los cereales, las raíces y tubérculos también son cultivos importantes. De la producción anual total de almidón, aproximadamente el 67% corresponde a los cereales y el 33% a raíces y tubérculos (Burrell, 2003). El cultivo de tubérculos se encuentra ampliamente distribuido, de los cuales cinco especies proporcionan casi un 99% de la producción mundial: papa (46%), mandioca (28%), batata (18%) y ñame (6%) (López, 2011).

El interés en el uso de productos de base biológica, que sustituyan a los polímeros sintéticos, para el desarrollo de nuevos materiales ha generado grandes expectativas en los últimos años, enfocándose la mayor parte de las investigaciones hacia la obtención y caracterización de almidones procedentes de diversas fuentes vegetales (Bertolini, 2009).

Las principales fuentes de obtención de almidón para la manufactura de materiales biodegradables son el maíz, papa, yuca, plátano, entre otros (Mohammadi Nafchi y col., 2013). En el mundo, en numerosos países, estos productos de origen agrícola son la principal fuente de alimentación de sus habitantes. Por esa razón, existe un interés especial de los investigadores científicos de la búsqueda de almidones de fuentes no convencionales que no sean utilizados como alimento para la población y de esta manera se aprovechen recursos naturales de diferentes regiones no explotados (Deepika y col., 2013; Leyva-Lopez y col., 1995; Ríos-Soberanis y col., 2016; Rondán-Sanabria y Finardi-Filho, 2009).

Recientemente, se ha reportado la obtención de almidón a partir de semillas de *Enterolobium cyclocarpum*, una fuente no convencional, el cual es un recurso vegetal prácticamente no utilizado y es muy abundante en la región sureste de México; por lo que se plantea la conveniencia de su explotación para su uso en la elaboración de materiales biodegradables, como almidón termoplástico (Estrada-León y col., 2016; Jiménez-Hernández y col., 2011).

#### 2.5.1 Almidón de semillas de *Pich* (*Enterolobium cyclocarpum*)

El *Pich* (*Enterolobium cyclocarpum* (Jacq.) Griseb. (Fabaceae)), como se conoce en la Península de Yucatán; es un árbol que pertenece a la familia de las leguminosaceas. Está ampliamente distribuido desde México, América Central y las Antillas hasta el norte de Sudamérica, alcanza hasta 30 m de altura y desarrolla una copa muy extendida (en algunos casos, más de 20 m de ancho). Puede encontrarse en diversos tipos de vegetación, como el bosque tropical húmedo, el bosque tropical seco y el bosque humedo premontano (Camacho, 1981; Holdridge y Poveda, 1975; Vázquez-Yanes y Pérez-García, 1977).

Por sus características de adaptabilidad, dicho árbol está presente en varios estados de la república mexicana. A lo largo de la vertiente del Golfo de México desde el sur de Tamaulipas hasta la Península de Yucatán y en la Costa del Pacífico desde Sinaloa hasta Chiapas (Figura 6) (Pennington y Sarukhán, 2005; Rzedowski y Huerta, 1994).





Figura 6. Algunos estados de la República Mexicana donde se han reportado árboles de *Pich* (en verde) (CONABIO, 2016).

El fruto del árbol de *Pich* es una vaina ancha, aplanada, curva e indehiscente. Las semillas maduras tienen una testa dura e impermeable, de modo que pocas veces son atacadas por insectos (ver figura 7) (Duarte, 1978). Se ha reportado una producción anual de fruto de *Pich* de 725 kg/árbol (Morales y col., 2003), por lo que representa un recurso atractivo para utilizarse con fines diversos.

El valor nutricional de las semillas enteras radica en su contenido de Proteínas (200-400 g/kg) (Vázquez-Yanes y Pérez-García, 1977) y Carbohidratos (631 g/kg Extracto libre de nitrógeno, b.s.), encontrándose el almidón en mayor concentración (Arévalo y col., 2008; Olvera-Novoa y col., 1993).



Figura 7. Frutos maduros y semillas de *Pich* (Cuenca, 2011).

Durante los últimos años, ha crecido el interés por encontrar nuevas fuentes de almidón no convencionales que no sea de uso alimentario para los humanos, con el fin de aprovechar los recursos naturales y así minimizar los costos de materia prima para la industria; por ejemplo, en la producción de material termoplástico biodegradable. En la actualidad, el almidón que se obtiene de las semillas de *Pich* no se está aprovechando para fines industriales ni alimentarios. En este sentido, existen algunos estudios sobre el aislamiento y caracterización del almidón proveniente de semillas de *Pich* para promover el uso y aplicación en la industria alimentaria y en la manufactura de materiales biodegradables (Jiménez-Hernández y col., 2011).

Estrada-León y col. (2016) evaluaron tres diferentes métodos de extracción de almidón de semillas de *Pich* y sugieren que el almidón que se aísla mediante el método alcalino (reposo con bisulfito de sodio) se pudiera utilizar para formar películas con baja tendencia a la retrogradación. En la Figura 8 se observa el gránulo de almidón de semillas de *Pich* obtenido mediante el reposo con bisulfito de sodio.

Por otra parte, en la Tabla 2 se muestran algunas características físico-químicas del almidón de semillas de *Pich* (Estrada-León y col., 2016). Al comparar los resultados con almidón de maíz, se encontró que el contenido de amilosa en almidón de semillas de *Pich* fue inferior a lo reportado para el almidón de maíz y, por consiguiente, el contenido de amilopectina es superior. Asimismo, la relación amilosa/amilopectina de los almidones evaluados fue 1:4.7 y 1:2.65 para almidón de semillas de *Pich* y Maíz, respectivamente. Se ha reportado en la literatura que almidones con un alto contenido de amilopectina pueden formar geles con una baja tendencia a retrogradar (BeMiller, 1993; Estrada-León y col., 2016; Pérez-Pacheco y col., 2014).

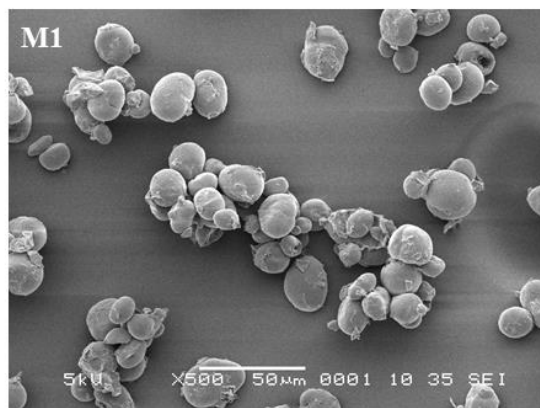


Figura 8. Imagen SEM de la distribución de tamaño de gránulo de almidón de *Pich* (Estrada-León y col., 2016).

Tabla 2. Características físico-químicas de almidón de *Pich* y Maíz (Estrada-León y col., 2016; Pérez-Pacheco y col., 2014)

Parámetro	Almidón de semillas <i>Pich</i>	Almidón de maíz
Amilosa (%)	17.5±0.2	27.33±0.56
Amilopectina (%)	82.5±0.2	72.67±0.56
Relación amilosa/amilopectina	1:4.7	1:2.65
Almidón total	84.0±0.2	98.86±0.47

Por otra parte, Jiménez-Hernández y col. (2011) estudiaron algunas características fisicoquímicas y reológicas del almidón de semillas de *Pich* y concluyen que las propiedades de formación de pasta, solubilidad y capacidad de hinchamiento del almidón de *Pich* fueron inferiores a las del almidón de maíz. Estas características sugieren que puede ser utilizado en la formación de geles con baja tendencia a la retrogradación; o bien, como ingrediente de productos cosméticos debido a su tamaño de gránulo (> 25 µm). Sin embargo, hacen falta estudios que demuestren la viabilidad de sus aplicaciones. Por ejemplo, la capacidad de formación de películas, recubrimientos comestibles, material termoplástico, etc.

## 2.6 Almidón termoplástico y su uso en la industria de alimentos

El almidón termoplástico (*TPS*, por sus siglas en inglés) es en esencia almidón que ha sido modificado por la adición de plastificantes (agua, glicerina, sorbitol, etc.) y procesado bajo condiciones de presión y calor hasta destruir completamente la estructura cristalina del almidón y formar un almidón termoplástico amorfo (figura 9) (Luna y col., 2009; Peelman y col., 2013).

En una definición amplia, el *TPS* es un material que se obtiene por la disrupción estructural que se da dentro del gránulo de almidón cuando éste es procesado con agua y la acción de fuerzas térmicas y mecánicas en presencia de plastificantes que no se evaporan fácilmente durante el procesamiento (Bastioli, 2001). El *TPS* presenta varios atributos, ya que además de ser biodegradable, es un material renovable, flexible y se puede acondicionar muy fácilmente a diferentes procesos de termo-plastificación usando equipos estándar utilizados en la fabricación de polímeros sintéticos, tales como inyección por moldeo, extrusión por soplado, moldeo por inyección, moldeo por compresión y extrusión de película plana (Van Soest y col., 1996; Zhai y col., 2003).

En la mayoría de los estudios, el *TPS* se obtiene por moldeo en placas de dispersiones acuosas que contienen almidón y plastificante soluble en agua (Método *Casting*). Sin embargo, el proceso de extrusión es un enfoque más realista para la preparación industrial de *TPS* (Da Róz y col., 2006). Los gránulos de almidón se alimentan desde la tolva a lo largo de un tornillo de alimentación a través de una cámara de barril. Los gránulos viajan a lo largo del barril, y son sometidos a la fricción, compresión y zonas calentadas. El resultado es que los gránulos de almidón se mezclan homogéneamente, se funden y continúan su recorrido hasta la boquilla del tornillo. La boquilla es precisamente mecanizada con un patrón de apertura tal que la mezcla de almidón extruido toma el patrón de la boquilla. Los *TPS* extruidos se solidifican rápidamente desde la boquilla. Los *TPS* extruidos se pueden soplar en películas, láminas o moldearse en las formas deseadas (Thunwall y col., 2008).



Figura 9. El almidón plastificado con glicerina producida bajo tres condiciones de extrusión diferentes (Bajer, 2013).

Durante el proceso de extrusión, el contenido de agua en el almidón y otros plastificantes destruyen la cristalinidad del almidón, el cual se somete a la fragmentación para fundir y fluir como un polímero sintético. Para el proceso de extrusión, algunos parámetros son importantes y pueden influir en los productos finales del *TPS*. Estos parámetros incluyen la velocidad de tornillo, el contenido de humedad de la alimentación, temperatura del barril, diámetro de la boquilla, entrada de energía, la presión de la boquilla, etc. (Pushpadass y col., 2009).

Pushpadass y col. (2008) utilizaron almidón de maíz con glicerol, ácido esteárico, sacarosa y urea como plastificantes para elaborar películas de *TPS*. Los ingredientes se extruyeron a temperatura de barril de 110 y 120°C, respectivamente, a una velocidad constante de tornillo de 45 rpm. Encontraron que el espesor de la película disminuye cuando la temperatura del tambor se aumenta de 110 a 120°C, esto es debido a que la viscosidad del almidón-plastificante disminuyó con el aumento de temperatura, mientras que los resultados de propiedad de tensión no mostraron una diferencia significativa. Las Películas de *TPS* exhibieron mayor permeabilidad al vapor de agua (PVA) a 120°C que a 110°C. Esto se atribuyó a los grados más altos de la fragmentación, así como la rotura de más enlaces de hidrógeno en almidón a 120 °C, lo que puede haber facilitado la absorción de más agua.

Por otro lado, Lee y col. (2009) utilizaron un experimento de parcelas divididas para examinar el efecto de dos niveles de velocidad de tornillo (80 y 100 rpm) y dos niveles de 10 ingredientes (contenido de humedad, fibra, almidón de papa, poliestireno, glicerol, cloruro de sodio, talco, bicarbonato de sodio, ácido poliláctico, ácido cítrico) en la formulación de

un embalaje biodegradable a base de almidón. Estos autores llegaron a la conclusión de que la velocidad del tornillo a 80 rpm tuvo un mayor efecto sobre las propiedades de la espuma a base de almidón que una velocidad de tornillo de 100 rpm, debido al tiempo de retención más largo de los ingredientes para interactuar con el almidón, que se considera bueno para la industria ya que se obtiene un material que es capaz de amortiguar mercancía frágil durante el transporte y la manipulación. En general, un material considerado como espuma debe poseer baja densidad y propiedades aislantes, características cada vez más apreciadas en sectores como la aeronáutica, automotriz, transporte, envasado, construcción, etc. Después de la extrusión, la espuma de almidón puede ser moldeada en contenedores o soplada en películas.

Por otra parte, se ha reportado que la composición de los ingredientes afecta el proceso de extrusión, en el cual el tipo y la cantidad de plastificante son los más importantes. Se recomienda utilizar aproximadamente del 25-35% de plastificante líquido, tal como glicerol, para extruir almidón (ver Tabla 3). Mayores cantidades de plastificantes condujeron a la exudación (migración del plastificante al exterior del material debido al almacenamiento prolongado o al exceso de plastificante) y cantidades más bajas resultaron en dificultades en el procesamiento debido a que el plastificante no es suficiente para interactuar con las regiones cristalinas de los gránulos de almidón presentando dificultades de flujo en el barril del extrusor. Además, la relación de amilosa/amilopectina en el almidón afecta el proceso de extrusión. La extrusión de almidón con alto contenido de amilosa puede ser más difícil que el procesamiento de almidón normal (20 a 30% de amilosa), en parte debido a las altas presiones requeridas en la boquilla debido a la alta viscosidad en estado fundido. Un aumento en el contenido de amilosa respecto al de almidón normal es, sin embargo, interesante, porque se espera mayor resistencia y mayor tenacidad a partir de materiales de alto contenido de amilosa (Mehyar y Han, 2004).

Además de extrusión y soplado, la fundición de soluciones o suspensiones acuosas (*Casting*) es otro método para producir películas de *TPS*. Típicamente, una solución acuosa de almidón o suspensión con formulación deseada se vierte en una plataforma bien nivelado y el agua se evapora hasta que se obtiene la película. Por lo general, el primer paso del método de *casting* es el calentamiento del almidón en agua excedente. Cuando se calienta en el contenido de

agua sobrante, el almidón se gelatiniza y se transforma a partir de un material granular semicristalino en un sistema que contenga restos granulares, o para una pasta amorfa sin estructura en absoluto (Smits y col., 2003).

Durante los últimos años, varios trabajos de investigación se orientaron hacia la modificación del almidón en la producción de un buen material termoplástico (Averous y Boquillon, 2004; Bangyekan y col., 2006; Demiate y col., 2000). Algunas mezclas de *TPS*+Biopolímeros, más o menos exitosas, basadas en almidón termoplástico están siendo comercializadas e impresas por compañías como Mater Bi® (Novamont S.P.A., Italia) en Italia, Cargill-Down® en Estados Unidos y por otras de España, Alemania, Francia, Japón, Dinamarca y Canadá (MATER-BI, 2015) en la figura 10 se presentan algunos materiales biodegradables elaborados a partir de almidón termoplástico.

Las aplicaciones de estos materiales termoplásticos se han centrado en mercados en donde el material proveniente de fuentes renovables y biodegradables son propiedades de valor agregado. La reducción de costes como consecuencia de la incorporación de almidón también puede ser una ventaja. Ejemplos de aplicaciones en las que la biodegradación es importante incluyen: envasado de alimentos (envases, envolturas); utensilios desechables para comidas, relleno suelto, antiestático, formación de embalajes protectores; bolsas para la basura y películas, compostas en la agricultura. El tamaño del mercado de *TPS* en los EE.UU se estimó en 100 millones de libras en el 2007 con una tasa compuesta anual de 19% (Gotro, 2013).



Figura 10. Productos hechos por Mater Bi® con almidón termoplástico.

Tabla 3. Algunos estudios sobre almidón termoplástico desarrollados por extrusión

Fuente de almidón	Plastificante	Proceso	Observaciones	Referencia
<b>Plátano</b>	50:40:10; 48:40:12 (almidón, glicerol, agua, % w,w,w, respectivamente),	Extrusión tornillo	doble Se obtuvo exitosamente láminas de <i>TPS</i> con buenos parámetros térmicos y propiedades mecánicas	Alanís-López y col., 2011
<b>Maíz</b>	70:30 (almidón:glicerol, % w,w, respectivamente)	Extrusión tornillo	doble Mejoró las propiedades reológicas y la dureza del <i>TPS</i>	Zhang y col., 2013
<b>Papa</b>	80:20;78:22;75:25 (almidón:glicerol, % w/w, respectivamente)	Extrusión monohusillo	La aplicación de extrusión permite obtener <i>TPS</i> de buena calidad, incrementa el módulo de elasticidad	Mościcki y col., 2012
<b>Maíz</b>	Almidón (150g), glicerol(150g), ethanolamide	Extrusión monohusillo	Con la ethanolamide hace un <i>TPS</i> más uniforme	Wang y Huang., 2007
<b>Maíz</b>	70:30 (Almidón:formamide, % w/w; 60:40 almidón:glicerol, % w/w, etc. respectivamente)	Extrusión monohusillo	El uso de formamide como plastificante mejora la fluidez del <i>TPS</i> en la extrusión.	Wang y col., 2009



## 2.7 Plastificación y plastificantes

Un plastificante se define como una sustancia no volátil de alto punto de ebullición la cual, al ser agregada a otro material, cambia las propiedades físicas y/o mecánicas de la misma (Banker, 1966) (figura 12). Así mismo, el plastificante es un material que se incorpora en un material plástico y que puede aumentar la flexibilidad y la aplicabilidad del material en el cual se incorporó. Las moléculas de plastificante penetran en los gránulos de almidón y destruyen los enlaces de hidrógeno internos de almidón en condiciones de alta temperatura, presión y cizallamiento. Estas moléculas eliminan las interacciones almidón-almidón debido a que se sustituyen por las interacciones almidón-plastificante (Mohammadi Nafchi y col., 2013).

Cuando el plastificante penetra en los gránulos de almidón altera la estructura cristalográfica inicial y debido a la temperatura y fuerzas de cizallamiento aplicados, el material se somete a un proceso de fundido formando una masa amorfa continua que ya no exhibe difracción. Si la energía térmica y mecánica total prevista para el almidón es insuficiente, el producto mostrará los gránulos de almidón no fundidos de estructura cristalográfica claramente tipo A o tipo B y con patrones característicos en los difractogramas de rayos X. Del mismo modo, el uso de una cantidad insuficiente de plastificante puede resultar en la destrucción incompleta de la estructura cristalográfica de almidón; en la figura 11 se presentan *TPS* a diferentes concentraciones de glicerol (Janssen y Moscicki, 2009).

En la literatura, los líquidos hidrófilos que se utilizan como plastificante incluyen al glicerol, sorbitol, glicoles, maltodextrina, urea, etc. La red de almidón se puede deformar fácilmente sin rotura porque las moléculas de plastificante son más pequeños y más móviles que las moléculas de almidón. El agua y el glicerol son los plastificantes más comunes utilizados en el procesamiento de *TPS*. El tipo de plastificante utilizado influye en la  $T_g$  del *TPS*. Sin embargo, urea, diversos glicoles (trietilenglicol, PEG y glicerol) y mezclas de estos también han sido utilizados como plastificantes (Mohammadi Nafchi y col., 2013).

El agua es más eficaz como un plastificante que el glicerol, pero la mayor parte de plastificante utilizado en la preparación de *TPS* es el glicerol, debido a su alto punto de ebullición, la disponibilidad y bajo costo. La figura 12 muestra los plastificantes más conocidos como un porcentaje para glicerol del 100% (Kaseem y col., 2012).

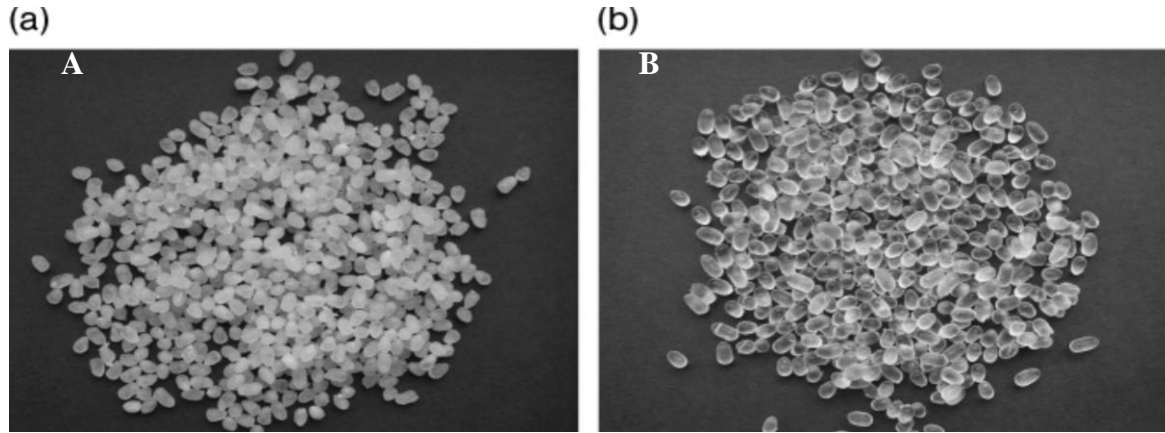


Figura 11. El almidón termoplástico con diferentes contenidos de glicerol: a) 15% de glicerol, y b) 25% de glicerol.

En estudios posteriores con almidón de yuca y gelatina de pez, se determinó que el glicerol era el mejor plastificante por su alta capacidad para interactuar con el agua (Al-Hassan y Norziah, 2012). Por otra parte, en un estudio realizado por Mali y col. (2002) se demostró que el glicerol favorece la absorción y desorción de agua en películas de almidón de camote dulce; además, favorece el aumento en la PVA (Mali y col., 2002). En otros estudios, se halló que el incremento de glicerol en películas elaboradas por extrusión de almidón de papa, trigo, maíz ceroso y chícharo, mostraron un aumento en el porcentaje de elongación y una disminución en el esfuerzo de tensión (De Graaf y col., 2003).

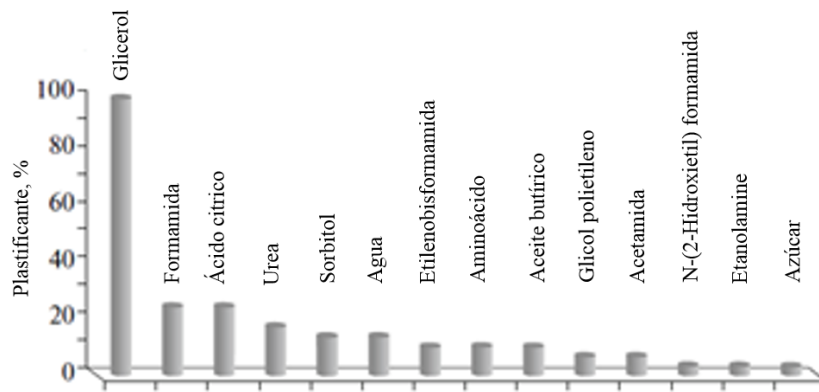


Figura 12. Algunos de los plastificantes más utilizados en la preparación de *TPS*.

## 2.8 Extrusión

El proceso de extrusión hace referencia a cualquier operación de transformación en la que un material fundido (por la acción de temperatura y fricción) es forzado a atravesar una boquilla para producir un artículo de sección transversal constante y, en principio, longitud indefinida (Beltrán y Marcilla, 2012).

En la extrusión, el material plástico, por lo general en forma de polvo o granulado, se almacena en una tolva y luego se alimenta en una larga cámara de calefacción, a través de la cual se mueve el material por medio del empuje generado por la acción giratoria de al menos un husillo sin fin (tornillo de Arquímedes) que gira concéntricamente en la cámara a temperaturas controladas; al final de la cámara el plástico fundido es forzado a salir en forma continua y a presión a través de la boquilla (hilera, dado) preformada, la configuración transversal del dado determina las formas de la pieza. “A medida que el plástico extruido pasa por la boquilla, es recogido por un sistema de arrastre de velocidad variable, que le proporciona las dimensiones finales mientras se enfría, generalmente por ventiladores o por inmersión en agua” (Montalvo, 2007). “Con éste procedimiento se obtiene un perfil geométrico preestablecido, donde se producen piezas como tubos, láminas, películas, manguera, filamentos, *Pellets*, entre otros” (Saenz, 2006).

En la industria de los plásticos, la extrusión es claramente uno de los procesos más importantes de transformación. Existen diversos tipos de extrusores, las más utilizadas son las de un husillo (mono husillo). En este trabajo haremos referencia a la extrusora de doble husillo, la cual se compone de dos ejes que giran dentro de un solo barril; por lo general, la superficie interna del barril de extrusoras de doble tornillo es suave. Dependiendo de la posición de los tornillos y su dirección de rotación, son posibles cuatro tipos diferentes de configuraciones: (i) tornillos engranados que giran conjuntamente; (ii) tornillos no engranados que giran conjuntamente; (iii) tornillos engranados que giran en sentido contrario; y (iv) contra-rotación tornillos no engranados. La configuración de engrane es más eficaz, ya que los dos tornillos funcionan como una bomba positiva, aumentando el flujo de arrastre y reduciendo el deslizamiento del material en el extrusor (Beltrán y Marcilla, 2012; Steel y col., 2012).

Además de los plásticos, muchos otros materiales se procesan mediante extrusión, como los metales, cerámicas o alimentos, obteniéndose productos muy variados como tuberías, pastas alimenticias, etc. Las extrusoras actuales pueden operar entre 10 y 500 rpm y según su tamaño, pueden proporcionar caudales de 2000 kg/h de material (Beltrán y Marcilla, 2012).

En general, las extrusoras se consideran divididas en tres zonas que se pueden apreciar en la figura 13. La zona de alimentación es la más cercana a la tolva, en la cual la profundidad del tornillo es máxima. Tiene como objetivo principal compactar el material en una forma sólida densa y transportarlo hacia la siguiente zona a una velocidad adecuada. La zona de transición o compresión es la zona intermedia en la cual la profundidad del canal disminuye de modo más o menos gradual. Conforme el material sólido va compactándose en esta zona, el aire que pudiera quedar atrapado escapa del material vía la tolva de alimentación. Además, en la zona de transición tiene lugar la fusión del material. La zona de dosificado se sitúa al final, en la parte más cercana a la boquilla y tiene una profundidad de canal muy pequeña y constante. En esta zona, el material fundido es homogeneizado y presurizado para forzarlo a atravesar a presión la boquilla de conformado (Beltrán y Marcilla, 2012).

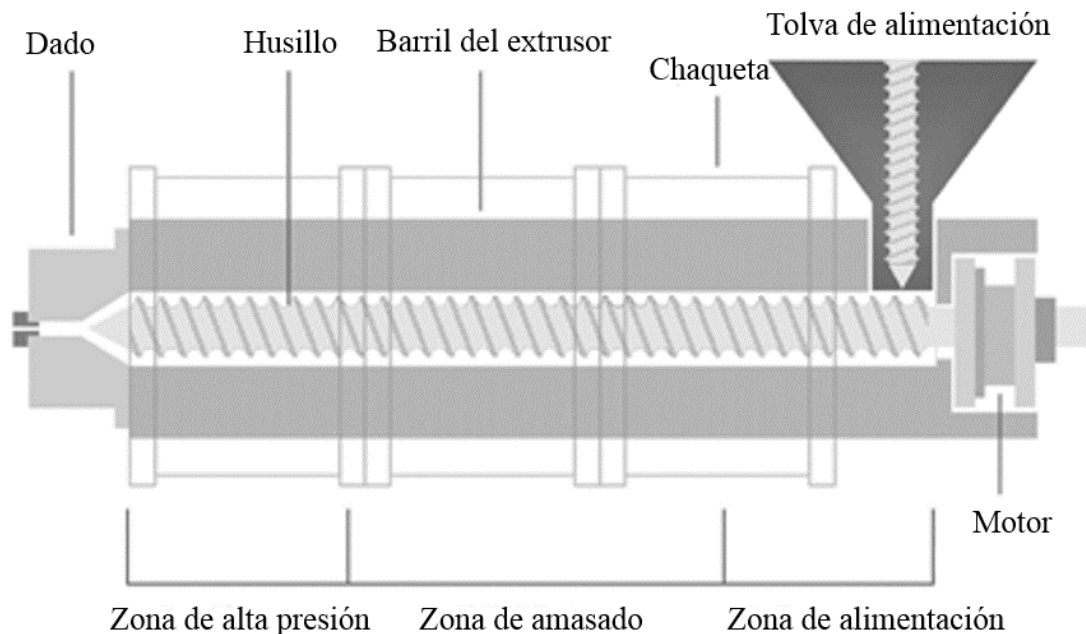


Figura 13. Representación esquemática de un extrusor mono husillo.

### 3.- JUSTIFICACIÓN

Una alternativa para mitigar el daño causado al medio ambiente por la acumulación de desechos plásticos, especialmente en los ecosistemas terrestre y acuático, es el almidón. Este polímero es un recurso natural renovable que ha sido utilizado recientemente por diversos investigadores en mezclas con plásticos convencionales, con el fin de disminuir el uso de plástico no biodegradable (Rahmat y col., 2009). Mediante ciertas técnicas de modificación, es posible convertir el almidón en un material termoplástico, que serviría de base para la manufactura de empaques, envases e incluso utensilios de comida rápida. Además es inocuo, abundante, barato y no alergénico, por lo que se puede utilizar en diversas aplicaciones (Manek y col., 2005; Mehyar y Han, 2004).

En la actualidad, existe poca información acerca del uso de almidón de fuentes no convencionales para la manufactura de material termoplástico. La mayoría del almidón utilizado en los estudios procede de cultivos como maíz, papa, arroz, yuca, etc., que en diversos países son la principal fuente de alimentación de los pobladores. El almidón más usado en México a nivel industrial es el que se obtiene a partir del maíz. De igual modo, el maíz es la base de la alimentación de muchas familias mexicanas y la mayor parte del maíz es importado de los Estados Unidos de América, lo cual explica que el uso de almidón de maíz para la producción de polímeros biodegradables no es una buena alternativa porque estaría en riesgo la seguridad alimentaria, así mismo, para producir maíz se deforestan miles de hectáreas de terreno y aunado a que las condiciones climatológicas no favorecen el cultivo de maíz, la solución planteada actualmente es la siembra de semillas de maíz genéticamente modificadas, sin embargo, tiene impacto en otras actividades como es en el caso de la apicultura. Una opción es el uso de materia prima abundante en la región, como el almidón que se obtiene a partir de las semillas de *Pich* (*Enterolobium cyclocarpum*), árbol abundante en la Península de Yucatán.

En este sentido, la presente investigación contribuirá a aprovechar y explotar un recurso natural como son las semillas de *Pich* para obtener almidón termoplástico, además de aprovechar los estudios realizados por Jiménez-Hernández y col. (2011) y Estrada-León y col. (2016) sobre la extracción, morfología y composición química del gránulo de almidón. Como estudio preliminar, es necesario adaptar una metodología para la obtención de almidón

termoplástico de *Pich* utilizando un extrusor convencional de laboratorio, así como evaluar las características del material obtenido, para definir su alcance y aplicación, sobre todo que por naturaleza los gránulos de almidón de maíz y de *Pich* se comportan de manera distinta cuando son procesados en un extrusor y por ello es conveniente su estudio.

## 4.- OBJETIVOS

### 4.1 Objetivo general

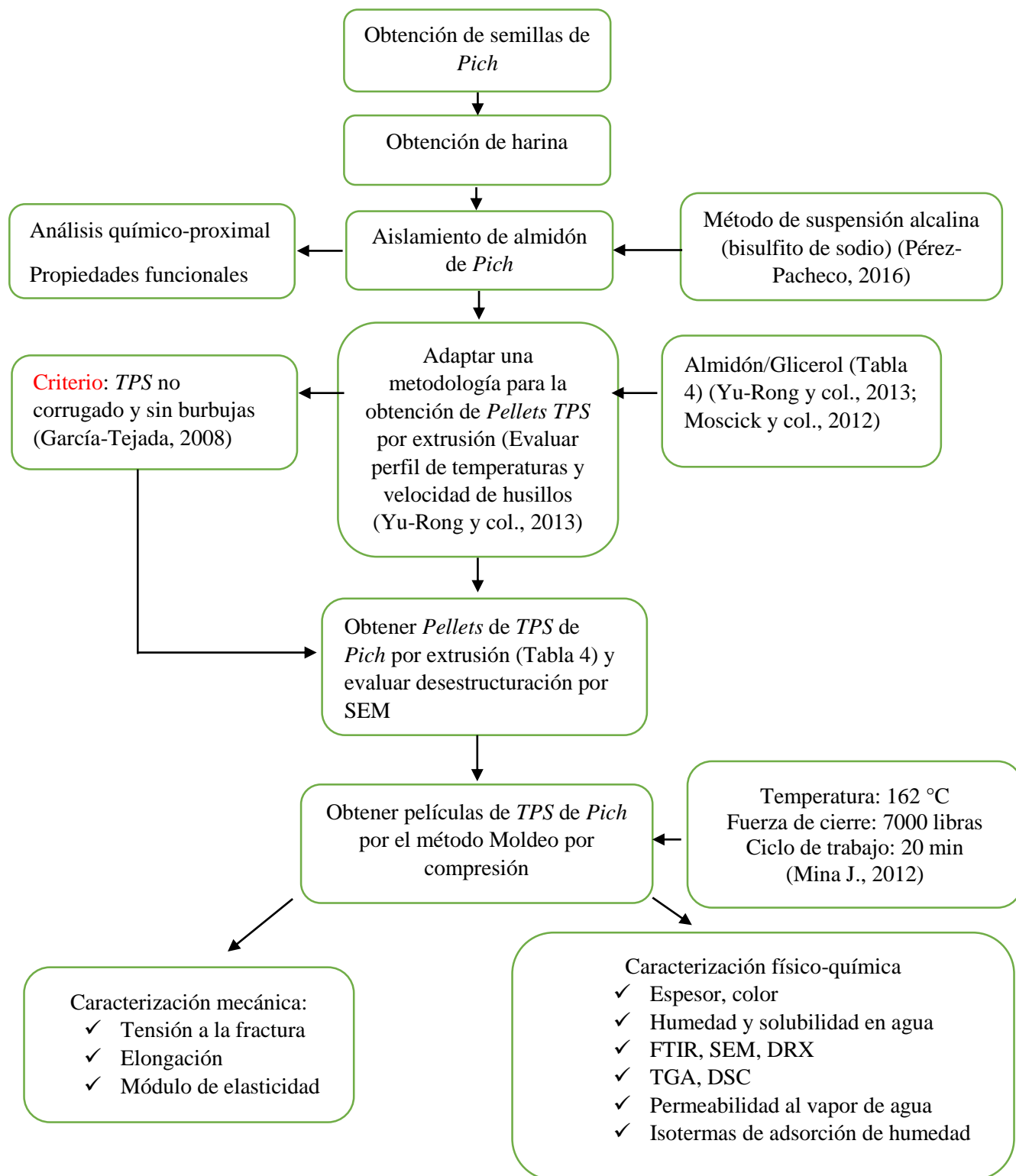
Preparar y evaluar las propiedades físico-químicas y mecánicas de un almidón termoplástico de semillas de *Pich* (*Enterolobium cyclocarpum*) obtenido por extrusión.

### 4.2 Objetivos específicos

- Caracterizar parcialmente el almidón de semillas de *Pich* (composición química proximal, tamaño de partícula, propiedades funcionales).
- Adaptar una metodología de procesamiento por extrusión (perfil de temperaturas de las zonas de calentamiento y velocidad del husillo) para la obtención de almidón termoplástico no corrugado y libre de burbujas a partir de almidón de *Pich*.
- Obtener *Pellets* de *TPS-Pich* bajo las condiciones de extrusión establecidas utilizando diferentes proporciones de almidón:plastificante.
- Evaluar la desestructuración del gránulo de *TPS-Pich*. (SEM) de las diferentes proporciones de almidón:plastificante.
- Evaluar las propiedades físico-químicas y mecánicas de las película de *TPS-Pich* (con menos estructuras granulares) obtenidas por moldeo por compresión.

## 5.- MATERIALES Y MÉTODOS

### 5.1 Estrategia general de trabajo





## 5.2 Material vegetal

### 5.2.1 Semillas de *Pich*

Las vainas del árbol de *Pich* (*Enterolobium cyclocarpum*) utilizados fueron recolectadas en la localidad de Calkiní, Campeche, México (Junio-Septiembre de 2015); en promedio pesaron 20 g y contenían de 8 a 12 semillas de color café claro a café oscuro, con una forma ovalada, una testa lisa y dura (Figura 7).

Las testas de las semillas de *Pich* se fracturaron en un molino para granos y se retiraron de forma manual. Las semillas libres de testa fueron secadas en un horno por convección (SHEL LAB 1350FX-10, USA) a 70 °C por 72 h; posteriormente, las semillas fueron sometidas al proceso de molienda utilizando una licuadora semi-industrial (Osterizer) y un molino fino IKA (MF-10, USA). Tras el proceso de molienda, se redujo el tamaño de partícula de la harina utilizando malla N° 100. La harina resultante fue depositada en recipientes herméticos y almacenados a temperatura ambiente hasta su uso.

### 5.3 Plastificante

Se utilizó glicerol como plastificante en presentación de líquido incoloro de viscosidad media. Este material presenta una pureza del 99 % y fue adquirido grado reactivo en Sigma Aldrich.

### 5.4 Caracterización de almidón de *Pich*

#### 5.4.1 Extracción de almidón de semillas de *Pich* por el método suspensión alcalina.

Para la extracción del almidón, se siguió la metodología descrita por Pérez-Pacheco y col. (2014). Se pesaron 500 g de harina de semillas de *Pich*, se mezclaron con 5 L de bisulfito de sodio (0.1%, w/v) y se dejó reposar durante 12 h a temperatura ambiente. Posteriormente, el valor de pH se ajustó a 10 con NaOH (1N) y nuevamente se dejó reposar durante 30 min. Tras ese tiempo, la suspensión se tamizó a través de una malla N° 100 para separar el residuo (fibra) y la sustancia líquida (proteína y almidón). El residuo fue lavado con 200 ml de agua destilada y la solución resultante se tamizó nuevamente y el líquido obtenido se mezcló con el anterior. La suspensión que contiene proteína y almidón fue nuevamente tamizado a través de una malla N° 200. Luego, el filtrado se dejó reposar durante 30 min a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la mayor parte del líquido sobrenadante se eliminó con una jeringa y la lechada de almidón se lavó tres veces con 300 ml de agua destilada,

centrifugando en el último lavado a 2500 rpm durante 10 min, con la finalidad de recuperar el almidón, el cual se secó en una estufa convencional a 50 °C durante 24 h, y se molió hasta obtener un polvo (malla N° 100) y se calculó el rendimiento de almidón a partir de las semillas. Finalmente, se almacenó en frascos herméticos de vidrio para su posterior análisis.

#### 5.4.2 Caracterización química proximal de los almidones

La caracterización química proximal consistió principalmente en la determinación del contenido de humedad, cenizas, lípidos y proteínas contenidas en el almidón. Esto se realizó por la metodología propuesta por la AOAC (1997).

Humedad (925.10), Cenizas (923.03), Proteínas (920.87) y Lípidos (920.39).

#### 5.4.3 Propiedades funcionales del almidón

##### 5.4.3.1 Capacidad de retención de agua (CRA)

Se determinó considerando la metodología propuesta por Bryant y col. (1997) y Niba y col. (2001). Se preparó 8 ml de una suspensión de almidón al 1% (p/p), se agitan y colocan en un baño a temperaturas de 50 y 80°C por 15 min con agitación cada 5 min. Enseguida se centrifugó a 3000 rpm por 15 min. El sobrenadante se descartó y los tubos se dejaron en reposo por 10 min, se drenan y pesan. La ganancia en peso refleja la capacidad de retención de agua.

$$CRA = \frac{\text{peso del gel (g)} - \text{peso de la muestra (g)}}{\text{peso de la muestra (g)}} * \frac{\text{agua (g)}}{\text{muestra (g)}}$$

##### 5.4.3.2 Porcentaje de solubilidad (%SOL)

Se preparó una suspensión de almidón al 1% y se mantuvo en un baño a temperaturas de 50 y 90°C por 30 min con agitación cada 5 min; enseguida se centrifugaron por 15 min a 4000 rpm. El sobrenadante se decantó y pesó. Los cálculos se realizaron utilizando la fórmula siguiente:

$$\%SOL = \frac{\text{peso sólidos solubles}}{\text{peso de la muestra}} * 100$$

#### 5.4.3.3 Factor de hinchamiento (FH)

El sobrenadante de la fase anterior fue secado en un horno a 120 °C durante 4 horas.

Los cálculos se realizaron mediante la fórmula:

$$FH = \frac{\text{peso del gel (g)}}{\text{peso de la muestra (g)} - \text{peso de solidos solubles (g)}} * 100$$

#### 5.4.3.4 Claridad de la suspensión

Una suspensión de almidón al 1 % se llevó a ebullición por 30 min con agitación cada 5 min, se enfrió a temperatura ambiente y se determinó el porcentaje de transmitancia (% T) en un espectrofotómetro UV/VIS (Cary Modelo 60) a 650 nm, empleando como blanco agua destilada (Crosbie, 1991).

#### 5.4.4 Morfología del gránulo y tamaño de partícula

Los gránulos de almidón se observaron mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL (JSM-6360LV, MÉXICO) operado a 5 KV. Dichos gránulos se esparcieron sobre una cinta conductora de carbón, montado sobre un disco de aluminio. Posteriormente, se recubrieron con oro. Las imágenes fueron capturadas a una magnificación de X100, X500 y X2000.

El análisis de distribución de tamaño de partícula se realizó usando un analizador Laser de tamaño de partícula Coulter (LS100 Q, USA) con precisión de  $\leq 1\%$ . Durante el análisis, el equipo utilizó dos fuentes de luz que cuenta con un diodo de laser de 5 mW con una longitud de onda de 750 nm. Se suspendieron 5 g de muestra en agua desionizada fría en relación 50:1 (almidón:agua).

#### 5.4.5 Ensayos preliminares de procesamiento de almidón termoplástico

Para la extrusión de almidón de *Pich* se consideró la metodología descrita por Zhang y col. (2013) con algunas modificaciones. Se prepararon mezclas de almidón de *Pich* con glicerol (Tabla 4) y se evaluó la formación de *TPS* variando las temperaturas de cada zona de calentamiento en un rango definido. Se utilizó una velocidad de tornillo de 130 rpm, intervalos de temperatura de la zona de entrada de 80 a 100 °C, zona de formación (2, 3, 4 y

5) de 100 a 140 °C y en el dado de salida de 80 a 140 °C. Posteriormente, con los datos obtenidos se elaboró una Tabla con la información encontrada en la literatura; así mismo de la experiencia de investigadores del área para definir cuáles son las temperaturas adecuadas para obtener un almidón termoplástico correctamente fundido, libre de burbujas y no corrugado (criterio visual).

#### 5.4.6 Procesamiento de almidón termoplástico de *Pich*

El acondicionamiento del almidón de *Pich* se llevó a cabo de manera similar al proceso reportado por Huang (2005) y Ma y col. (2006). El almidón de semillas de *Pich* se mezcló con glicerol en un mezclador de alta velocidad marca *Black and Decker* durante 5 minutos, en las proporciones que se presentan en la Tabla 4. En todos los casos, la mezcla resultante se colocó en un recipiente cerrado de polipropileno y se almacenó durante 72 horas en refrigeración.

Posteriormente, cada mezcla se alimentó en un extrusor marca *Thermo Scientific* (USALAB, USA) de doble husillo, el cual fue operado bajo las siguientes condiciones previamente establecidas; velocidad de tornillo de 130 rpm, una temperatura en la primera zona (entrada) de 90 °C, en la segunda, tercera, cuarta y quinta (zonas de formación) se usaron temperaturas de 120/140/140/140, respectivamente y al final se colocó en la salida una boquilla con un orificio de  $\varnothing$  4 mm, a una temperatura de 100 °C. Las tiras obtenidas se introdujeron en una peletizadora para formar *Pellets* de una longitud aproximada de 3 mm y se almacenan en un desecador de vidrio hasta su uso.

Tabla 4. Tratamientos establecidos para la elaboración de almidón termoplástico

<b>Tratamiento</b>	<b>Almidón (%)</b>	<b>Glicerol (%)</b>
<b>1</b>	67.5	32.5
<b>2</b>	75	25
<b>3</b>	71.25	28.75
<b>4</b>	63.75	36.25
<b>5</b>	60	40
<b>6</b>	67.5	32.5
<b>7</b>	75	25
<b>8</b>	67.5	67.5
<b>9</b>	60	40

#### 5.4.7 Elaboración de películas de *TPS* de *Pich* por moldeo por compresión

El conformado de las películas de almidón termoplástico se llevó a cabo usando una prensa hidráulica semiautomática (CARVER, USA) provista de platos calefactores y sistema de enfriamiento por recirculación de agua. Se usó un molde de acero inoxidable con las siguientes dimensiones: 120 mm x 120 mm x 1 mm (altura, ancho y espesor, respectivamente).

El moldeo se realizó a una temperatura de 162 °C, una fuerza de cierre de 7000 libras (3.5 toneladas métricas) y un ciclo de trabajo de 20 min; que comprendió 8 min de calentamiento y 12 min de enfriamiento bajo presión. Finalmente, las placas fueron desmoldadas y ajustadas a las dimensiones estandarizadas con la norma para ensayos de tensión ASTM D-638-IV, con la ayuda de una prensa neumática provista de un troquel normalizado.

Los especímenes de estudio obtenidos de almidón termoplástico fueron secados a 60°C por un periodo de 12 horas y posteriormente acondicionado a una humedad relativa de  $50 \pm 2\%$ , mediante el empleo de desecadores provistos de sales de nitrato de magnesio hexahidratado para las muestras con humedades de  $50 \pm 2\%$  manteniendo constante las muestras a temperatura de  $25 \pm 2$  °C. Los especímenes de estudio después de 30 días de acondicionamiento fueron sometidos a ensayos mecánicos.

### 5.5 Caracterización Físico-química del *TPS* de *Pich*

#### 5.5.1 Espesor

El espesor de la película se midió usando un micrómetro digital (TRUPER, México) en diez posiciones aleatorias. Los valores promedios se utilizaron para calcular las propiedades de barrera y mecánicas.

#### 5.5.2 Propiedades ópticas

Se cortaron rectángulos de películas de 0.8 x 4 cm, se colocaron dentro de una celda espectrofotométrica y se registró el espectro de absorbancia en la región visible (200-800 nm) con un espectrofotómetro marca UV-Vis (Cary 60, USA). La transparencia se calculó como la absorbancia medida a 600 nm dividido entre el espesor de la película (Yan y col., 2012)

### 5.5.3 Determinación de color

Se utilizó un colorímetro Hunterlab (Miniscan EZ, USA). El equipo se calibró con un estándar de color blanco y negro. Las lecturas fueron tomadas en 10 puntos aleatorios sobre la superficie del espécimen de estudio. Los resultados se reportaron utilizando el sistema CIELAB ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ).

### 5.5.4 Humedad de las películas

Se determinó midiendo la pérdida de peso de las películas luego de ser secadas en una estufa a 105 °C hasta peso constante. Las muestras se analizaron al menos por duplicado y los resultados fueron expresados en porcentaje (%).

### 5.5.5 Solubilidad en agua

El porcentaje de solubilidad en las películas se determinó mediante la metodología propuesta por García y col. (2004), que consistió en cortar películas con dimensiones de 2 x 3 cm y posteriormente almacenarlas durante una semana en un desecador para tener aproximadamente 0 % de humedad relativa. Transcurrido este tiempo, las películas se pesaron y colocaron en vasos de precipitado de 250 ml con 80 ml de agua desionizada. Posteriormente, se calculó el porcentaje de solubilidad mediante la siguiente Ecuación 1:

$$\% \text{solubilidad} = \frac{\text{peso inicial en base seca} - \text{peso final en base seca}}{\text{peso inicial en base seca}} * 100$$

### 5.5.6 Morfología de la superficie de fractura de las películas de almidón termoplástico

La morfología de la superficie de fractura del almidón termoplástico, se observó en un microscopio electrónico de barrido JEOL (JSM-6360LV, México) operado a 15 keV, las muestras se recubrieron previamente con oro. Antes del análisis, los especímenes de ensayo se acondicionaron en un desecador a una humedad relativa de  $50 \pm 2$  % a una temperatura de 25 °C; se evaluaron cuando la absorción de humedad llegó a un valor de equilibrio.

#### 5.5.7 Análisis termo-gravimétrico (TGA)

El análisis termo-gravimétrico (TGA) se llevó a cabo utilizando un analizador termo-gravimétrico (Perkin-Elmer Corp., USA) bajo un flujo de nitrógeno de  $50 \text{ ml min}^{-1}$  y una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Las exploraciones de temperatura se realizaron desde  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 5.5.8 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las propiedades térmicas de las películas se estudiaron utilizando un calorímetro diferencial de barrido DSC-7 (Perkin-Elmer Corp., USA) usando la técnica previamente descrita por Alanís-López y col. (2011) con algunas modificaciones. El DSC se calibró previamente con indio. Se pesaron aproximadamente  $6 \text{ mg}$  de muestra en una charola de aluminio (previamente acondicionado a una humedad relativa (HR) de  $50 \pm 2\%$ ). La charola se selló herméticamente y después se dejó reposar durante 1 hora a temperatura ambiente antes de llevar a cabo el análisis. Se utilizó como referencia una bandeja de aluminio vacía.

La muestra se sometió a un programa de calentamiento en un rango de temperatura de  $30$  a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  y una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . La temperatura inicial ( $T_0$ ), la temperatura máxima de pico ( $T_m$ ), la temperatura final ( $T_f$ ) y la entalpía de fusión ( $\Delta H$ ) se obtuvieron a partir del Software Pyris Series versión 10.

#### 5.5.9 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Se empleó un equipo de espectrofotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (Nicolet 8700, USA) con un rango de espectro de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . El análisis se realizó a  $100$  barridos y una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Para el análisis de *TPS*, se empleó un microscopio inspect IR Plus provisto del accesorio para reflectancia total atenuada (ATR).

#### 5.5.10 Difracción de Rayos X (DRX)

Las muestras fueron analizadas con un difractómetro (Siemens D5000, Alemania) equipado con un monocromador de grafito cristalino operado bajo las siguientes condiciones: radiación de  $\text{Cu K}\alpha$ , con un voltaje de  $40\text{kV}$ , velocidad de gráfico de  $10 \text{ mm}$  y una velocidad de arrastre de  $2\theta/\text{min}$ .

El contenido de cristalinidad relativa para ambas muestras fue estimado siguiendo el método establecido por Nara y Komiya (1983); para tal efecto, se trazaron líneas base en los difractogramas de rayos X a un intervalo entre 5° y 35° (2θ); posteriormente, se conformaron líneas curvas tomando como referencia las bases de los picos del difractograma.

El área ubicada entre la línea curva y la línea base se definió como el área amorfa (AA), la porción contenida entre la línea curva y el espacio conformado por los picos correspondió al área de la región cristalina (Ac).

Las áreas se determinaron mediante el empleo del Software *Autocad* versión 2016 y el porcentaje de cristalinidad relativa (%C) se calculó de acuerdo a la ecuación 2:

$$C_{\%} = \left( \frac{A_c}{A_c + A_A} \right) * 100$$

En donde:

C<sub>%</sub>= porcentaje de cristalinidad

A<sub>c</sub>= área de la región cristalina

A<sub>A</sub> = área de la región amorfa.

#### 5.5.11 Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

Las mediciones se realizaron en un analizador mecánico dinámico (DMA-7 Perkin-Elmer Corp, USA) en el modo de extensión. Las muestras de almidón termoplástico se cortaron de forma rectangular con las siguientes dimensiones: 15 x 4 x 1.2 mm. Dichas muestras se sometieron a una fuerza estática de 400 mN y una fuerza dinámica de 320 mN a 1 Hz. El módulo de almacenamiento y Tan δ se determinaron en un intervalo de temperatura de -100 a 80 °C a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

#### 5.6 Caracterización mecánica (ensayo de tensión)

Las propiedades mecánicas (TF, ME y %E) se determinaron usando especímenes de estudio acorde con la norma ASTM D-638-IV. Los ensayos se realizaron después de 30 días de acondicionamiento a humedad relativa del 50 ± 2% manteniendo temperatura constante de 25 ± 2 °C. Las pruebas se llevaron a cabo mediante un ensayo de tensión uniaxial usando una



máquina de pruebas universales (Mini-Shimadzu, Japón) equipado con una celda de carga de 1000 N. La velocidad de desplazamiento de las crucetas fue de 5 mm/min.

## 5.7 Propiedades de barrera

### 5.7.1 Determinación de la permeabilidad al vapor de agua (PVA)

La permeabilidad al vapor de agua de las películas se determinó por el método modificado de la ASTM, E 96-80 (ASTM, 1989), conocido como el método de la copa o celda de prueba.

Las películas se acondicionaron a una humedad relativa (HR) de 57 %; posteriormente, se colocaron de manera tal que se sellara la parte superior de las celdas de aluminio (D= 5.8 cm, profundidad 3.2 cm), sobre una abertura circular de 0.002642 m<sup>2</sup>. Para mantener un gradiente de HR a través de las películas, se colocó sílica gel dentro de la celda de permeación (0.11 %) y las celdas se colocaron dentro de un desecador, que a su vez contiene una solución saturada de NaCl (75 % HR). La ganancia de peso se determinó gravimétricamente cada hora, hasta el momento que se alcanzó el equilibrio. Se realizó un análisis de regresión de los datos registrados de la ganancia en peso en función del tiempo para calcular la velocidad de transmisión de vapor de agua (VTVA), en todos casos se obtuvieron coeficientes de regresión mayores o iguales a 0.9883. Se realizó por cuadruplicado.

Para obtener el valor de permeabilidad con los datos obtenidos se usaron las siguientes formulas:

$$VTVA = \frac{\Delta P}{\Delta t * A}$$

$\Delta P$  = Cambio de peso de la celda de la celda de prueba durante un tiempo “t”.

A= área de transferencia (m<sup>2</sup>)

La Permeabilidad al vapor de agua (g Pa<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>) se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$PVA = \left[ S \frac{VTVA}{R_1 - R_2} \right]^d$$

Donde

VTVA, es la velocidad de trasmisión de vapor de agua

S, la presión de vapor saturado del agua a la temperatura de prueba (25°C)

R<sub>1</sub>, la HR del desecador

R<sub>2</sub>, la HR de la celda de permeación

d, es el espesor de la película (m)

#### 5.7.2. Isotermas de adsorción de humedad

Las isotermas de adsorción de humedad de las películas se determinaron con un sistema de adsorción gravimétrico automatizado por adsorción de vapor dinámico (DVS) (DVS 1, Quantachrome Instruments, FL, EUA). El instrumento está equipado con una atmósfera controlada y una microbalanza ultra-sensible, que puede detectar cambios en la masa de la muestra durante los fenómenos de adsorción-desorción. La humedad relativa necesaria se genera mezclando nitrógeno seco y agua destilada en las proporciones correspondientes usando controladores de flujo masivo y una sonda de humedad calibrada. Se cortaron muestras de películas de 1 cm<sup>2</sup> y se colocaron en la microbalanza; se secaron hasta un ambiente de humedad relativa cero mediante purga con nitrógeno de ultra alta pureza. El cambio en el peso de la muestra se monitorizó continuamente en tiempo real con ayuda del Software Aquawin 1.11, cuando se expuso de 0.10 a 0.90 de actividad de agua relativa a entornos de 20, 30 y 40 °C. Se registraron los valores de contenido de humedad de equilibrio (EMC) usados para construir la isoterma. Se consideró que el equilibrio se había alcanzado cuando el cambio en la masa de la muestra fue inferior a 0.001 mg min<sup>-1</sup>.

## 6.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 6.1 Caracterización del almidón de *Pich*

#### 6.1.1 Características físicas de las semillas y rendimiento de almidón

Las vainas del árbol de *Pich* presentaron un peso promedio unitario de 20 g y contenían de 8-12 semillas. Las semillas (Figura 14) mostraron un peso promedio de 0.8 g (Tabla 5), un color de café claro a café oscuro con una forma ovalada, una testa lisa y dura. El rendimiento de harina fue de 450 g por cada kg de semillas sin testa; en el caso del almidón, el rendimiento fue de un 32% a partir de la harina. En otro trabajo con leguminosas, se encontró un rendimiento de almidón de 18.23 % para harina de frijoles Gran Norte (Sathe y Salunkhe, 1981). Así mismo, Maywald y col. (1968) obtuvieron rendimientos de almidón de 27, 38 y 37% a partir de frijol blanco, lentejas y semillas de frijol Mungo, respectivamente. Estas diferencias en los porcentajes de rendimiento se deben principalmente a la fuente botánica de la materia prima y de su etapa de cosecha.

Tabla 5 Características de la semilla de *Pich*

<b>Características</b>	<b>Semilla</b>
Peso unitario (g)	0.8*
Longitud (mm)	16.5*
Ancho (mm)	0.9*
Rendimiento de semillas sin testa (g/kg)	625
Rendimiento harina (g/kg)	450
Rendimiento de almidón (g/kg de harina)	320

\*Valores promedios a partir de 50 unidades de semillas.

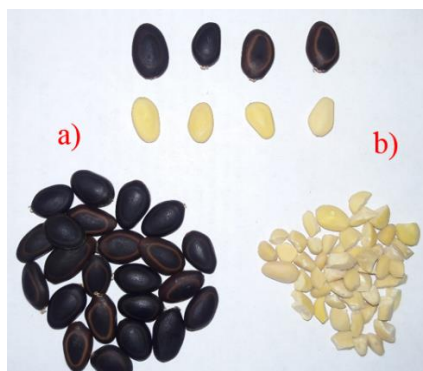


Figura 14. a) Semillas de *Pich* con testa, b) semillas de *Pich* sin testa.

### 6.1.2 Composición química proximal del almidón

La composición química del almidón es afectado por varios factores como el origen, clima, periodo de madurez, entre otros (Huang y col., 2007). La humedad del almidón de *Pich* es de 10.21%. El estándar de humedad de los almidones comerciales es del 10%, en algunos se permite hasta el 20% (Bergthaller y col., 1999). Por otra parte, el contenido de humedad encontrado para el almidón de *Pich* se encuentra en el intervalo de humedad generalmente aceptado para productos secos en polvo (<15%) y es menor al valor sugerido (<20%) para otros almidones de fuentes convencionales como la papa (Bergthaller y col., 1999). Según (Huang y col., 2007) la humedad depende de la materia prima, el método de extracción, la etapa de cosecha, la fertilidad del suelo y el régimen de agua (cantidad de precipitaciones al año y flujo de agua subterránea).

El porcentaje de cenizas de almidón de semillas de *Pich* fue de 0.94%, valor superior a lo reportado para la leguminosa *Mucuna pruriens* (0.28%) (Corzo-Ríos y col., 2000) y Chachafruto (*Erythrina Edulis Triana Ex Micheli*) (0.90%) (Castaño y Aguirre, 2013). Algunos autores reportan contenido de cenizas relativamente bajo en almidones de fuentes no convencionales como el Ñame, Yuca y Papa, 0.39, 0.15 y 0.44 %, respectivamente (Alvis y col., 2008). También Pérez-Pacheco y col. (2014) reportaron contenido de cenizas para almidón de semillas de Ramón (0.47%) y para almidón de maíz (0.02%); los cuales fueron extraídos con el método de bisulfito de sodio. Las cenizas están compuestas principalmente de calcio, magnesio, potasio, hierro y fósforo (Badui, 2006).

Las proteínas y lípidos son componentes que en general están presentes en cantidades mínimas en el almidón. Las proteínas pueden ser proteínas de reserva de la semilla o proteínas que están asociadas al gránulo de almidón, como lo son las enzimas para su biosíntesis. En el caso de lípidos, éstos pueden ser lípidos internos del gránulo, los cuales forman complejos con la amilosa (Baldwin, 2001; Morrison, 1995).

En el almidón de *Pich*, el contenido de proteína y lípidos fue de 2.06% y 0.26%, respectivamente. En ambos casos, el valor es superior a lo reportado por Jiménez-Hernández y col. (2011) para almidón de *Pich* (0.035% proteínas y 0.012% grasas). En otras investigaciones con leguminosas, el contenido de proteínas en el almidón de chachafruto fue de 0.8% y 1.82% de lípidos, para el frijol terciopelo (0.71% proteínas y 0.40% lípidos) (Corzo-Ríos y col., 2000). Estos componentes están presentes en cantidades mínimas en el almidón aún después del proceso de extracción, debido a que forman complejos con los compuestos moleculares de los gránulos de almidón nativo (BeMiller, 1993). Según Badui (2006), las diferencias observadas en los componentes químicos proximales entre almidones, posiblemente son debidas a las condiciones del suelo, clima y desarrollo del árbol, así como al método de extracción. La Tabla 6 muestra la composición química proximal del almidón de *Pich*.

Tabla 6. Composición química proximal del almidón de *Pich*

<b>Componentes</b>	<b><i>Pich</i> (%)</b>	<b>Ramón (%)*</b>
Humedad	10.03±0.32	7.49±2.26
Cenizas	0.94±0.10	0.47±0.05
Lípidos	0.26±0.05	0.47±0.04
Proteínas	2.06±0.06	0.12±0.03
Extracto libre de nitrógeno	86.53±0.17	91.45±1.57

Valores expresados como promedio ± desviación estándar (n=3)

\*Pérez-Pacheco y col. (2014)

### 6.1.3 Propiedades funcionales del almidón

La capacidad de retención de agua (CRA) es un parámetro importante en almidones que se emplean en la formulación de pastas y desarrollo de películas (García Pérez, 2013). Se observó un incremento en los valores de la CRA de 50-80 °C para el almidón de *Pich* (Tabla 7). Estos valores son similares a lo reportado para el Huauzontle (*Chenopodium nuttalliae*) (1.932 y 4.381 g de agua/g muestra, para 50 y 80 °C, respectivamente). Cuando se requieren elaborar películas comestibles, la CRA es una propiedad fundamental, ya que indica la capacidad del polímero para interactuar con el agua de solvatación y es una medida indirecta de las características físicas, por ejemplo la consistencia de la dispersión formada (Guízar Miranda y col., 2008).

El almidón de *Pich* tuvo un porcentaje de solubilidad (%Sol) a 50 °C de 2.94 y a 90 °C de 4.47; lo cual es un valor inferior a lo reportado a 90 °C para el almidón frijol Zaragoza (8.30). El factor de hinchamiento (FH) para el almidón de *Pich* es de 0.58 a 50 °C y 3.89 a 90°C, valores inferiores a lo reportado por Villa y col. (2013) para frijol Zaragoza. Los valores relativamente bajos de FH y %Sol posiblemente es debido al mayor contenido de lípidos o al tamaño del gránulo del almidón de *Pich*, lo que impide en cierta medida las interacciones con las moléculas de agua, por lo tanto, disminuye la capacidad de hinchamiento y la solubilidad en agua (Jayakody y col., 2007).

En este sentido, tal como se esperaba el comportamiento de la capacidad de absorción de agua, la solubilidad y el factor de hinchamiento se correlacionan directamente con el incremento de la temperatura, este comportamiento es típico de los gránulos de almidón, sin embargo los valores varían según la fuente botánica del almidón, el tamaño del gránulo, la composición química proximal, la relación amilosa/amilopectica, etc. (Villa y col., 2013).

De acuerdo con Aristizábal y Sánchez (2007), las pastas o geles de almidón con una transmitancia menor a 40% son consideradas opacas o turbias, mientras que aquellas con transmitancia superior a 40% son consideradas claras o transparentes. El gel de almidón de *Pich* tiene un valor de 4.95 %T, por ello es considerado turbio. Por lo tanto, esta suspensión dificulta el paso de luz a través de él, pueden ser usados en la elaboración de alimentos poco transparentes como las mermeladas o en la elaboración de recubrimiento biodegradables para alimentos sensibles a luz. Los valores de %T del almidón de *Pich* es inferior a lo

reportado para el almidón de ramón y maíz (12.7 y 7.53 %T, respectivamente) (Pérez-Pacheco y col., 2014).

Tabla 7. Propiedades funcionales del almidón de *Pich*

Temperatura	CRA	%SOL	FH	%T
50°C	1.52±0.10	2.94±0.12	0.58±0.04	
80°C	2.92±0.01			
90°C		4.74±0.41	3.89±0.42	
100°C				4.95±0.39

Valores expresados como promedio ± desviación estándar (n=3).  
CRA (g de agua/g muestra).

#### 6.1.4 Morfología y tamaño del gránulo del almidón

La imagen SEM y la distribución de tamaño de gránulo de almidón de *Pich* se observan en la Figura 15. La imagen SEM reveló que el gránulo de almidón de *Pich* posee una forma esférica-oval, los cuales exhibieron muy pocas fracturas. Estas fracturas se podrían atribuir al proceso que se utilizó para pulverizar la masa de almidón recuperado para posteriormente tamizarlo. También se puede observar la presencia de proteínas en la superficie del gránulo, los cuales están señalados con un círculo rojo. Estrada-León y col. (2016) también reportaron la presencia de proteínas en la superficie de los gránulos de almidón en la evaluación de diferentes métodos de extracción.

La morfología del gránulo de almidón de *Pich* reportado en este trabajo es similar a lo reportado para el almidón de *Pich* extraído solo con agua (Jiménez-Hernández y col., 2011) también para almidón de frijol negro, haba y otras leguminosas (Hoover y Sosulski, 1991), diferente a lo reportado para almidones de maíz, papa, trigo, mandioca y otros (Tabla 1).

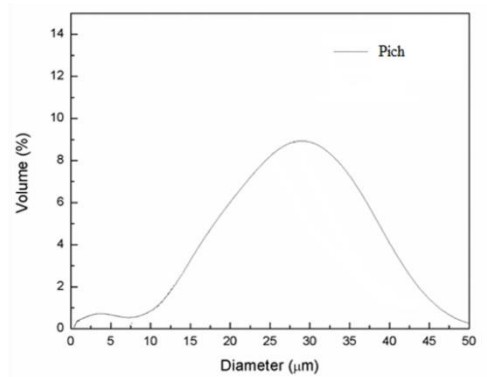
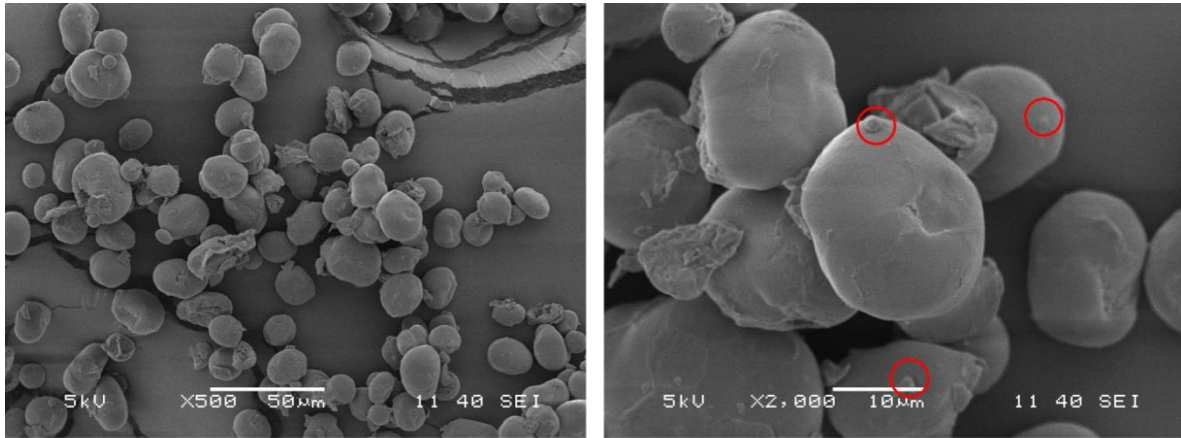


Figura 15. Imagen SEM y distribución de tamaño del gránulo de almidón de *Pich*

Por otra parte, en la Figura 15 se puede observar que la distribución de tamaño del gránulo de almidón de *Pich* siguió un patrón de distribución normal; con tamaño promedio de 28  $\mu\text{m}$ . Lindeboom y col. (2004) categorizaron el tamaño del gránulo de almidón en: grandes ( $>25 \mu\text{m}$ ), mediano (10-25  $\mu\text{m}$ ), pequeño (5-10  $\mu\text{m}$ ) y muy pequeño ( $<5 \mu\text{m}$ ). Basado en esta clasificación, el almidón de *Pich* está en la categoría de almidón de gránulos grandes. Sin embargo, el tamaño resultó diferente a lo reportado para almidón de *Pich* por (Jiménez-Hernández y col., 2011). Esta diferencia puede atribuirse a la influencia de los métodos de extracción (Estrada-León y col., 2016).



## 6.2 Elaboración y caracterización de almidón termoplástico de *Pich*

### 6.2.1 Parámetros de procesamiento para la obtención de *TPS*

De acuerdo a los resultados preliminares del procesamiento del *TPS-Pich*, se tiene que la configuración de los husillos que permite un mejor transporte del almidón a lo largo del barril del extrusor es la que se presenta en la Figura 16; el cual se caracteriza por poseer una geometría de 10 bloques de transporte (arrastre) y 9 de mezclado (amasado). Aichholzer y Fritz (1998) utilizaron una configuración de husillos con 4 bloques de amasado y mencionan que una geometría de husillos que incluye varios bloques de amasado provoca mayores esfuerzos de corte y velocidades de deformación dentro de los bloques de amasado del doble husillo, en el procesamiento de *TPS* favorece una mejor desestructuración de los gránulos de almidón y mejor homogenización de la masa amorfa de *TPS*.

En la Tabla 8 se presentan algunos de los perfiles de procesamiento de almidón nativo de *Pich* más relevantes en los ensayos de procesamiento. Por conveniencia y de acuerdo a los resultados observados, se optó por elegir una temperatura en la primera zona (alimentación) de 100 °C, en la segunda, tercera, cuarta y quinta (zonas de formación) temperaturas de 120/140/140/140 respectivamente, para la zona de salida 100 °C y la velocidad de giro del husillo de 130 rpm; estas condiciones favorecieron a las características visuales que se deseaban para el material termoplástico. Zhang y col. (2013) utilizaron un extrusor de doble husillo con seis zonas de calentamiento para la extrusión de almidón de maíz en el cual las temperaturas de procesamiento fueron de 80°C/100°C/110°C/110°C/110°C/100°C (desde la zona de alimentación a la zona de salida) a 100 rpm; estas condiciones permitieron obtener exitosamente un almidón termoplástico de maíz (70:30, almidón:glicerol, %w/%w). Sin embargo, estos autores y en la mayoría de los estudios acerca del procesamiento de *TPS* no presentan reportes sobre la geometría de los husillos utilizados, la cantidad de zonas de arrastre-amasado y métodos de elección de la formulación extruida.

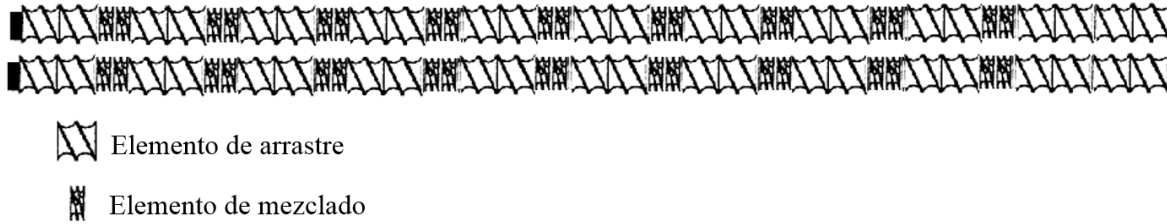


Figura 16. Configuración de los husillos utilizados en la extrusión del almidón nativo de *Pich*.

Tabla 8. Algunos perfiles de temperatura y velocidades de husillo evaluados en el ensayo

	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>6</sub>	rpm	Observaciones
1	80	100	100	100	100	80	100	El almidón no fundió, la velocidad de husillo y las temperaturas no favorecieron la plastificación.
2	90	110	110	110	110	90	120	El almidón no fundió, material no plastificado y compactando en el dado de salida.
3	100	120	120	120	120	100	130	El material fluyó adecuadamente, pero no alcanzó a fundir por falta de temperatura.
4	100	120	140	140	140	100	130	El material fluyó adecuadamente, no presentó burbujas en su interior, sin superficie corrugada y flexible.
5	100	140	140	140	140	120	130	El material fluyó adecuadamente, pero al enfriar era rígido y poseía un color ámbar oscuro.

Fuente: Elaboración propia.

### 6.2.2 Procesamiento de almidón termoplástico de *Pich*

Se realizó la extrusión de almidón de *Pich*, el cual fue previamente mezclado con glicerol en las proporciones que se indican en la Tabla 4. Con el objetivo de reducir el número de experimentos y el costo de los mismos, se realizó un corte transversal a los cordones obtenidos, formando pequeños *Pellets* (Figura 17) con el fin de observar su microestructura mediante imágenes SEM. Para la obtención de un material termoplástico con propiedades

físico-químicas y mecánicas que se encuentren entre los valores reportados en la literatura, es relevante que el *TPS* no posea estructuras granulares en su interior, ya que está directamente relacionado con la fragilidad y ruptura del material.

Un termoplástico con demasiadas estructuras granulares indica que las condiciones de extrusión no son las adecuadas y que la cantidad de glicerol no está favoreciendo a la desestructuración de los mismos; dando como resultado principalmente propiedades mecánicas muy limitadas y características no deseadas en el material como falta de uniformidad y fragilidad en las películas. En este sentido, se decidió trabajar con el Tratamiento 4 (T4) y el tratamiento 7 (T7). En el caso del T4, la imagen SEM reveló que es el *TPS* que posee menos estructuras granulares en comparación con los demás tratamientos (Figura 18). Por otra parte, se decidió trabajar con el T7, debido a que existen reportes de que la proporción que se utilizó de glicerol (25%) para este tratamiento es suficiente para exhibir las máximas propiedades de tensión y módulo de elasticidad en películas de almidón (Zhang y col., 2014). Sin embargo, la imagen SEM de T7 también reveló la presencia de muy pocas estructuras granulares, por lo que es conveniente realizar un estudio de este material, aunado a que nos da la posibilidad de estudiar las características de un almidón termoplástico con la cantidad mínima de glicerol (25%) utilizado por diversos investigadores y en contra parte, el material que posee la cantidad de glicerol (36.25%) que presentó menos estructuras granulares. Por otra parte, fue posible obtener satisfactoriamente películas a partir de *Pellets* de almidón termoplástico de *Pich* por el método de moldeo por compresión (Figura 18).

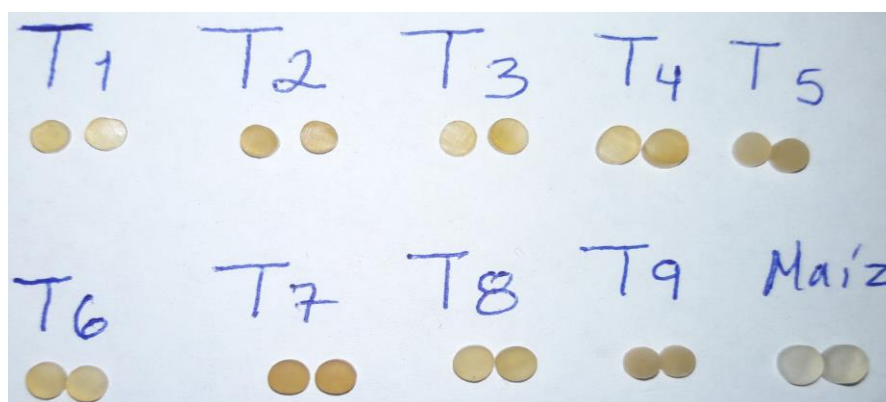


Figura 17. *Pellets* de almidón termoplástico de *Pich* de los diferentes tratamientos estudiados.

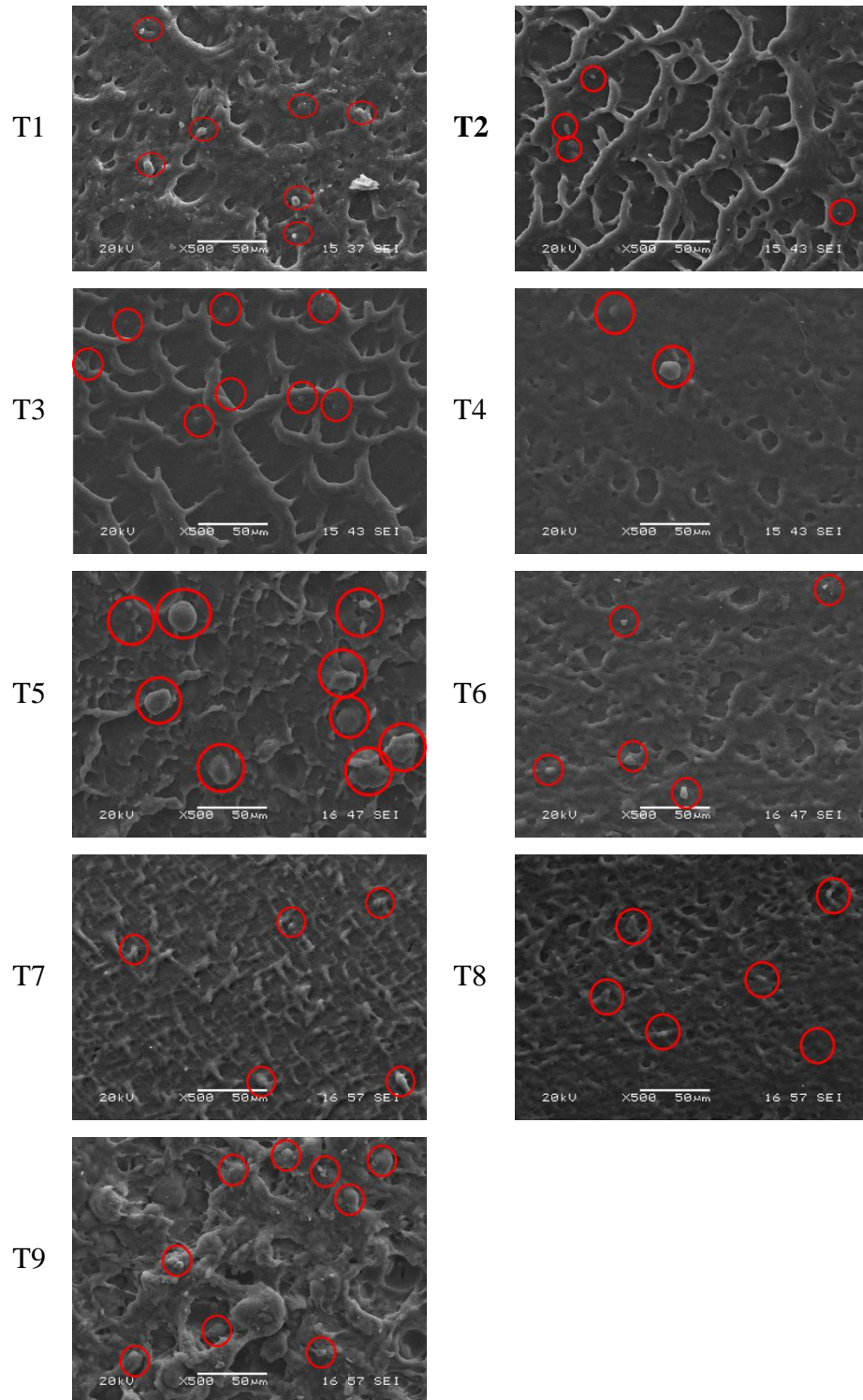


Figura 18. Imágenes SEM de la superficie de los *Pellets* de *TPS-Pich* de los diferentes tratamientos.



Figura 19. a) *Pellets* obtenido por extrusión y b) película obtenido por moldeo por compresión de almidón termoplástico de *Pich* (T4).

### 6.3 Propiedades físico- químicas de las películas

#### 6.3.1 Espesor de las películas

Las características fisicoquímicas de un material polimérico incluyen la determinación de su espesor, ya que condiciona sus propiedades mecánicas y de barrera (López, 2011). El espesor de las películas resultó afectado por la cantidad de glicerol incorporado y por el almacenamiento a diferentes humedades relativas (HR). El espesor de las películas se vio afectado por la composición de la formulación.

En la Tabla 9 se puede observar el espesor de las películas T4 y T7 después de desmoldar y almacenarlas por 12 h en un desecador con gel de sílice. También, se observa el aumento de espesor de las mismas películas después de 20 días de almacenamiento a humedad relativa de 33 y 50 %. La diferencia más notoria en el espesor de las películas se observa después de desmoldarlas.

En un principio, las películas (T7) con menor cantidad de glicerol tenían un espesor mayor que las películas con mayor cantidad de glicerol (T4). Después de almacenarlas por más de 20 días a 33% HR, T4 presentó un aumento de espesor de 30.41% y T7 de 22.07% en relación a T4 y T7 a 0% HR, respectivamente. Del mismo modo, a una HR de 50%, T4 presentó un aumento de espesor de 32.68% y T7 de 25.17% respecto a T4 y T7 a 0% HR. Esto puede ser atribuido al carácter hidrófilo del glicerol que permite la absorción de agua y por lo tanto, el

aumento del espesor de la película, comportamiento confirmado con la elaboración de la isoterma de sorción de agua de las películas.

García (2008) reportó un espesor de 1.49 y 1.99 mm en películas obtenidas por extrusión con un dado laminador con apertura de 0.5 mm; 200 y 50 mm ancho, respectivamente. También, López (2011) observó un aumento del 21% en el espesor de sus películas termoplásticas elaboradas por *casting*, cuando se le adicionó glicerol como plastificante. Así mismo, menciona que el incremento del espesor en las películas es independiente al tipo de almidón y que este aumento podría relacionarse con la modificación de la estructura que provoca la adición del plastificante.

Algunos autores mencionan que la variación del espesor en las películas termoplásticas depende principalmente del peso molecular del plastificante adicionado (Yachuan y Han, 2006).

Tabla 9. Espesor de las películas de *TPS-Pich* a diferentes Humedades relativas

HR (%)	T4	T7
0	1.03±0.04 <sup>a</sup>	1.13±0.04 <sup>a</sup>
33**	1.48±0.02 <sup>b</sup>	1.45±0.05 <sup>b</sup>
50**	1.53±0.05 <sup>b</sup>	1.51±0.05 <sup>b</sup>

Valores promedios de 3 mediciones ± desviación estándar.

\*Después de desmoldar y acondicionar a 0% HR

\*\*20 días de almacenamiento.

### 6.3.2 Color y opacidad de las películas

Los parámetros que indican el color de los *Pellets* y las películas de almidón termoplástico de *Pich* en la escala CIELAB se presentan en la Tabla 10. El parámetro de Luminosidad de los *Pellets* extruido de almidón nativo de *Pich* tuvo una diferencia significativa ( $p \leq 0.05$ ) respecto a las películas que fueron obtenidas por el método de moldeo por compresión de los *Pellets*. Así mismo, en la Tabla 10 se puede observar la disminución de los valores del parámetro de luminosidad de los *Pellets* de T4 y T7 obtenidos por extrusión con respecto a las películas obtenidas por moldeo por compresión de los mismos tratamientos. Lo cual nos indica un oscurecimiento de las películas de almidón termoplástico. Sin embargo, la temperatura a la que se elaboraron fue de 162 °C. Contrariamente, la temperatura más alta

de extrusión de los *Pellets* fue de 140 °C y probablemente este aumento de color observado en la luminosidad se deba a que el almidón de *Pich* posee carbohidratos, proteínas (Tabla 5), otros compuestos químicos debido su impureza y que al aplicar temperaturas de cocción permitió que se lleven a cabo reacciones de Maillard.

Habitualmente las reacciones de Maillard se dan en alimentos, entre aminoácidos/proteínas y azúcares reductores cuando son sometidos a temperaturas de calentamiento o durante su almacenamiento prolongado, generando una reacción de oscurecimiento (color café oscuro) a causa de la formación de compuestos llamados melanoidinas (Billaud y Adrian, 2003), los cuales contribuyen al oscurecimiento de las películas (García, 2008).

Los valores de Luminosidad obtenidos en este trabajo son superiores a los reportados por García (2008), quien obtuvo valores de  $L = 30.24$  para películas de almidón nativo de plátano macho, atribuyendo el oscurecimiento de las películas elaboradas por doble extrusión a que el plátano es rico en carbohidratos, proteínas y compuestos fenólicos que pudieran intervenir en reacciones de oscurecimiento. Sin embargo, en la elaboración de películas de plátano macho la temperatura más alta utilizada fue de 110 °C, temperatura con la cual no fue posible fundir por completo el almidón de *Pich* en la extrusión.

En general, entre los *Pellets* de T4 y T7 con excepción de los parámetros  $b^*$  y  $^{\circ}\text{Hue}$  no hubo diferencia significativa. No obstante, entre las películas se observaron diferencias significativas en todos los parámetros. En este sentido, tanto los *Pellets* como las películas se encuentran en el cuadrante rojo-amarillo del espacio tridimensional CIELAB. Sin embargo, las películas presentaron un color más rojo que los *Pellets*, debido a que los valores de  $a^*$  fueron mayores y  $^{\circ}\text{Hue}$  valores menores, además con mayor saturación (cromaticidad).

Por otra parte, la transparencia en las películas plásticas es una propiedad importante a la hora de definir su aplicación; debido a que cuanto más luz sea capaz de atravesar un material, mayor será su grado de transparencia (ASTM D1003). Por ejemplo, en el caso de algunos alimentos, es necesario empacarlos con materiales que no permitan el paso de la luz, porque se pueden deteriorar algunos nutrientes sensibles a la luz, como las vitaminas (Badui, 2006).

Las películas de almidón termoplástico de *Pich* se vieron afectadas por la composición de la formulación; la película con formulación  $T4_{\text{Película}}$  tuvo mayor transparencia que  $T7_{\text{película}}$

(Tabla 10). (López, 2011) reporta valores de transparencia de 3.82 a 4.61  $\text{Abs}_{600\text{nm}}/\text{mm}$  para películas de almidón nativo de maíz y para películas de almidón de maíz acetilado 1.2 a 1.51  $\text{Abs}_{600\text{nm}}/\text{mm}$ , valores superiores a lo reportado para las películas elaboradas en este trabajo. En algunas películas sintéticas se han reportado valores de transparencia, tales como el polietileno de baja densidad (3.05  $\text{Abs}_{600}/\text{mm}$ ), dicloruro de polivinilo (4.58  $\text{Abs}_{600}/\text{mm}$ ) y polipropileno orientado (1.67  $\text{Abs}_{600}/\text{mm}$ ) (Fakhreddin Hosseini y col., 2013; López, 2011; Yan y col., 2012).

Tabla 10. Color y transparencia de las películas

Muestra	L (Luminosidad)	a* (rojo- verde)	b* (amarillo- azul)	°Hue (tono)	Cromaticidad	Transparencia $\text{Abs}_{600\text{nm}}/\text{mm}$ .
T4 <sub>Pellet</sub>	48.04±1.9 <sup>c</sup>	6.83±0.2 <sup>a</sup>	10.18±0.2 <sup>b</sup>	56.11±0.1 <sup>c</sup>	12.12±0.1 <sup>a</sup>	
T7 <sub>Pellet</sub>	46.75±3.3 <sup>c</sup>	6.45±0.5 <sup>a</sup>	7.68±0.8 <sup>a</sup>	49.92±1.1 <sup>b</sup>	10.03±0.9 <sup>a</sup>	
T4 <sub>Película</sub>	39.55±1.3 <sup>b</sup>	18.59±0.8 <sup>c</sup>	26.03±0.8 <sup>d</sup>	54.47±0.3 <sup>c</sup>	31.98±1.1 <sup>c</sup>	1.00±0.04 <sup>b</sup>
T7 <sub>Película</sub>	34.08±0.5 <sup>a</sup>	14.43±0.4 <sup>a</sup>	13.47±0.6 <sup>c</sup>	43.01±0.6 <sup>a</sup>	19.74±0.6 <sup>b</sup>	0.56±0.03 <sup>a</sup>

Valores promedios de 10 mediciones ± desviación estándar

### 6.3.3 Contenido de humedad y solubilidad en agua

El contenido de humedad de las películas resultó afectado por la composición de las mismas; como se ha reportado en la literatura, la adición de glicerol incrementó la humedad en las películas debido al carácter hidrofílico de esta sustancia. En este sentido, la película T4 (con mayor contenido de glicerol) resultó con mayor porcentaje de humedad (Tabla 11), esto es, debido a que el plastificante hidrofílico provee más sitios activos en la matriz de la película por exposición de sus grupos hidroxilos, en los cuales las moléculas de agua podrían absorberse y mantenerse mediante uniones del tipo puente de hidrógeno (López, 2011).

Por otra parte, la solubilidad permite determinar la aplicación de un material. Una película muy soluble podría servir para elaborar una cubierta comestible, recubrimientos para pastillas o alguna aplicación donde se requiera que la protección se disuelva fácilmente. En algunos casos se requiere que las películas sean insolubles en agua para mejorar la integridad del producto y protegerlos de la humedad del ambiente (Charro-Espinosa, 2015; López, 2011).



Los resultados obtenidos de solubilidad en agua se presentan en la Tabla 11; la película con mayor contenido de glicerol (T4), presentó mayor porcentaje de solubilidad con un 38.24 % respecto a T7 con 34.18 %; estos valores se pueden atribuir al carácter hidrofílico del glicerol. La facilidad de interacción de las películas de *TPS* con el agua, concuerda con el efecto que ocasiona la incorporación de glicerol en la composición del material sobre su contenido de humedad. Resultados similares fueron reportados por Tapia-Maruri (2014) para películas de almidón de maíz obtenidos por extrusión, cuya solubilidad fue de 39.80%. Sin embargo, estos valores de solubilidad son superiores a los reportados para *TPS* de plátano elaborados por vertido de placa, con valores alrededor de 12.3% (García, 2008) y 17.5% (Zamudio-Flores y col., 2007).

La diferencia de solubilidad obtenida en las películas elaboradas por extrusión y moldeo, respecto al vertido de placa; posiblemente se deba a que en esta última se utilicen cantidades muy bajas de glicerol (6%) y en extrusión se utilizan cantidades mucho mayores (40%), lo que incrementa considerablemente la solubilidad en medio acuoso, ya que amplía el espacio entre ramificaciones facilitando de esta manera el traspaso de agua. Además, se sugiere que en el proceso de extrusión posiblemente exista una degradación del almidón debido al esfuerzo mecánico y temperaturas usadas, causando de este modo que las películas obtenidas por extrusión y moldeo, presenten mayor solubilidad y permeabilidad al vapor de agua que las obtenidas por vertido en placa (Tapia-Maruri, 2014).

Tabla 11. Contenido de humedad y solubilidad de las películas de almidón termoplástico de *Pich*

Tratamiento	Contenido de humedad (%)	Solubilidad (%)
T4	19.67±1.1	38.24±0.10
T7	14.53±0.5	34.18±1.19

Valores promedios de 3 mediciones ± desviación estándar

#### 6.3.4 Análisis morfológico de la superficie de fractura de las películas

La Figura 20 muestra las imágenes (X500) obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie de fractura de las probetas utilizadas en los ensayos de tensión de las películas T4 y T7 (previamente acondicionadas a 52% HR durante 30 días). Así mismo, se muestra la imagen SEM (X500) de los gránulos de almidón de *Pich*.

La imagen de la Figura 20 (a) muestra la morfología del gránulo de almidón sin plastificar, mientras que en la Figura 20 (b y c) se observaron las imágenes del almidón plastificado, todas observadas a la misma magnificación, lo cual confirma la ausencia de gránulos tras la plastificación. En ambas Figuras (20 b y 20 c), se puede apreciar una superficie con rugosidad que posiblemente se formaron como consecuencia de la fuerza aplicada en los ensayos de tensión. Sin embargo, en ambas imágenes no se observa la presencia de gránulos completos de almidón, indicando que las condiciones de procesamiento (velocidad de tornillo y perfil de temperaturas) evaluadas en este trabajo, permiten la desestructuración de los gránulos de almidón de *Pich*.

El presente trabajo reporta las micrografías de las películas que muestra una matriz homogénea típica de una superficie con regiones plastificadas; las regiones lisas que se observan están relacionadas

Acorde a Acosta y col. (2006) informaron que el contenido de glicerol en *TPS* de maíz es la responsable de las zonas lisas; altos niveles de glicerina en los *TPS* generan mayores números de zonas lisas, debido a que permite una mayor penetración de plastificante en el interior de los gránulos de almidón; situación que explica porque el T4 muestra más zonas lisa que T7. Dichas regiones lisas se han relacionado con el tamaño, la forma del gránulo de almidón y la concentración de la glicerina en las mezclas. Mina-Hernández y col. (2011) reportaron resultados similares en películas de almidón de yuca y señalan que la cantidad de plastificante utilizado y la fuerza de cizallamiento aplicado condujeron a la rotura de la estructura granular del almidón en el proceso de extrusión; sin embargo, todavía observaron gránulos sin fragmentar en la superficie de fractura de los ensayos de tensión. En contraste, Mendes y col. (2016) demostraron mediante imágenes SEM, que las condiciones de extrusión que utilizaron para procesar películas de *TPS* desestructurizaba completamente los gránulos de almidón de maíz.

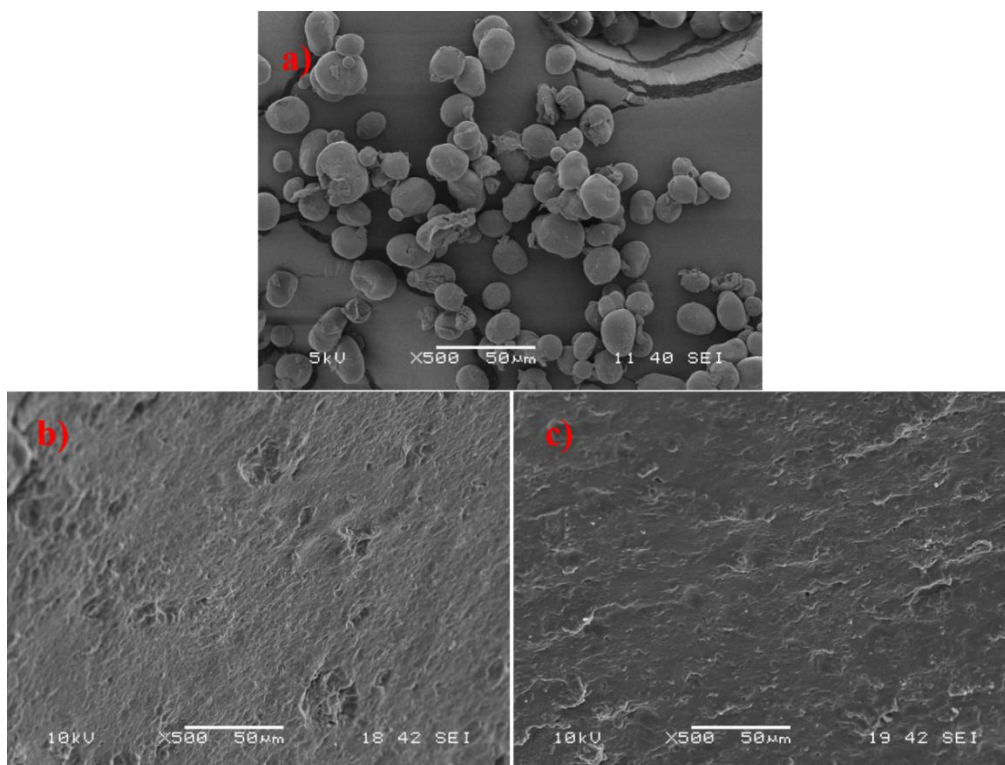


Figura 20. Imágenes SEM de a) gránulos de almidón de *Pich*, superficie de fractura de b) *TPS-T4* y c) *TPS-T7*.

### 6.3.5 Propiedades térmicas de las películas

#### 6.3.5.1 Estabilidad térmica por análisis termo-gravimétrico (TGA)

El análisis termo-gravimétrico es un método adecuado para investigar la estabilidad térmica de diferentes compuestos orgánicos especialmente polímeros de carbohidratos (López y col., 2014). Se requiere del conocimiento de la degradación y el modo de descomposición bajo la influencia del calor para investigar la optimización del procesamiento del *TPS*. Las curvas termo-gravimétricas (TGA) con su correspondiente derivada (DTG) para el proceso de degradación de T4 y T7 a 10 °C/min se muestran en la Figura 21. Las curvas TGA y DTG muestran tres zonas en el proceso de degradación de *TPS*, lo que indica que están ocurriendo tres eventos de pérdida de masa en el material. Ríos-Soberanis y col. (2016) reportaron la aparición de dos eventos característicos de pérdida de masa en películas de almidón termoplástico de Ramón (*Brosimum alicastrum* Swartz); mencionan que las películas de *TPS*

presentan dos o tres transiciones durante su degradación térmica, dependiendo del tipo de almidón utilizado, la cantidad y tipo de plastificante, etc.

Por otra parte, en las gráficas antes mencionadas, se puede observar que conforme aumenta la temperatura, las sustancias se fueron volatilizand. Se registró una pérdida de masa entre 50 y 110 °C de 5.77% para T4 y 3.98% para T7, atribuida a la evaporación del agua residual (Morgado y Frollini, 2011). Esta pérdida de masa es característica de todos los materiales hidrófilos, los cuales demuestran alguna pérdida de masa al aproximarse a 100 °C, asociada con el agua fisisorbida en el material (Prime y col., 2009). En el rango 110 y 200 °C, se tiene una pérdida de masa para T4 de 15.47% y para T7 de 11.93%; en este rango se asocia la pérdida de agua fuertemente unida a las estructuras cristalinas y en los minerales presentes en el almidón con el que fue elaborado el material (Tabla 5) (Kaewtatip y Thongmee, 2012; Prime y col., 2009). Algunos autores sugieren que a los 150 °C inicia la degradación térmica del glicerol. Sin embargo, se evapora completamente cerca de los 300 °C y su velocidad máxima de degradación es a los 209 °C (Mano y col., 2003; Mina-Hernández y col., 2011; Vega y col., 1996; Yunos y Rahman, 2011).

La fase comprendida entre 200 y 450 °C, se puede describir como la etapa abrupta de pérdida de masa, se relaciona con el proceso de descomposición térmica principal del material. En la película T4, la temperatura de inicio de descomposición es de 271.57 °C, la temperatura a la que se produce la velocidad máxima de descomposición es a 322.33 °C y la temperatura final de descomposición es de 353.59 °C. Así mismo, en la película T7; la temperatura de inicio y final de descomposición se observa a 257.74 y 353.59 °C, respectivamente; la velocidad máxima de pérdida de masa se registró a 323.72 °C. La temperatura donde se registró la máxima pérdida de masa en ambas películas estudiadas, resultaron ligeramente inferiores a los reportados para almidón de maíz y ramón (340 y 327 °C, respectivamente) (Ríos-Soberanis y col., 2016). Lo anterior indica la estabilidad térmica en el *TPS* de *Pich* en función de la composición almidón-glicerol; analizando los principales picos de descomposición y las curvas de pérdida de masa, no se aprecia una diferencia significativa entre los tratamientos. En consecuencia, comparando con otros trabajos, se sugiere que la estabilidad térmica del *TPS* depende principalmente del tipo de almidón y tipo de plastificante utilizado en su elaboración (Bootklad y Kaewtatip, 2015; Ríos-Soberanis y col., 2016; Yunos y

Rahman, 2011). La ligera variación que se observa en los picos de pérdida de masa en las películas, se atribuye a la diferencia de cristalinidad en el *TPS*, porque en las regiones cristalinas del polímero, los enlaces intermoleculares de hidrógeno entre las cadenas son más fuertes que en las regiones no cristalinas. Por lo tanto, requieren más energía para romperse antes de que el proceso de descomposición pueda continuar (Morgado y Frollini, 2011).

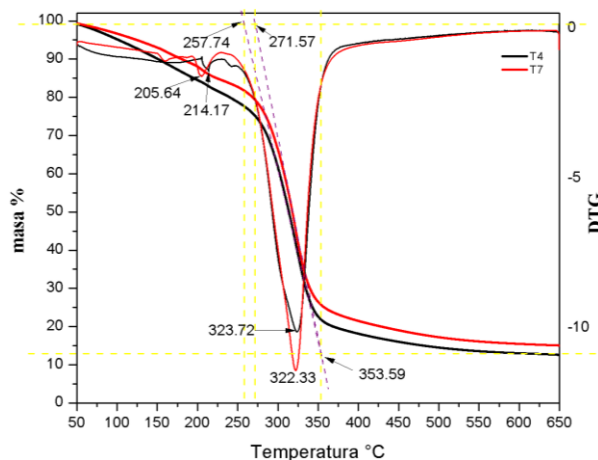


Figura 21. Curvas TGA y DTG de las películas de almidón termoplástico.

La posición y forma de una curva TG se determina por la cinética de un proceso que provoca un cambio en la masa de la muestra. Por lo tanto, el análisis de los datos TGA puede proporcionar importantes conocimientos sobre la cinética de los procesos asociados con el cambio de masa (Prime y col., 2009).

La cantidad de energía mínima que se requiere para iniciar una reacción química, se denomina como Energía de activación ( $E_a$ ). Es interesante determinar la energía de activación del proceso de degradación térmica del material, debido a que cuanto más baja fuese, mayor será la velocidad de degradación térmica del mismo. En este sentido, con el fin de identificar parámetros cinéticos relevantes, particularmente la energía de activación, se pueden aplicar varios métodos (Morgado y Frollini, 2011).

El aspecto cinético de la degradación térmica del material polimérico se puede calcular utilizando el modelo propuesto por Broido (Broido, 1969). Aquí, la suposición es que la degradación es un proceso de primer orden o una superposición del proceso de primer orden y el material polimérico seguirá las reacciones del tipo primer orden, es decir ( $n = 1$ ) (Saiah y col., 2012). Este supuesto conduce a la ecuación siguiente:

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1-\alpha} \right) \right] = \frac{-E_a}{RT} + \ln \left[ \left( \frac{R}{E_a} \right) \left( \frac{Z}{u} \right) T_m^2 \right] \quad (1)$$

Dónde:  $\alpha$  = grado de reacción del componente de la muestra que se degrada,  $E_a$ = Energía de activación,  $R$ = Constante universal de los gases,  $T$ = Temperatura (K),  $T_m$  = Temperatura de la reacción máxima de descomposición,  $Z$  = Una constante,  $u$  =Velocidad de calentamiento.

De manera similar el grado de reacción se calcula

$$\alpha = \frac{w_t - w_\infty}{w_0 - w_\infty} \quad (2)$$

Donde:  $w_t$ = Masa activa del material en algún tiempo  $t$ ,  $w_0$ = Masa inicial del material,  $w_\infty$ = Masa del material después del tiempo infinito.

Graficando  $\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1-\alpha} \right) \right]$  vs  $\frac{1}{T} \times 10^3$  debería dar como resultado una línea recta, cuya pendiente es igual a  $\frac{-E_a}{R}$  de donde es posible obtener la energía de activación.

En la Figura 22 se reporta un gráfico lineal que explica el modelo de Broido aplicado para calcular la  $E_a$  que corresponde a la región de descomposición principal de las películas T4 y T7 (280-322°C y 280-323 °C, respectivamente) observadas con el valor máximo de las curvas derivada de TG. En la Tabla 12 se observan los valores obtenidos de  $E_a$  para las películas T4 y T7 obtenidos a partir de las gráficas lineales antes mencionadas. Así mismo, los valores mostrados de coeficiente de determinación ( $R^2$ ) confirman el desempeño del modelo de Broido para describir la degradación térmica del almidón termoplástico de *Pich*.

Mina-Hernández y col. (2011) reportan valores de  $E_a$  para películas de *TPS* nativo de 51.31 kJ/mol y para *TPS* acetilado de 65.68 kJ/mol, ambos a partir de almidón de yuca plastificadas con glicerol. Estos valores fueron calculados utilizando el método de Broido en un rango de temperatura similar a los utilizados en este trabajo (290 a 340 °C).

Tabla 12. Valores de energía de activación ( $E_a$ ) y coeficiente de determinación ( $R^2$ ) por el método de Broido para la degradación térmica de las películas *TPS* de *Pich*

Película	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$
T4	66.89	0.9924
T7	73.50	0.9909

También se han reportado valores de  $E_a$  en gránulos de almidón mayores a lo reportado para almidón termoplástico (ejemplo:  $E_a$  de almidón de yuca, 129 kJ/mol). Esto posiblemente se deba a que en caso del almidón termoplástico, las interacciones secundarias entre las cadenas poliméricas son menores, en comparación con el almidón no plastificado, debido a la presencia de glicerol. Por lo tanto, se espera que la energía de activación para el proceso de degradación térmica del *TPS* sea menor que la del almidón en polvo (Mina-Hernández y col., 2011).

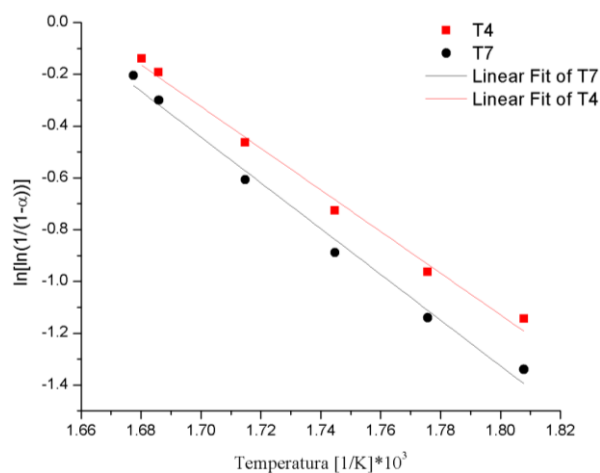


Figura 22. Modelo de Broido aplicado a la degradación térmica de películas *TPS* de *Pich* T4 y T7.

### 6.3.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es un método común para la determinación de las temperaturas de transición (Zhang y col., 2014). Los termogramas DSC se realizaron con el propósito de determinar la temperatura de fusión de las películas de *TPS-Pich*. Ambas películas estudiadas exhibieron una única transición endotérmica, correspondiente al proceso de fusión de la fase cristalina del *TPS* (López y col., 2014).

En la Tabla 13 se observan los parámetros térmicos obtenidos para las películas estudiadas; en la película con menor contenido de glicerol se observó un decremento de  $T_0$  respecto a lo reportado para T4. En lo que concierne al pico de fusión del material, en T4 se registró a los 195 °C y en T7 a los 187 °C. Sin embargo, el valor de la temperatura final de fusión es mayor en T7. El calor de fusión ( $\Delta H$ ) calculado a partir de los picos endotérmicos DSC, resultó mayor para T4 con 190.37 J/g y 168.23 J/g para T7.

Tunjano y col. (2009) estudiaron la propiedades térmicas de almidón termoplástico reforzado con nanoarcillas y obtuvieron valores de punto de fusión de 181.27 °C y una  $\Delta H$  de 133.3 J/g. Así mismo, descartan la posibilidad de que el pico a esta temperatura corresponda a la evaporación del plastificante. Por lo contrario, con el análisis DSC, no fue posible detectar la transición vítrea, ya que esta transición suele ser difícil de observar en *TPS*; así lo mencionan algunos autores, debido a que no es lo suficientemente sensible como para detectar pequeños cambios de flujo de calor (Da-Róz y col., 2011; Zhang y col., 2014).

Por otra parte, a pesar de que el calor de fusión es independiente de las condiciones de procesamiento de las películas, las temperaturas de fusión ( $T_0$ ,  $T_m$  y  $T_f$ ) son muy dependientes de la masa molar del almidón (Da-Róz y col., 2011) y posiblemente del contenido de glicerol; esto se sugiere debido a que se pueden observar variaciones en estos valores como consecuencia de modificar la proporción almidón-glicerol. No obstante; Liu y col. (2001) observaron en películas de *TPS*, que la temperatura máxima de fusión, así como la temperatura de inicio de fusión disminuyen a medida que la concentración de glicerol aumenta de 23% a 33.3% (en el caso de temperatura de fusión, desde 197 °C hasta 136 °C). En este estudio se observó lo contrario, cuando se aumentó la concentración de glicerol de 25% a 36% aumentó la temperatura de fusión de 187.5 °C a 195.13 °C.

Tabla 13. Parámetros térmicos de las películas T4 y T7 por DSC

Tratamiento	$T_0$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
T4	186.67±12.47	195.13±8.99	232.47±10.56	190.37±7.34
T7	174.33±8.01	187.50±7.6	249.10±1.27	168.23±6.74

$T_0$ = Temperatura de inicio,  $T_m$ = Temperatura de fusión,  $T_f$ = Temperatura final,  $\Delta H$ = Delta de entalpía. Valores promedios de 3 mediciones  $\pm$  desviación estándar

### 6.3.6 Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)

El análisis FTIR es una poderosa herramienta que nos permite analizar de forma cualitativa, las interacciones entre las moléculas de almidón y plastificante (Zullo y Iannace, 2009). En la Figura 23 se presentan los espectros de absorción infrarroja del almidón en polvo y de las películas de almidón termoplástico de *Pich* (T4 y T7). Con el proceso de plastificación (con glicerol), se puede observar la presencia de tres nuevos picos en las películas, los cuales no



se observan en el almidón en polvo, estos picos corresponden a la frecuencia 1743 y 1261  $\text{cm}^{-1}$  lo cual sugiere que existen nuevas interacciones y modos de vibración que ocurren después de la plastificación térmica (Zullo y Iannace, 2009). Ríos-Soberanis y col. (2016) reportaron la presencia de estas nuevas bandas de absorción cuando compararon los espectros de absorción de películas de almidón termoplástico de Ramón con los espectros de almidón en polvo de Ramón; la primera señal se lo atribuyeron a compuestos con grupo carbonilo procedentes de una ligera descomposición del glicerol y el segundo para el enlace  $\text{CH}_2\text{-OH}$  del glicerol. Otros investigadores también reportaron la presencia de una pequeña banda a los 1745  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a grupos carbonilo en espectros infrarrojo de películas de almidón de papa obtenidas por extrusión (Bajer y col., 2012).

Por otra parte, la banda correspondiente a los grupos hidroxilo  $\text{-OH}$  del almidón de *Pich* aumenta de 3286 a 3334  $\text{cm}^{-1}$  (amplio, muy intenso) en ambas películas; esto es debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del glicerol y el almidón. La formación de enlaces de hidrógeno altera la constante de fuerza de los grupos involucrados y por lo tanto, la frecuencia de deformación es alterada (Avilés, 2006; Ríos-Soberanis y col., 2016). Así mismo, en la región 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  se observan los grupos metil/metileno correspondiente al estiramiento C-H (intensidad media); para el caso en particular de este trabajo, se observa un corrimiento de bandas del almidón en polvo de 2928 a 2924  $\text{cm}^{-1}$  en las películas. Además, se observó un pico en 1851  $\text{cm}^{-1}$  que no se alcanza a apreciar en el almidón en polvo, al parecer este pico es característico de películas plastificadas con glicerol, si bien está presente en el almidón en polvo, se nota un aumento en la intensidad después de la plastificación (Bajer y col., 2012).

La absorbancia a 1640  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo de flexión  $\text{-OH}$  (baja intensidad) del agua absorbida, esto nos indica que tanto el polímero como la película son higroscópicos (Avilés, 2006; Mendes y col., 2016). En el almidón en polvo se pueden observar las bandas 996  $\text{cm}^{-1}$  y 1016  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es característica de los polisacáridos y es atribuida a las deformaciones de estiramiento de C-O del C-O-C de los anillos anhidro-glucosa (Avilés, 2006; Quiroga y Díaz, 2011; Zullo y Iannace, 2009). De igual modo, estas bandas características de los polisacáridos aparecen en las películas biodegradables estudiadas, pero se observa un corrimiento de banda de 1016 a 1022  $\text{cm}^{-1}$  (Mendes y col., 2016).

Por otra parte; al igual que en este trabajo, algunos autores han observado en el almidón en polvo, que el pico de absorbancia a  $996\text{ cm}^{-1}$  es de mayor intensidad que el  $1016\text{ cm}^{-1}$ . Caso contrario a lo reportado para películas de almidón plastificadas, donde el pico de mayor número de onda en esta región, es el de mayor intensidad. Por consiguiente, señalan que el pico  $996\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con la parte cristalina del almidón; mientras que  $1016$  y  $1022\text{ cm}^{-1}$  con las zonas amorfas (Avilés, 2006; Mina y col., 2009; Ríos-Soberanis y col., 2016). Las bandas de absorbancia típicas en polisacáridos en los números de onda  $930$  y  $880\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de grupos OH y enlace éter, aromático (C-O-C), respectivamente (Quiroga y Díaz, 2011). En general, los espectros FTIR de las películas de almidón termoplástico estudiadas presentaron bandas de grupos funcionales distintivos del almidón y glicerol (agente plastificante). Resultados similares fueron reportados por López y col. (2014), donde se encontraron bandas correspondientes a al estiramiento de C-O (banda a  $920$ ,  $985$ ,  $1026$ ,  $1074$  y  $1148\text{ cm}^{-1}$ ), -OH flexión del agua ( $1648\text{ cm}^{-1}$ ), estiramiento del C-H ( $2929\text{ cm}^{-1}$ ), estiramiento grupos -OH ( $3426\text{ cm}^{-1}$ ) y glicerol ( $1457\text{ cm}^{-1}$ ).

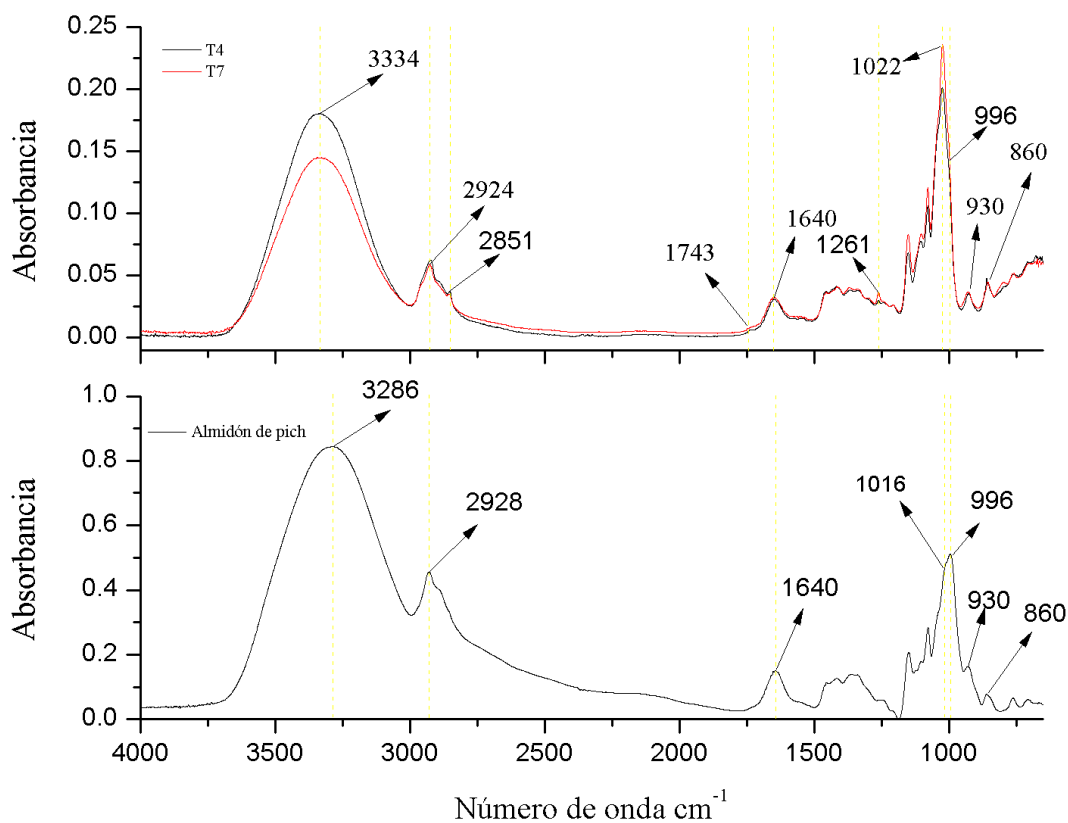


Figura 23. a) Espectros de absorción FT-IR de películas de *TPS-Pich* y b) almidón nativo de *Pich*.

### 6.3.7 Difracción de rayos X

Los almidones nativos están clasificados en patrones de difracción de rayos X del tipo A, B o C, las estructuras A y B consisten en una red cristalina de doble hélice seis veces plegada, la diferencia entre ambas es la densidad de empaquetamiento en la célula. Mientras que, la estructura C es una mezcla intermedia de las estructuras A y B (Shi y col, 2006). Ha sido ampliamente estudiado y se han reportado los patrones cristalinos de diferentes almidones de leguminosas determinados por difracción de rayos X. El almidón proveniente de leguminosas como fuente botánica muestra un patrón característico de difracción de tipo C. En general, el almidón obtenido a partir de leguminosas presentan picos de difracción a  $15^\circ$ ,  $17.2^\circ$  y  $23.2^\circ$  ( $2\theta$ ) (Alanís-López y col., 2011; Sandhu y Lim, 2008). En este sentido, el almidón de *Pich* posee una estructura cristalina del tipo C.

Por otra parte, el almidón termoplástico muestra estructuras cristalinas que difieren de la del almidón nativo (Corradini, Carvalho, y col., 2007). Durante el procesamiento de *TPS*, el plastificante penetra en los gránulos de almidón y altera la estructura cristalográfica inicial. En el proceso de extrusión, debido a la temperatura y a la fuerza de cizallamiento, el material experimenta un proceso de fusión y forma una masa amorfa que ya no presenta difracción (Janssen y Moscicki, 2009).

Existen reportes que indican que inmediatamente después del procesamiento (por ejemplo, extrusión) el almidón no muestra ninguna cristalinidad residual (o valores inferiores a uno por ciento). Sin embargo, algunas horas después de la plastificación se desarrollará un nuevo tipo de cristalinidad. El proceso de termo-plastificación induce tres tipos de cristalinidad, los cuales dependen de la composición del almidón, del plastificante y parámetros de procesamiento (Zullo y Iannace, 2009). Estas estructuras son denominados tipo  $V_A$  (no hidratado), tipo  $V_H$  (hidratado) y tipo  $E_H$ ; la estructura de  $E_H$  no es estable y bajo la influencia de la humedad cambia durante el almacenamiento en el tipo  $V_H$ , aunque la cantidad total de cristalinidad de amilosa permanece igual (Janssen y Moscicki, 2009; Zullo y Iannace, 2009).

En la Figura 24 se presenta la amorficidad alcanzada en las películas de almidón termoplástico de *Pich* tras 90 días de exposición a una humedad relativa de  $50 \pm 2\%$  y  $25^\circ\text{C}$ . A pesar del almacenamiento prolongado, en los difractogramas se observan ligeros vestigios de cristalinidad en ambas películas. En los dos tratamientos estudiados se

observaron picos de cristalinidad y una región amplia de dispersión amorfa, característicos de un polímero semicristalino con bajo grado de cristalinidad; resultados similares fueron reportados por (López y col., 2014). Los picos 13.5 y 20.4 ° ( $2\theta$ ) en los *TPS* de *Pich* corresponden a estructuras tipo V; valores similares fueron reportados por Shi y col. (2007) para *TPS* de maíz plastificado con glicerol. Estas estructuras cristalinas se forman mediante la cristalización de amilosa en hélices simples que implican glicerol o lípidos y en el *TPS* de *Pich* se encontraron del tipo  $V_A$  (anhidro) los cuales se encuentran aproximadamente a 13.2 y 20.6 ° ( $2\theta$ ) (Corradini, de Morais, y col., 2007; López y col., 2014). Así mismo, los picos que se observan a 17.7 y 23.2 ° ( $2\theta$ ) son atribuidos a patrones de difracción de trazas de gránulos de almidón en los cuales no se logró una desestructuración completa; gránulos que no se logran ver a una magnificación de X500 en las imágenes SEM (Alanís-López y col., 2011; Sandhu y Lim, 2008). En especial el pico 17.7 pertenece a cristales de tipo B que pueden haberse formado durante el almacenamiento (Mendes y col., 2016).

Los patrones XRD típicos de *TPS* se caracterizan por picos agudos asociados con el área de porción cristalina y un área amorfa. La fracción amorfa de la muestra se puede estimar por el área entre la curva lisa dibujada después de la joroba de dispersión y la línea de base que une el fondo dentro de los puntos de ángulo bajo y alto. La fracción cristalina puede estimarse por la región superior por encima de la curva lisa (Zhang y col., 2014). Los porcentajes de cristalinidad de las películas se calcularon a partir de las áreas de las regiones cristalinas entre las regiones amorfas como se presenta en la ecuación 2 (Zhang y col., 2014). Los valores de cristalinidad fueron de 8.4 y 7.8 % para T4 y T7, respectivamente. Resultados relativamente bajos si consideramos que para este trabajo la XRD se realizó después de 90 días de almacenamiento.

En contraste, algunos autores mencionan que el aumento del contenido de glicerol dio como resultado una disminución de la cristalinidad de las películas de almidón, lo que se traduce en mayor flexibilidad en las películas (Hu y col., 2009). Sin embargo, en los *TPS* trabajados se observa lo contrario, T4 con mayor contenido de glicerol que T7 presentó mayor porcentaje de cristalinidad, lo cual supone que durante el almacenamiento prolongado la movilidad de las cadenas fue mayor, hecho que se le atribuye a la mayor concentración de glicerol (Da Róz y col., 2006). Pushpadass y Hanna (2009) reportaron que la cristalinidad en

muestras de *TPS* aumentó del 3% (después de 4 horas de extrusión) al 7%, 14% y 17% después de 3, 30 y 120 días de almacenamiento.

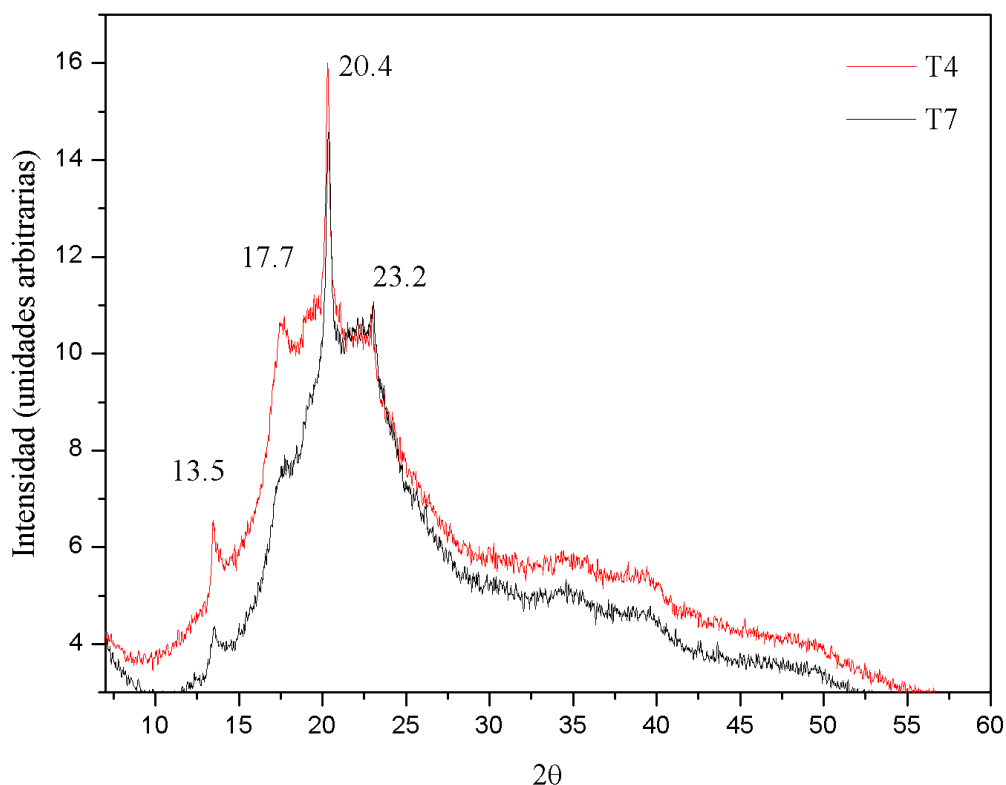


Figura 24. Patrones de difracción de rayos x de películas de almidón termoplástico de *Pich* (T4 y T7).

### 6.3.8 Análisis mecánico dinámico (DMA) del almidón termoplástico de *Pich*

La transición vítrea ( $T_g$ ) del almidón plastificado es difícil de determinar mediante el análisis DSC, debido a que el cambio de la capacidad calorífica es bastante bajo en la transición vítrea. Por lo tanto, es conveniente usar el DMA para obtener la  $T_g$ , el cual se observa claramente en un pico amplio de tangente  $\delta$  (Averous y Boquillon, 2004; Muller y col., 2014). Las propiedades mecánicas dinámicas están relacionadas con la estructura y morfología de materiales poliméricos (Tuhin y col., 2012).

En un espectro DMA, el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) está relacionado con la rigidez del material, lo cual es su respuesta elástica y  $\tan \delta$  se encuentra relacionado con el movimiento molecular (López y col., 2014). En la Figura 25 se muestran las variaciones de  $\tan \delta$  y el módulo de almacenamiento  $E'$  de las películas de *TPS-Pich* con respecto a la temperatura.

Para las dos formulaciones (T4 y T7) se muestran dos transiciones térmicas (relajaciones  $\alpha$  y  $\beta$ ) caracterizadas por un máximo de  $\tan \delta$  asociado con la caída del módulo de almacenamiento  $E'$ , las transiciones se produjeron a temperaturas bajas y altas (Lourdin y col., 1997; Zhang y col., 2013).

Las curvas  $\tan \delta$  describe un sistema parcialmente miscible con dos relajaciones principales mostrados a  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  para ambas muestras. La relajación principal (también llamada transición  $\alpha$ ) es la atribuida a la transición vítrea de la fase rica en almidón, mientras que la relajación secundaria (transición  $\beta$ ) está relacionada con la transición vítrea de la fase rica en glicerol. En este sentido, la transición superior (fase rica en almidón) es considerada la transición vítrea del material (Zhang y col., 2013).

En el espectro DMA se muestra dos transiciones térmicas (debido a la presencia de dos fases separadas) en las películas de *TPS* de *Pich*, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura por diversos autores para películas de almidón plastificado, los cuales indican que estas fases se deben a la miscibilidad parcial del almidón y el glicerol (Averous y Boquillon, 2004; Lourdin y col., 1997; Muller y col., 2014; Ríos-Soberanis y col., 2016).

En la Figura 25 se observa el comportamiento del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) de las películas estudiadas, valores que indican que T4 es ligeramente más elástico que T7, este resultado era de esperarse puesto que T4 tiene mayor cantidad de glicerol y el plastificante que en cierta medida imparte elasticidad a las películas elaboradas a partir de almidón. En este sentido, la muestra T7 es más rígido que T4, resultado que se podría explicar por la menor movilidad de las cadenas de almidón debido a la menor interacción con la glicerina.

En general, se observa que en ambas películas, el módulo de almacenamiento disminuye a medida que aumenta la temperatura, esto es debido a que el *TPS* comienza a fundirse. Zhang y col. (2013) reportaron un comportamiento similar en los gráficos de  $E'$  de películas de almidón termoplástico de maíz.

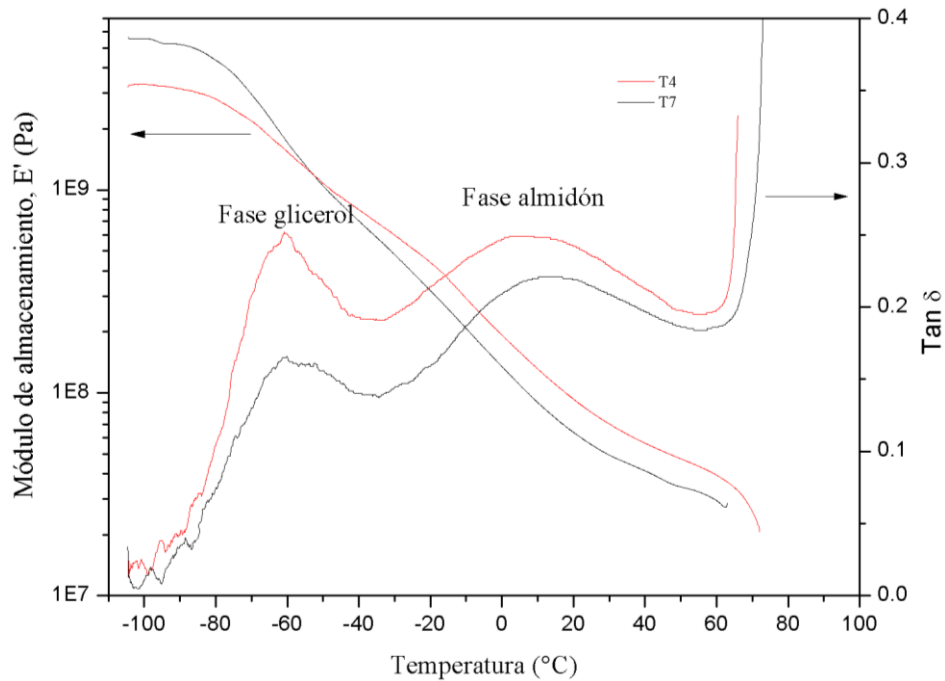


Figura 25. Módulo de almacenamiento  $E'$  y  $\text{Tan } \delta$  de almidón termoplástico de *Pich* T4 y T7.

#### 6.4 Propiedades mecánicas (ensayo de tensión)

En la Tabla 14 se reportan los valores obtenidos para tensión a la fractura (TF), porcentaje de elongación (E%) y módulo de elasticidad (ME) para las películas de almidón termoplástico de *Pich* T4 y T7 acondicionadas durante 30 días a  $50 \pm 2$  %HR. La TF es el esfuerzo de tensión máximo que una muestra de *TPS* puede soportar antes de que se rompa, el valor E% es la flexibilidad y ME la rigidez del material (Zhang y col., 2014).

El material evaluado con mayor cantidad de glicerol (T4) presentó una menor tensión a la fractura, un mayor porcentaje de elongación y un menor módulo de elasticidad respecto a la película con menor cantidad de glicerol. Estos resultados concuerdan con los reportes que indican que la adición de plastificante disminuye la TF y ME, y aumenta el E%, a diferentes grados (Hu y col., 2009; Zhang y col., 2014). El comportamiento descrito de las propiedades mecánicas respecto a la cantidad de glicerol utilizado se puede observar claramente en la Figura 26. Estos resultados concuerdan con las gráficas obtenidas mediante DMA, donde se observa que T7 es más rígido que T4.

El papel que juega el glicerol en las propiedades mecánicas del almidón termoplástico lo describen algunos autores. En este sentido, se sugiere que durante el proceso de la extrusión, la estructura granular y cristalina del almidón se destruye en su mayor parte por la acción de altas temperaturas y fuerza de cizallamiento, convirtiéndose en un material amorfo (*TPS*), favoreciendo la penetración del plastificante en la matriz (Zhang y col., 2014).

Las moléculas de glicerol permeadas podrían disminuir adicionalmente las interacciones (intra e intermoleculares) entre las moléculas de almidón, debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las moléculas de almidón y las pequeñas moléculas de glicerol. De este modo, se ve favorecido el movimiento y reordenamiento de las cadenas de almidón, lo que provoca el aumento de la flexibilidad de las películas de almidón termoplástico, comportamiento que se observa en las gráficas DMA (Figura 25). Por lo tanto, el valor de %E de las películas de almidón aumenta, mientras que la resistencia a la tensión disminuye cuando se le agrega más cantidad de glicerol (Hu y col., 2009).

Tabla 14. Propiedades mecánicas de películas de almidón termoplástico de *Pich* obtenidas por moldeo por compresión

Formulación	Tensión a la fractura (Mpa)	Elongación (%)	Módulo de elasticidad (Mpa)
T4	1.74 ± 0.29	23.51 ± 5.11	17.66 ± 0.24
T7	2.21 ± 0.61	7.59 ± 2.02	56.51 ± 9.66

valores promedios de 5 mediciones ± desviación estándar

En una revisión amplia realizada por Zhang y col. (2014), se reportan las propiedades mecánicas de varias películas de almidón termoplástico plastificadas con glicerol a diferentes formulaciones, los valores reportados de TF van desde 1.4 hasta 11 MPa, E% de 3 hasta 111 % y ME de 3 hasta 533 Mpa. En general, el *TPS* hecho de almidón nativo tiene propiedades mecánicas limitadas, los materiales son muy frágiles y se rompen fácilmente. Esta variación en las propiedades mecánicas de las películas *TPS* depende entre otras cosas, de la fuente botánica del almidón, relación amilosa/amilopectina, plastificante, contenido de agua y condiciones de almacenamiento (Cabrera-Sierra, 2015)

Los propiedades mecánicas de los materiales estudiados en este trabajo están por debajo de los reportados para el polietileno de baja densidad (PEBD) utilizados comúnmente en



películas plásticas (TF=12 Mpa, E%= 600, ME= 400 Mpa) (Mendoza-Quiroga y Velilla-Díaz, 2011).

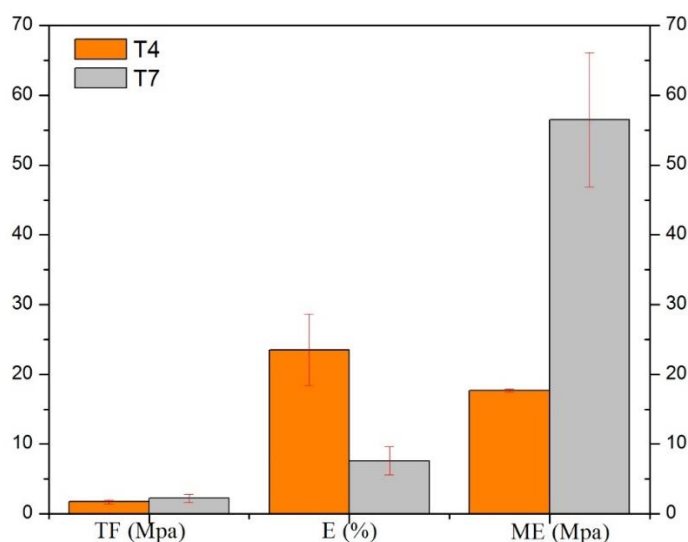


Figura 26. Propiedades mecánicas de *TPS* de *Pich* (T4 y T7).

## 6.5 Propiedades de barrera

### 6.5.1 Permeabilidad al vapor de agua (PVA)

La PVA obtenida en este trabajo para una película de almidón termoplástico de *Pich* elaborada con 36.25 % de glicerol (% p) fue de  $4.95 \times 10^{-10} \text{ g Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Desde el punto de vista comparativo (Tabla 15), el valor de PVA reportado en este trabajo es mayor a lo reportado para *TPS* de plátano y menor a lo reportado para *TPS* de Maíz y *TPS* de almidón oxidado de plátano (Alanís-López y col., 2011; García, 2008; López y col., 2014).

Tabla 15 Permeabilidad al vapor de agua de *TPS* de *Pich*

Muestra	Método	PVA ( $\text{g Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$ )
<i>TPS Pich</i>	Extrusión/Termo-compresión	$4.95 \times 10^{-10}$
<i>TPS</i> Platano <sup>1</sup>	Extrusión	$0.15 \times 10^{-10}$
<i>TPS</i> Maíz <sup>2</sup>	Mezclado de alta velocidad/Termo-compresión	$13.3 \times 10^{-10}$
<i>TPS</i> oxidado de Plátano <sup>3</sup>	Extrusión	$7.7 \times 10^{-10}$
<i>TPS</i> Platano <sup>4</sup>	<i>Casting</i>	$3.88 \times 10^{-10}$

1. López y col., 2014; 2. Alanís-López y col., 2011; 3. García, 2008; 4. Zamudio-Flores, 2005

Así mismo, el valor obtenido de PVA en este trabajo es muy superior a lo reportado para películas de polietileno de baja densidad ( $0.02 \times 10^{-10} \text{ g Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ) y celofán ( $0.7 \times 10^{-10} \text{ g Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ) (Terrazas y col., 2010). El alto valor de PVA en películas de almidón termoplástico se puede atribuir a los sitios hidrófilos de los polímeros que conforman al almidón, que con el glicerol pueden producir un alto nivel de enlaces de hidrógeno y mayor espaciamiento entre macromoléculas; por esta razón aumenta la PVA (Rodríguez-Marin y col., 2013). Este resultado sugiere que el *TPS* de *Pich* puede ser una opción para trabajar películas compuestas con otro polímero para mejorar la PVA; se ha reportado que las mezclas entre *TPS* y biopolímeros comerciales mejora la PVA, demostrando que se acerca a valores de PVA característicos de los polímeros convencionales (Joaqui y Villada, 2013).

Por otra parte, algunos autores mencionan que aún después de 90 días de almacenamiento no se presentan cambios significativos en PVA de *TPS*, por lo que sugieren que esto se debe a la plastificación que el glicerol ejerce en las películas, ya que se reporta que entre menor sea el contenido de glicerol, es más rápida la disminución de la PVA (Mali y col., 2006). Sin embargo, reducir el glicerol afectaría a las propiedades mecánicas del material. Actualmente no existen reportes de la permeabilidad al vapor de agua de películas de almidón de *Pich* elaboradas por *casting*, pero algunos autores sugieren que el proceso de extrusión disminuye la PVA en películas (Joaqui y Villada, 2013).

#### 6.5.2 Isotermas de adsorción de agua

La funcionalidad de los materiales bioplásticos está estrictamente relacionado con su comportamiento y estabilidad durante el almacenamiento a diferentes temperaturas y humedades relativas (Navia, 2013). Las isotermas son útiles por dar información sobre el comportamiento (físico, químico y biológico) del material ante los procesos de sorción a diferentes temperaturas y humedades relativas durante el almacenamiento; adicionalmente, brindan información sobre propiedades termodinámicas del sistema material-vapor de agua como el calor isostérico de sorción, que permite obtener un acercamiento sobre la estabilidad fisicoquímica del material (McMinn y Magee, 2003). El agua actúa como un buen plastificante en la mayoría de las películas hidrófilas y la adsorción de agua de películas hidrófilas depende de la humedad relativa ambiental (Ark Kibar y Us, 2013). Los datos de isotermas de adsorción (20, 30 y 40 °C) de una película de almidón termoplástico de *Pich*

elaborado con 36.25 % de glicerol (%p) se muestran en la Figura 27. En general, las isotermas de adsorción de humedad de las películas expuestas a las diferentes temperaturas muestran curvaturas de forma sigmoïdal. García (2008), también obtuvo isotermas del tipo II (forma sigmoïdea) en películas de almidón nativo y oxidado de plátano, este isoterma corresponde a uno de los cinco tipos establecidos por Van der Waals, las cuales han sido reportadas en películas elaboradas a base de almidón.

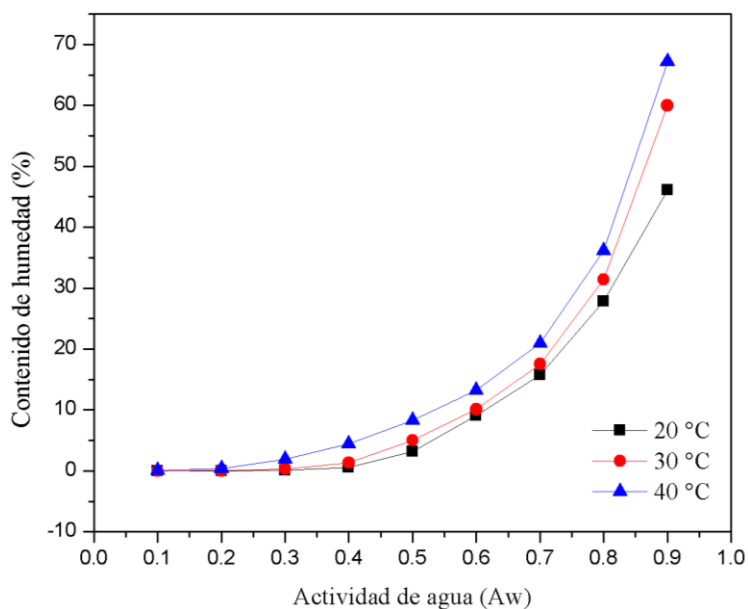


Figura 27. Isotermas de adsorción de humedad a 20, 30 y 40 °C de una película de *TPS* de *Pich*.

En la película estudiada, el contenido de humedad en equilibrio (g/100g de sólido seco) ha aumentado gradualmente en el rango aproximado de Aw de 0.5 hasta 0.8; luego se observa un incremento muy pronunciado de adsorción de humedad entre 0.8-0.9 aw, tendencia observada en todos los casos de este estudio y se podría atribuir al tipo de estructura del material, composición y tratamientos como el calentamiento, secado entre otros (Navia, 2013). En este sentido, la técnica de termo-compresión utilizada para obtener el *TPS*, implica altas temperaturas y presiones, generando consecuentemente variaciones estructurales en el material asociadas al incremento de los sitios disponibles para la adsorción de vapor de agua (Navia, 2013). La tendencia de la gráfica no es lineal y se ha observado en otros estudios con películas hidrofílicas; algunos autores sugieren que es un comportamiento típico de películas hidrófilas (Arik Kibar y Us, 2013). Por otra parte, está claro que la adsorción de humedad en

la película de almidón termoplástico de *Pich* está directamente relacionado con la temperatura y la humedad relativa del ambiente. Sin embargo, a bajos valores de  $A_w$  (0.1-0.3), al menos en un rango de temperaturas de 20 a 30 °C, no se observa la influencia de la temperatura en la adsorción de humedad. Por lo contrario, con valores de  $A_w$  0.3 a 40°C se comienza a notar una ligera ganancia de agua, la cual es superior a las observadas a 20 y 30 °C. En este sentido, a partir de  $A_w$  0.3 hasta 0.9 se observa la influencia de la temperatura sobre la adsorción de humedad.

## 7.- CONCLUSIONES

Acorde a los resultados de la composición química, propiedades funcionales y la morfología del gránulo de almidón de *Pich*, se sugiere su aplicación en la preparación de almidón termoplástico como polímero biodegradable.

El almidón nativo de *Pich* mostró un buen rendimiento, así como las propiedades funcionales y su microestructura son similares a los reportados en literatura científica; por lo tanto, se puede utilizar en aplicaciones industriales, como la elaboración de películas biodegradables, adhesivos, etc.

En el presente trabajo se adaptaron las condiciones de extrusión y de termo-compresión como estrategia para la obtención de *TPS-Pich* no corrugado, libre de burbuja y con una superficie lisa que reveló la desestructuración de los gránulos de almidón reportado por las imágenes SEM.

En los análisis micrográficos, a una magnificación de X500, no se observaron gránulos de almidón completos en T4 y T7. Sin embargo, los resultados de difracción de rayos X indican que existen remanentes de gránulos, característicos de un polímero semicristalino.

A los 30 días de almacenamiento se observó que las propiedades mecánicas de las películas de *TPS-Pich* son comparables a las propiedades mecánicas de *TPS* de otros almidones evaluados con menos días de almacenamiento. El glicerol influyó directamente en las propiedades mecánicas del material, en la película con mayor cantidad de glicerol aumentó la flexibilidad, sin embargo disminuyó la tensión a la fractura y el módulo de elasticidad.

Las propiedades mecánicas del *TPS-Pich* son relativamente bajas si se comparan con materiales convencionales como el polietileno de baja densidad, utilizados comúnmente para la elaboración de empaques de alimentos. Por lo tanto, se sugiere elaborar mezclas de *TPS-Pich* con otros polímeros biodegradables como por ejemplo el ácido poliláctico, policaprolactona o mezclas con polímeros no biodegradables como el polietileno.

El contenido de glicerol y la humedad relativa del ambiente influye en el grosor de las películas de *TPS* de *Pich* obtenidas por moldeo por compresión; además, la transparencia

obtenida en las películas sugiere su uso para empacar productos en cuya composición están presentes moléculas sensibles a la luz.

La solubilidad en agua obtenida para las películas de *Pich* es similar a lo reportado para películas de otras fuentes de almidón no convencionales; podrían usarse como recubrimientos en alimentos y/o medicamentos. Así mismo, se puede disminuir la solubilidad del *TPS-Pich*, realizando modificaciones químicas al almidón nativo o incorporando ingredientes que permitan ocupar las regiones que proporcionan el carácter hidrofílico al *TPS*.

Los análisis térmicos indican la estabilidad térmica del material termoplástico a altas temperaturas, por lo que se puede procesar a temperaturas por encima de los 200 °C.

Después de 90 días de almacenamiento, el *TPS* presentó valores relativamente bajos de cristalinidad, lo que indica la lenta retrogradación del material.

El análisis FTIR confirma la interacción entre el almidón y el glicerol después de la plastificación térmica. Así como, el DMA confirma la rigidez de T7 observada en los ensayos de tensión.

Los resultados de PVA y las isothermas de sorción de humedad manifiestan la alta afinidad de las películas de *TPS-Pich* por las moléculas de agua.

Para diversificar la aplicación de las películas, se sugiere realizar modificaciones químicas al almidón nativo y/o mezclar con algún otro polímero que permita disminuir la permeabilidad al vapor de agua y mejorar las propiedades mecánicas del material.

Finalmente, se logró obtener *TPS* a partir de almidón de semillas de *Pich*. El *TPS-Pich* posee propiedades comparables con otros *TPS* que actualmente se encuentran en el mercado, por ejemplo *TPS*-maíz. Por lo tanto, el almidón de *Pich* es una alternativa para elaborar plásticos biodegradables. Sin embargo, es necesario continuar trabajando para mejorar sus propiedades

## 8.- BIBLIOGRAFÍA

- Acosta, H. A., Villada, H. S., Torres, G. A. y Ramírez, J. G. (2006). Morfología superficial de almidones termoplásticos agrio de yuca y nativo de papa por microscopía óptica y de fuerza atómica. *Información tecnológica*, 17(3), 63-70.
- Aichholzer, W. y Fritz, H. G. (1998). Rheological characterization of thermoplastic starch materials. *Starch-Stärke*, 50(2-3), 77-83.
- Al-Hassan, A. y Norziah, M. (2012). Starch–gelatin edible films: water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. *Food Hydrocolloids*, 26(1), 108-117.
- Alanís-López, P., Pérez-González, J., Rendón-Villalobos, R., Jiménez-Pérez, A. y Solorza-Feria, J. (2011). Extrusion and characterization of thermoplastic starch sheets from “Macho” banana. *Journal of Food Science*, 76(6), E465-E471.
- Altskär, A., Andersson, R., Boldizar, A., Koch, K., Stading, M., Rigdahl, M. y col. (2008). Some effects of processing on the molecular structure and morphology of thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, 71(4), 591-597.
- Alvis, A., Vélez, C. A., Villada, H. S. y Rada-Mendoza, M. (2008). Análisis físico-químico y morfológico de almidones de ñame, yuca y papa y determinación de la viscosidad de las pastas. *Información tecnológica*, 19(1), 19-28.
- Andrade-Molina, T. P. d. C., Shirai, M. A., Eiras Grossmann, M. V. y Yamashita, F. (2013). Active biodegradable packaging for fresh pasta. *LWT-Food Science and Technology*, 54(1), 25-29.
- Arévalo, J. C. S., Amaya, J. C., Vázquez, H. C., De la Mora, P. G. y Estrada, J. G. (2008). Composición químico-nutricional y de factores antinutricionales en semillas de parota (*Enterolobium cyclocarpum*). *Interciencia*, 33(11), 850-854.
- Arik Kibar, E. A. y Us, F. (2013). Thermal, mechanical and water adsorption properties of corn starch–carboxymethylcellulose/methylcellulose biodegradable films. *Journal of Food Engineering*, 114(1), 123-131. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2012.07.034
- Aristizábal, J. y Sánchez, T. (2007). Extracción de almidón de yuca. *Guía técnica para producción y análisis de almidón de yuca*. Roma, Italia: FAO, 7, 49-57.
- Averous, L. y Boquillon, N. (2004). Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, 56(2), 111-122. doi: 10.1016/j.carbpol.2003.11.015
- Avilés, G. R. (2006). Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Ingeniería y Ciencia/ ing. cienc.*, 2(4), 5-28.
- Badui, S. (2006). Química de los Alimentos. 4ta. Edición. Editorial Pearson.
- Bajer, K. (2013). Susceptibility of plastified starch to biodegradation. *Society of Plastics Engineers*, 1-2. doi: 10.2417/spepro.004804
- Bajer, K., Richert, A., Bajer, D. y Korol, J. (2012). Biodegradation of plastified starch obtained by corotation twin-screw extrusion. *Polymer Engineering & Science*, 52(12), 2537-2542. doi: 10.1002/pen.23212
- Baldwin, P. M. (2001). Starch Granule-Associated Proteins and Polypeptides: A Review. *Starch-Stärke*, 53(10), 475-503.
- Bangyekan, C., Aht-Ong, D. y Srikulkit, K. (2006). Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. *Carbohydrate Polymers*, 63(1), 61-71.
- Banker, G. S. (1966). Film coating theory and practice. *Journal of pharmaceutical sciences*, 55(1), 81-89.

- Bastioli, C. (2001). Global status of the production of biobased packaging materials. *Starch-Stärke*, 53(8), 351-355.
- Beltrán, M. y Marcilla, A. (2012). Tecnología de Polímeros, Procesado y Propiedades. *Publicaciones de la Universidad de Alicante. Estructura y propiedades de los polímeros. Unión de Editoriales españolas*, 17-60.
- BeMiller, J. (1993). Starch-based gums (Vol. 579): Academic Press, San Diego.
- Bergthaller, W., Witt, W. y Goldau, H. P. (1999). Potato starch technology. *Starch-Stärke*, 51(7), 235-242.
- Bertolini, A. (2009). *Starches: characterization, properties, and applications*: CRC Press.
- Billaud, C. y Adrian, J. (2003). Louis-Camille Maillard, 1878–1936. *Food Reviews International*, 19(4), 345-374.
- Bootklad, M. y Kaewtatip, K. (2015). Biodegradability, mechanical, and thermal properties of thermoplastic starch/cuttlebone composites. *Polymer Composites*, 36(8), 1401-1406.
- Broido, A. (1969). A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 7(10), 1761-1773.
- Burrell, M. (2003). Starch: the need for improved quality or quantity—an overview. *Journal of Experimental Botany*, 54(382), 451-456.
- Cabrera-Sierra, M. J. (2015). Obtención y caracterización de un material compuesto biodegradable a partir de mezclas de ácido poli láctico (PLA) y almidón de brosimum alicastrum sw.
- Camacho, P. (1981). Ensayos de adaptabilidad y rendimiento de especies forestales en Costa Rica.
- Castaño, V. D. Q. y Aguirre, J. C. L. (2013). Determinación de las propiedades térmicas y composicionales de la harina y almidón de chachafruto. *Ingenium Revista de la facultad de ingeniería*, 14(28), 16-32.
- CONABIO. (2016). Guanacaste (*Enterolobium cyclocarpum*). Disponible en: <http://www.conabio.gob.mx/>
- Corradini, E., Carvalho, A. J. F. d., Curvelo, A. A. d. S., Agnelli, J. A. M. y Mattoso, L. H. C. (2007). Preparation and characterization of thermoplastic starch/zein blends. *Materials Research*, 10(3), 227-231.
- Corradini, E., de Moraes, L. C., Demarquette, N. R., Agnelli, J. A. M. y Mattoso, L. H. C. (2007). Study of process parameters for starch, gluten, and glycerol mixtures. *Polymers for Advanced Technologies*, 18(10), 861-867. doi: 10.1002/pat.937
- Corzo-Ríos, L., Chel-Guerrero, L. y Betancur-Ancona, D. (2000). Extracción de las fracciones de almidón y proteína del grano de la leguminosa *Mucuna pruriens*. *Tecnología Ciencia y Educación*, 15, 37-41.
- Charro-Espinosa, M. M. (2015). Obtención de plástico biodegradable a partir de almidón de patata.
- Da-Róz, A., Zambon, M., Curvelo, A. y Carvalho, A. (2011). Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: The effect of molar mass on thermal and mechanical properties. *Industrial Crops and Products*, 33(1), 152-157.
- Da Róz, A., Carvalho, A., Gandini, A. y Curvelo, A. (2006). The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, 63(3), 417-424.



- De Graaf, R. A., Karman, A. P. y Janssen, L. P. (2003). Material properties and glass transition temperatures of different thermoplastic starches after extrusion processing. *Starch-Stärke*, 55(2), 80-86.
- Deepika, V., Kumar, K. J. y Anima, P. (2013). Isolation and partial characterization of delayed releasing starches of Colocasia species from Jharkhand, India. *Carbohydrate Polymers*, 96(1), 253-258.
- Demiate, I., Dupuy, N., Huvenne, J., Cereda, M. y Wosiacki, G. (2000). Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 42(2), 149-158.
- Duarte, A. P. (1978). Contribuição ao conhecimento da germinação de algumas essências florestais. *Rodriguésia*, 439-446.
- Estrada-León, R., Moo-Huchin, V., Ríos-Soberanis, C., Betancur-Ancona, D., May-Hernández, L., Carrillo-Sánchez, F. y col. (2016). The effect of isolation method on properties of parota (*Enterolobium cyclocarpum*) starch. *Food Hydrocolloids*, 57, 1-9.
- Fakhreddin Hosseini, S., Rezaei, M., Zandi, M. y Ghavi, F. F. (2013). Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible films. *Food Chem*, 136(3-4), 1490-1495. doi: 10.1016/j.foodchem.2012.09.081
- Fritz, H.-G. y Schroeter, J. (1994). *Study on production of thermoplastics and fibres based mainly on biological materials*: European Commission, Directorate-General XII, Science, Research and Development, Agro-Industrial Research Division.
- García, J. (2008). *Elaboración de Películas de Almidón Oxidado de Plátano (Musa Paradisiaca L) por Extrusión y su Caracterización Parcial*.
- García Pérez, L. R. (2013). Extracción y caracterización fisicoquímica y funcional del almidón de semilla de huauzontle (*Chenopodium berlandieri* Moq.).
- Guízar Miranda, A., Montañez Soto, J. L. y García Ruiz, I. (2008). Parcial caracterización de nuevos almidones obtenidos del tubérculo de camote del cerro (*Dioscorea* spp).
- Holdridge, L. R. y Poveda, A. (1975). Árboles de Costa Rica: volumen I palmas, otras monocotiledóneas arbóreas y árboles con hojas compuestas o lobuladas *Arboles de Costa Rica: volumen I palmas, otras monocotiledoneas arboreas y arboles con hojas compuestas o lobuladas*: Centro Científico Tropical.
- Hongsheng, L., Fengwei, X., Long, Y., Ling, C. y Lin, L. (2009). Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, 34(12), 1348-1368 doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.07.001
- Hoover, R. y Sosulski, F. (1991). Composition, structure, functionality, and chemical modification of legume starches: a review. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, 69(1), 79-92.
- Hu, G., Chen, J. y Gao, J. (2009). Preparation and characteristics of oxidized potato starch films. *Carbohydrate Polymers*, 76(2), 291-298. doi: 10.1016/j.carbpol.2008.10.032
- Huang, C.-C., Chiang, P.-Y., Chen, Y.-Y. y Wang, C.-C. (2007). Chemical compositions and enzyme activity changes occurring in yam (*Dioscorea alata* L.) tubers during growth. *LWT-Food Science and Technology*, 40(9), 1498-1506.
- Janssen, L. y Moscicki, L. (2009). *Thermoplastic starch*: John Wiley & Sons.
- Jayakody, L., Hoover, R., Liu, Q. y Donner, E. (2007). Studies on tuber starches. II. Molecular structure, composition and physicochemical properties of yam (*Dioscorea* sp.) starches grown in Sri Lanka. *Carbohydrate Polymers*, 69(1), 148-163.

- Jiménez-Hernández, J., Meneses-Esparza, F., Rosendo-Escobar, J., Vivar-Vera, M. A., Bello-Pérez, L. A. y García-Suárez, F. J. (2011). Extracción y caracterización del almidón de las semillas de *Enterolobium cyclocarpum* Extraction and characterization of starch from *Enterolobium cyclocarpum* seeds. *CyTA - Journal of Food*, 9(2), 89-95. doi: 10.1080/19476331003743626
- Joaqui, D. y Villada, H. (2013). Optical properties and water vapor permeability in films produced from starch. *Bioteconología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, No. 2, 59- 68.
- Kaewtatip, K. y Thongmee, J. (2012). Studies on the structure and properties of thermoplastic starch/luffa fiber composites. *Materials & Design*, 40, 314-318. doi: 10.1016/j.matdes.2012.03.053
- Kaseem, M., Hamad, K. y Deri, F. (2012). Thermoplastic starch blends: A review of recent works. *Polymer Science Series A*, 54(2), 165-176.
- Lee, S. Y., Eskridge, K. M., Koh, W. Y. y Hanna, M. A. (2009). Evaluation of ingredient effects on extruded starch-based foams using a supersaturated split-plot design. *Industrial Crops and Products*, 29(2), 427-436.
- Leyva-Lopez, N. E., Vasco, N., de la Rosa, A. B. y Paredes-Lopez, O. (1995). Amaranth seed proteins: Effect of defatting on extraction yield and on electrophoretic patterns. *Plant Foods for Human Nutrition*, 47(1), 49-53.
- Lindeboom, N., Chang, P. R. y Tyler, R. T. (2004). Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: a review. *Starch-Stärke*, 56(3-4), 89-99.
- Liu, Yi, X. S. y Feng, Y. (2001). Effects of glycerin and glycerol monostearate on performance of thermoplastic starch. *Journal of materials science*, 36(7), 1809-1815.
- López, O. V. (2011). *Desarrollo, caracterización y aplicación de envases biodegradables a partir de almidón*. Facultad de Ciencias Exactas.
- López, O. V., Garcia, M., Villar, M., Gentili, A., Rodriguez, M. y Albertengo, L. (2014). Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. *LWT-Food Science and Technology*, 57(1), 106-115.
- Lourdin, D., Bizot, H. y Colonna, P. (1997). "Anti-plasticization" in starch-glycerol films? *Journal of Applied Polymer Science*, 63(8), 1047-1053.
- Luna, G., Villada, H. y Velasco, R. (2009). Almidón termoplástico de yuca reforzado con fibra de fique: preliminares fiques fiber reinforced thermoplastic starch of cassava: preliminary. *Dyna*, 76(159), 145-151.
- Mali, S., Grossmann, M. V. E., Garcia, M. A., Martino, M. N. y Zaritzky, N. E. (2002). Microstructural characterization of yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, 50(4), 379-386.
- Mali, S., Grossmann, M. V. E., García, M. A., Martino, M. N. y Zaritzky, N. E. (2006). Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*, 75(4), 453-460.
- Manek, R. V., Kunle, O. O., Emeje, M. O., Builders, P., Rao, G. V. R., Lopez, G. P. y col. (2005). Physical, thermal and sorption profile of starch obtained from *Tacca leontopetaloides*. *Starch-Stärke*, 57(2), 55-61.
- Mano, J., Koniarova, D. y Reis, R. (2003). Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14(2), 127-135.

- MATER-BI. (2015). MATER-BI. Disponible en: <http://materbi.com/>
- Matzinos, P., Bikiaris, D., Kokkou, S. y Panayiotou, C. (2001). Processing and characterization of LDPE/starch products. *Journal of Applied Polymer Science*, 79(14), 2548-2557.
- Maywald, E. C., Leach, H. W. y Schoch, T. J. (1968). Expansion and Contraction of Starch Molecules in Solution I. Effects of Temperature, pH, and Alkali. *Starch-Stärke*, 20(6), 189-197.
- McMinn, W. y Magee, T. (2003). Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, 60(2), 157-165.
- Mehyar, G. y Han, J. (2004). Physical and mechanical properties of high-amylose rice and pea starch films as affected by relative humidity and plasticizer. *Journal of Food Science*, 69(9), E449-E454.
- Mendes, J. F., Paschoalin, R. T., Carmona, V. B., Sena Neto, A. R., Marques, A. C., Marconcini, J. M. y col. (2016). Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydr Polym*, 137, 452-458. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.10.093
- Mendoza-Quiroga, R. y Velilla-Díaz, W. (2011). Metodología para la caracterización termomecánica de películas plásticas biodegradables.
- Meneses, J., Catalina, M. C. y Valencia, M. (2007). Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Revista EIA*(8), 57-67.
- Meré, M. J. (2009). *Estudio del procesado de un polímero termoplástico basado en almidón de patata amigable con el medio ambiente*.
- Mina-Hernández, J., Valadez-Gonzalez, A., Herrera-Franco, P., Zuluaga, F. y Delvasto, S. (2011). Physicochemical characterization of natural and acetylated thermoplastic cassava starch. *Dyna*, 78(166), 174-182.
- Mina, J. H., Valadez, A., Herrera-Franco, P. y Toledano, T. (2009). Influencia del tiempo de almacenamiento en las propiedades estructurales de un almidón termoplástico de yuca (TPS). *Ingeniería y competitividad*, 11(2), 95-106.
- Mohammadi Nafchi, A., Moradpour, M., Saeidi, M. y Alias, A. K. (2013). Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. *Starch-Stärke*, 65(1-2), 61-72.
- Montalvo, L. (2007). Plásticos industriales y su procesamiento. *Monografías. Argentina*, 8-42.
- Morales, G. Á., Velásquez, L. M. y Nieto, Y. C. (2003). Ganancia de peso, conversión y eficiencia alimentaria en ovinos alimentados con fruto (semilla con vaina) de parota.
- Morgado, D. L. y Frollini, E. (2011). Thermal decomposition of mercerized linter cellulose and its acetates obtained from a homogeneous reaction. *Polímeros*, 21(2), 111-117.
- Morrison, W. (1995). Starch lipids and how they relate to starch granule structure and functionality. *Cereal Foods World*, 40(6), 437-446.
- Muller, P., Renner, K., Moczo, J., Fekete, E. y Pukanszky, B. (2014). Thermoplastic starch/wood composites: interfacial interactions and functional properties. *Carbohydr Polym*, 102, 821-829. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.10.083
- Navia, D. P. (2013). Determinación de isothermas de adsorción de agua en biocompuestos de harina termoplástica y fique. *INGRESAR A LA REVISTA*, 11(1).
- Olvera-Novoa, M. A., Martínez-Palacios, C. y Real-de Leon, E. (1993). Manual de técnicas para laboratorio de nutrición de peces y crustáceos: México: FAO.

- Peelman, N., Ragaert, P., De Meulenaer, B., Adons, D., Peeters, R., Cardon, L. y col. (2013). Application of bioplastics for food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 32(2), 128-141.
- Pennington, T. D. y Sarukhán, J. (2005). *Árboles tropicales de México: manual para la identificación de las principales especies*: UNAM.
- Pérez-Pacheco, E., Moo-Huchin, V., Estrada-León, R., Ortiz-Fernández, A., May-Hernández, L., Ríos-Soberanis, C. y col. (2014). Isolation and characterization of starch obtained from *Brosimum alicastrum* Swartz Seeds. *Carbohydrate Polymers*, 101, 920-927.
- Pires, C., Ramos, C., Teixeira, G., Batista, I., Mendes, R., Nunes, L. y col. (2011). Characterization of biodegradable films prepared with hake proteins and thyme oil. *Journal of Food Engineering*, 105(3), 422-428.
- Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K. y Riga, A. (2009). Thermogravimetric analysis (TGA). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, 241-317.
- Pushpadass, H. A. y Hanna, M. A. (2009). Age-induced changes in the microstructure and selected properties of extruded starch films plasticized with glycerol and stearic acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(18), 8457-8463.
- Pushpadass, H. A., Kumar, A., Jackson, D. S., Wehling, R. L., Dumais, J. J. y Hanna, M. A. (2009). Macromolecular Changes in Extruded Starch-Films Plasticized with Glycerol, Water and Stearic Acid. *Starch-Stärke*, 61(5), 256-266.
- Pushpadass, H. A., Marx, D. B. y Hanna, M. A. (2008). Effects of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films. *Starch-Stärke*, 60(10), 527-538.
- Quiroga, R. M. y Díaz, W. V. (2011). Metodología para la caracterización termo-mecánica de películas plásticas biodegradables. *Prospectiva*, 9(1), 46-51.
- Rahmat, A. R., Rahman, W. A. W. A., Sin, L. T. y Yussuf, A. (2009). Approaches to improve compatibility of starch filled polymer system: a review. *Materials Science and Engineering: C*, 29(8), 2370-2377.
- Rincón, A. M., Rached, L. B., Aragoza, L. E. y Padilla, F. (2007). Efecto de la acetilación y oxidación sobre algunas propiedades del almidón de semillas de Fruto de pan (*Artocarpus altilis*). *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, 57(3), 287.
- Ríos-Soberanis, C. R., Estrada-León, R. J., Moo-Huchin, V. M., Cabrera-Sierra, M. J., Cervantes-Uc, J. M., Bello-Pérez, L. A. y col. (2016). Utilization of ramon seeds (*Brosimum alicastrum swartz*) as a new source material for thermoplastic starch production. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(47). doi: 10.1002/app.44235
- Rodriguez-Marin, M. L., Bello-Perez, L. A., Yee-Madeira, H., Zhong, Q. y Gonzalez-Soto, R. A. (2013). Nanocomposites of rice and banana flours blend with montmorillonite: partial characterization. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 33(7), 3903-3908. doi: 10.1016/j.msec.2013.05.027
- Rodríguez, P., San Martín, M. y González de la Cruz, G. (2001). Calorimetría diferencial de barrido y rayos-x del almidón obtenido por nixtamalización fraccionada. *Superf. Vacío*, 13, 61-65.
- Romero-Bastida, C. A., Bello-Pérez, L. A., García, M. A., Martino, M. N., Solorza-Feria, J. y Zaritzky, N. E. (2005). Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources of starches. *Carbohydrate Polymers*, 60(2), 235-244.

- Rondán-Sanabria, G. G. y Finardi-Filho, F. (2009). Physical–chemical and functional properties of maca root starch (*Lepidium meyenii* Walpers). *Food Chemistry*, 114(2), 492-498.
- Rzedowski, J. y Huerta, L. (1994). *Vegetación de México*: Limusa, Noriega Editores.
- Saenz, G. (2006). Information about polymer science, fundamentals of polymer processing and other topics.
- Saiah, R., Sreekumar, P. y Gattin, R. (2012). *Properties and biodegradation nature of thermoplastic starch*: INTECH Open Access Publisher.
- Sandhu, K. S. y Lim, S.-T. (2008). Digestibility of legume starches as influenced by their physical and structural properties. *Carbohydrate Polymers*, 71(2), 245-252. doi: 10.1016/j.carbpol.2007.05.036
- Sandoval, A. A., Rodríguez, S. y Fernández, Q. (2005). Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. *Dyna*, 72(146), 45-53.
- Sathe, S. y Salunkhe, D. (1981). Isolation, partial characterization and modification of the great northern bean (*Phaseolus vulgaris* L.) starch. *Journal of Food Science*, 46(2), 617-621.
- Shi, R., Liu, Q., Ding, T., Han, Y., Zhang, L., Chen, D. y col. (2007). Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(1), 574-586. doi: 10.1002/app.25193
- Smits, A., Kruiskamp, P., Van Soest, J. y Vliegthart, J. (2003). The influence of various small plasticisers and malto-oligosaccharides on the retrogradation of (partly) gelatinised starch. *Carbohydrate Polymers*, 51(4), 417-424.
- Steel, C. J., Schmiele, M., Leoro, M. G. V., Ferreira, R. E. y Chang, Y. K. (2012). *Thermoplastic extrusion in food processing*: Citeseer.
- Stevens, E. S. (2002). *Green plastics: an introduction to the new science of biodegradable plastics*: Princeton University Press.
- Tang, H., Watanabe, K. y Mitsunaga, T. (2002). Characterization of storage starches from quinoa, barley and adzuki seeds. *Carbohydrate Polymers*, 49(1), 13-22.
- Tapia-Maruri, D. (2014). *Influencia de partículas hidrofóbicas e hidrofílicas en las propiedades físicas y estructurales de películas de almidón de maíz*. (Tesis de Maestría), Instituto Politécnico Nacional
- Terrazas, J. A., Rodríguez, A. I., Vargas, A., Hernández, J., Romero, C. A., Bello, L. A. y col. (2010). Propiedades mecánicas y de permeabilidad de películas comestibles elaboradas con polisacáridos de cáscara de tuna (*Opuntia albicarpa*) y gelana. *Memorias XII Congreso nacional de ciencia y tecnología de alimentos. Guanajuato (México)*.
- Tharanathan, R. N. (2005). Starch—value addition by modification. *Critical reviews in food science and nutrition*, 45(5), 371-384.
- Thunwall, M., Kuthanova, V., Boldizar, A. y Rigdahl, M. (2008). Film blowing of thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, 71(4), 583-590.
- Tuhin, M. O., Rahman, N., Haque, M., Khan, R. A., Dafader, N., Islam, R. y col. (2012). Modification of mechanical and thermal property of chitosan–starch blend films. *Radiation Physics and Chemistry*, 81(10), 1659-1668.

- Tunjano, V., Salcedo, F., Jiménez, I., Medina, J., Alvarez, O. y Prieto, E. (2009). Estudio de las propiedades térmicas y mecánicas del almidón termoplástico (TPS) reforzado con nanoarcilla. *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, *5*, 1, 29-36.
- Van Soest, J. J., Hulleman, S., De Wit, D. y Vliegthart, J. (1996). Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, *5*(1), 11-22.
- Vázquez-Yanes, C. y Pérez-García, B. (1977). Notas sobre la morfología, la anatomía de la testa y la fisiología de las semillas de *Enterolobium cyclocarpum*. *Turrialba*.
- Vega, D., Villar, M. A., Failla, M. D. y Vallés, E. M. (1996). Thermogravimetric analysis of starch-based biodegradable blends. *Polymer Bulletin*, *37*(2), 229-235.
- Villa, P. P. M., Ligardo, Y. A. M. y Castillo, P. M. M. (2013). Caracterización funcional del almidón de fríjol Zaragoza (*Phaseolus Lunatus* L.) y Cuantificación de su Almidón Resistente. *Revista Tecno Lógicas*(30), 17-32.
- Wang, S. y Copeland, L. (2015). Effect of acid hydrolysis on starch structure and functionality: A review. *Critical reviews in food science and nutrition*, *55*(8), 1081-1097.
- Whistler, R. L. y BeMiller, J. N. (1997). *Carbohydrate chemistry for food scientists*: Eagan press.
- Wolfe, G., SamuelSancho Gomez y Glasstone, S. (1996). *Química general, orgánica y biológica*: McGraw-Hill Interamericana.
- Yachuan, Z. y Han, J. (2006). Mechanical and thermal characteristics of pea starch films plasticized with monosaccharides and polyols. *Journal of Food Science*, *71*(2), E109-E118.
- Yan, Q., Hou, H., Guo, P. y Dong, H. (2012). Effects of extrusion and glycerol content on properties of oxidized and acetylated corn starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, *87*(1), 707-712. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.08.048
- Yunos, M. y Rahman, W. (2011). Effect of glycerol on performance rice straw/starch based polymer. *J. Appl. Sci*, *11*(13), 2456-2459.
- Zamudio-Flores, P. B., Bello-Perez, L. A., Vargas-Torres, A., Hernandez-Urbe, J. P. y Romero-Bastida, C. A. (2007). Partial characterization of films prepared with oxidized banana starch. *Agrociencia*, *41*(8), 837-844.
- Zamudio-Flores, P. B., Vargas-Torres, A., Pérez-González, J., Bosquez-Molina, E. y Bello-Pérez, L. A. (2006). Films prepared with oxidized banana starch: mechanical and barrier properties. *Starch-Stärke*, *58*(6), 274-282.
- Zeeman, S. C., Kossmann, J. y Smith, A. M. (2010). Starch: its metabolism, evolution, and biotechnological modification in plants. *Annual review of plant biology*, *61*, 209-234.
- Zhai, M., Yoshii, F. y Kume, T. (2003). Radiation modification of starch-based plastic sheets. *Carbohydrate Polymers*, *52*(3), 311-317.
- Zhang, Y. R., Rempel, C. y Liu, Q. (2014). Thermoplastic starch processing and characteristics-a review. *Crit Rev Food Sci Nutr*, *54*(10), 1353-1370. doi: 10.1080/10408398.2011.636156
- Zhang, Y. R., Wang, X. L., Zhao, G. M. y Wang, Y. Z. (2013). Influence of oxidized starch on the properties of thermoplastic starch. *Carbohydr Polym*, *96*(1), 358-364. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.03.093
- Zullo, R. y Iannace, S. (2009). The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. *Carbohydrate Polymers*, *77*(2), 376-383. doi: 10.1016/j.carbpol.2009.01.007

