



**Benemérita Universidad Autónoma
de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“ESTUDIO REOLÓGICO DE ALMIDÓN
TERMOPLÁSTICO MODIFICADO MEDIANTE
EXTRUSIÓN REACTIVA”**

TESIS PROFESIONAL

Para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería en Materiales

Presenta:

Eder Daniel Escalona Rojas

Director externo de Tesis:

Dr. Enrique J. Jiménez Regalado

Directores internos de Tesis:

Dra. Valeria Jordana González Coronel

Dr. Jesús Guillermo Soriano Moro

Puebla, Pue. 2021

DEDICATORIA

Primeramente, dedico mi trabajo a Dios, me da fortaleza para continuar incluso cuando más cerca de caer he estado, además de llenarme de paciencia y sabiduría para cumplir mis metas.

De igual manera, dedico esta tesis a mis padres Eladio Escalona y Angelica Rojas, ya que, con su apoyo, esfuerzo, dedicación y palabras de aliento, me enseñaron a nunca bajar los brazos aun cuando todo se complicaba.

A mi hermana Yaris, mis abuelos y tíos, que siempre han estado ahí, pendientes y presentes en los momentos más importantes de mi vida. Son un gran ejemplo de amor, lucha y superación.

Adali, la vida nos cruzó justo a la mitad de este largo camino para mí, sin embargo, desde ese día hasta ahora, has estado junto a mi apoyándome y dándome ánimos en todo momento, y sobre todo dándome un refugio contra el estrés y frustración en la que a veces entraba por que las cosas no salían como quería, pero ahí estabas, siempre estabas y estás ahí, por eso esto también es para ti.

Esta tesis es por ustedes y para ustedes, el resultado de todo el apoyo y enseñanzas de vida que he recibido de su parte, hoy por fin culmino esta etapa de mi vida, la cual yo sé, que habían estado esperado con anhelo.

“La familia proporciona unos valores que quedan para toda tu vida. Una familia unida y llena de amor es un lujo difícil de conseguir” Daryl Hannah.

Eder Daniel Escalona Rojas

AGRADECIMIENTOS

El estar escribiendo los agradecimientos de la tesis hace darme cuenta de que he concluido un intenso trabajo, esto gracias a la colaboración de grandes personas que el camino de la educación me llevo a conocer, todos ellos contribuyeron para lo que ahora soy, tanto en lo personal como en lo académico. Por esta razón quiero darle un verdadero reconocimiento y un agradecimiento enorme a cada una de ellas, lleno de sinceridad, admiración y respeto:

A la Dra. Valeria Jordana González Coronel, directora de esta Tesis, por haberme dado la oportunidad de trabajar a su lado, la oportunidad de conocer nuevos lugares y personas, por su gran apoyo, paciencia y comprensión durante todo este proceso. Gracias por el tiempo dedicado, la confianza y motivación brindada. Al Dr. Jesús Guillermo Soriano Moro por su labor también como director de la presente, guiándome y poniendo sus conocimientos a mi servicio, así como en la redacción de esta Tesis. Siempre estaré agradecido con ustedes por la oportunidad, confianza y apoyo. ¡Gracias totales!

Al Dr. Enrique Javier Jiménez Regalado por haberme aceptado ser director externo y por todo el apoyo brindado para poder realizar y concluir mi tema de tesis. A los Proyectos FOMIX: TLAX-2018-01-01-43129, FORDECYT:296356 y LANIAUTO:299092 a través del CONACYT por dar parte del soporte financiero al presente trabajo.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) así como a las personas que laboran en él y que con paciencia y dedicación me apoyaron en todo momento, en especial agradecer a la Dra. Heidi por aceptarme y adoptarme en su grupo de trabajo, por el tiempo dedicado, el compartir su conocimiento y expertis sobre el tema, así como los consejos y ánimos dados para que este proyecto pusiera llevarse a cabo, Roberto (Bobe) por la disposición, trabajo y paciencia puesta en este trabajo, a Don Pancho y Don Chuy, por esas horas y días atareados en Planta, gracias por el tiempo, disposición y conocimiento ofrecido, gracias por el apoyo moral, las risas y experiencias que se quedaron en mí, sin ustedes todo esto no sería posible. Finalmente, a Lupita, Jesús (SEM), Don Rodrigo, Poncho y Uriel, por permitirme trabajar en sus equipos para poder realizar las caracterizaciones del material, gracias por su apoyo y confianza.

Mi más sincero agradecimiento a los doctores de la oficina del edificio G, los Drs. Carlos, Sergio, Pamela, Marlene, Carlos Covarrubias, Diana y Zaira gracias por la amabilidad y hospitalidad ofrecida durante mi estancia, por recibirme gratamente en su espacio de trabajo, por tomarme en cuenta y tratarme como un más de ustedes, por todo el apoyo, las palabras de ánimo, por hacer muchísimo más grata mi estadía, por eso y más muchísimas gracias, jamás olvidare las convivencias, platicas, comidas y cumpleaños que me tocó vivir con ustedes, grandes doctores pero mejores seres humanos, un gran ejemplo a seguir. A las grandes personas y amigos que conocí, Norberto, Edith, Wendy, Liliana un placer trabajar con ustedes, tardes enteras en planta trabajando, en los laboratorios, pero siempre con una alegría y compañerismo.

A los cuatro poblanos, cinco incluyéndome que fuimos a conquistar tierras saltillenses, gracias a ustedes Cata, Ruth, Coty, Perfecto por todas esas vivencias, por esas tardes que llegábamos cansados, frustrados, extrañando nuestras casas y nuestra gente, pero que al sentarnos en la mesa y platicar sobre nuestros días y ocurrencias hacían que se

me olvidara todo y sentirme como en familia, gracias por la compañía, el apoyo y la amistad ofrecida, experiencias que se quedan ahí para siempre y que se recuerdan con una sonrisa en el rostro.

Agradecerles a mis padres, Eladio Escalona por hacer de mi alguien responsable, por no dejarme solo y guiarme cuando lo he necesitado, este es el primer logro y sé que lo disfrutaras porque te ha costado. Gracias por todo el apoyo, el esfuerzo y privaciones que has tenido para ti con tal de que nosotros tengamos todo y pudiéramos sobresalir, hoy al leer esto te darás cuenta que lo logramos. A ti madre Angelica Rojas espero te sientas orgullosa porque esto es por ti, sin el tiempo que me dedicaste desde pequeño, la dedicación con la que te sentabas hacer tareas y fomentar así el gusto, responsabilidad y empeño a la educación esto no hubiera sido posible, así que no me queda más que agradecerte y decirte que todo esto es tuyo. Padres gracias por su apoyo incondicional y orientación que siempre me han brindado. Para finalizar gracias hermana, por aguantarme y por estar siempre ahí, con peleas y discusiones, pero también con muy buenos ratos de risas, juegos y viajes, sabes que jamás dejaremos de apoyarnos. A toda mi enorme familia, abuelos maternos Juana Rodríguez por las oraciones en las que estoy seguro que más de una fue para mí y para que este momento llegara y se el anhelo con el que lo esperabas, me alegra que estés aquí para verlo, abuelito Leonardo Rojas † que yo sé que desde donde estés, estarías orgulloso de esto, siempre fomentaste en nosotros el estudio así que yo estoy seguro que te hubiera encantado ver esto y obvio a mí el que estuvieras aquí, con nosotros. Abuelos paternos Lucina Martínez y Armando Escalona gracias por siempre estar presentes en mi vida, por quererme como lo hacen y por todo el apoyo que me dan. Tíos y primos gracias por las palabras de apoyo, en especial a José, sabes que estoy súper agradecido por todo lo que haces y das por mí, muchas gracias.

Y finalmente para cerrar con broche de oro a ti Adali, por siempre estar apoyándome, haciéndome compañía, dándome ánimos, por quererme como lo haces, gracias por aguantarme y soportarme hasta en mis peores ratos... Ya ha llovido desde que nuestros caminos se cruzaron, pero aun así me sigo sorprendiendo, porque el tiempo sigue pasando y seguimos avanzando, queriéndonos y creciendo en todos los aspectos. Me enamoré de ti sabiendo lo que eres, sabiendo que nuestro amor no iba a ser fácil, que te iba a extrañar, que iba a ser muy difícil cuando me tocara partir (y paso) y peor esperar para volver a estar juntos, pero comprobamos que por amor todo se puede que si se quiere se logra, y gracias a eso sé que si me voy o tú te vas a seguir tus sueños y metas aquí estaremos, esperándonos y apoyándonos incondicionalmente cada vez que sea necesario, porque en la vida, al igual que el amor, nadie dijo que sería fácil.

Eder Daniel Escalona Rojas

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
Capítulo I: Antecedentes	2
1.1 Almidón	3
1.1.1 COMPOSICIÓN DEL ALMIDÓN.....	4
1.1.2 MORFOLOGÍA DEL ALMIDÓN	7
1.2 CAMBIOS HIDROTÉRMICOS EN EL ALMIDÓN	9
1.2.1 GELATINIZACIÓN.....	9
1.2.2 GELACIÓN	9
1.2.3 RETROGRADACIÓN	10
1.2.4 SINÉRESIS	10
1.2.5 TRANSICIÓN VÍTREA.....	11
1.3 CRISTALINIDAD	12
1.4 MODIFICACIÓN DEL ALMIDÓN	13
1.5 MODIFICACIÓN DEL ALMIDÓN POR ACETILACIÓN	15
1.6 POLÍMEROS BIODEGRADABLES	16
1.6.1 TIPOS DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES DE USO COMERCIAL.....	17
1.7 ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO	17
1.8 Plastificante	18
1.8.1 GLICEROL	19
1.9 EXTRUSIÓN REACTIVA	20
1.10 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	22
1.11 JUSTIFICACIÓN	22
1.12 ESTADO DEL ARTE	23
OBJETIVOS	24
1.12.1 OBJETIVO GENERAL.....	24
1.12.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
1.13 HIPÓTESIS	24
Capítulo II: Metodología	25
2.1 MATERIALES	26
2.2 MÉTODOS	26
2.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDÓN NATIVO	26
2.3 PREPARACION DEL ALMIDÓN DE YUCA	26
2.3.1 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD	27
2.3.2 PREPARACIÓN DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO	28
2.4 ELABORACIÓN DE LÁMINAS	30

2.5 CARACTERIZACIÓN	31
2.5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM, por <i>Scanning Electron Microscope</i>).....	31
2.5.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD, por <i>X-ray diffraction</i>)	31
2.5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR, por <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>).....	31
2.5.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA, por <i>Thermal Gravimetric Analysis</i>)	32
2.5.5 ANÁLISIS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC, por <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)	32
2.5.6 GRADO DE SUSTITUCIÓN	32
2.5.7 ÁNGULO DE CONTACTO	32
2.5.8 ENSAYO DE TENSIÓN-DEFORMACIÓN	33
2.5.9 REOLOGÍA CAPILAR	33
2.5.10 REOLOGÍA ESTACIONARIA	33
Capítulo III: Resultados	35
3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	36
3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	40
3.3 ÁNGULO DE CONTACTO	43
3.4 GRADOS DE SUSTITUCIÓN	45
3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	47
3.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	53
3.7 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	61
3.8 REOLOGÍA	66
3.9 REOLOGÍA CAPILAR	75
3.10 PROPIEDADES MECÁNICAS	82
4 CONCLUSIONES	87
5 BIBLIOGRAFÍA	89
Apéndice 1. Técnicas de Caracterización	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del almidón: amilosa y amilopectina	3
Figura 2. Fuentes botánicas (papa, yuca, trigo, maíz, etc.) proveedoras de almidón.....	4
Figura 3. Estructura de la amilosa.....	6
Figura 4. Estructura molecular de la amilopectina.....	6
Figura 5. Modelo de arreglo de racimo de las cadenas de amilopectina	7
Figura 6. Morfología del granulo de almidón	8
Figura 7. Empaquetamiento de los patrones de difracción tipo A (a) y tipo B (b).	13
Figura 8. Fórmula estructural del almidón acetilado.....	15
Figura 9. Descomposición de un polímero biodegradable.....	16
Figura 10. Proceso de termoplastificación de almidón por extrusión.....	18
Figura 11. Estructura de la molécula de glicerol.....	20
Figura 12. Extrusor doble husillo o tornillo.....	21
Figura 13. Diagrama de proceso de termoplastificación del almidón nativo. ...	28
Figura 14. a) extrusor de doble husillo; b) Almidón procesado en el extrusor.	29
Figura 15. Configuración de los husillos.....	29
Figura 16. a) almidón entrando a la maquina peletizadora; b) obtención de pellets.....	30
Figura 17. Prensas hidráulicas	30
Figura 18. Placas de almidón termoplástico.....	31
Figura 19. Representación del modelo de Ley de potencia	34
Figura 20. Acetilación del almidón.....	36
Figura 21. Espectros FT-IR de almidón nativo y termoplastificado. Composición 30 % agua-35 % glicerol	37
Figura 22. Espectro FT-IR de las muestras con composición 30 % agua-30 % glicerol.....	38
Figura 23. Composición 35 % agua-30% glicerol.....	39
Figura 24. Espectros DRX de almidón nativo y termoplastificado. A) Composición 30 % agua-30 % glicerol B) Composición 30 % agua-35 % glicerol. C) Composición 35 % agua-30 % glicerol.....	43
Figura 25. Micrografías de gránulos de almidón de Yuca. a) 1000x b) 2000x c)3000 x.....	48
Figura 26. Micrografía SEM de láminas de almidón termoplástico a) TS1-35A-30G-0A b) TS6-35A-30G-3A y c) TS7-35A-30G-5A.....	49
Figura 27. Micrografías SEM a) TS2-30A-35G-0A b) TS4-30A-35G-3A c) TS5-30A-35G-5A.	51
Figura 28. Micrografías SEM a) TS3-30A-30G-0A b) TS8-30A-30G-3A c) TS9-30A-30G-5A.	52
Figura 29. a) TGA de las muestras con composición 35 % Agua-30 % Glicerol b) DTG de las muestras con 35 % agua-30 % glicerol.....	56
Figura 30. a) TGA de las muestras con composición 30 % agua-35 % glicerol b) DTG de las muestras con 30 % agua-35 % glicerol.....	59
Figura 31. a) TGA de las muestras con composición 30 % agua-30 % glicerol b) DTG de las muestras con 35 % agua-30 % glicerol.....	61
Figura 32. Variación de (Γ) vs ($\dot{\gamma}$) de almidón de yuca, composición 35 % agua-30 % glicerol.....	67

Figura 33. Esfuerzo de corte vs Velocidad de corte, composición 35 % agua-30 % glicerol.....	68
Figura 34. Variación de (Π) vs ($\dot{\gamma}$) de almidón de yuca, composición 30 % agua-35 % glicerol.....	70
Figura 35. Esfuerzo de corte vs Velocidad de corte, composición 30 % agua-35 % glicerol.....	71
Figura 36. Variación de (Π) vs ($\dot{\gamma}$) de almidón de yuca, composición 30 % agua-35 % glicerol.....	72
Figura 37. Esfuerzo de corte vs Velocidad de corte, composición 30 % agua-35 % glicerol.....	73
Figura 38. Reograma log ($\dot{\gamma}$) vs. log (τ); composición 35 % agua-30 % glicerol.....	75
Figura 39. Reograma log. Viscosidad vs log. Vel. de corte; composición 35 % agua-30 % glicerol.....	77
Figura 40. Reograma log ($\dot{\gamma}$) vs. log (τ); composición 30 % agua-35 % glicerol.....	78
Figura 41. Reograma log. Viscosidad vs log. Vel. de corte; composición 30 % agua-35 % glicerol.....	79
Figura 42. Reograma log ($\dot{\gamma}$) vs. log (τ); composición 30 % agua-30 % glicerol.....	80
Figura 43. Reograma log. Viscosidad vs log. Vel. de corte; composición 30 % agua-30 % glicerol.....	81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Contenido de amilosa y amilopectina en diferentes fuentes botánicas.	5
Tabla 2. Variación en forma y tamaño de gránulos de almidón de diferentes fuentes botánicas. Adaptada de	7
Tabla 3. Tg característicos de diferentes almidones	11
Tabla 4. Métodos de modificación química.....	14
Tabla 5. Porcentaje de agua, ácido acético y glicerol de las diferentes muestras preparadas.	26
Tabla 6. Condiciones de presión y tiempo para la obtención de placas.	31
Tabla 7. Análisis del ángulo de contacto de agua superficial.....	45
Tabla 8. Grados de sustitución de almidón de yuca acetilado por extrusión reactiva.....	46
Tabla 9. Porcentaje de pérdida de peso de almidones termoplásticos con respecto a la temperatura.....	54
Tabla 10. Parámetros térmicos para la composición 35 % agua-30 % glicerol.	62
Tabla 11. Parámetros térmicos para la composición 30 % agua-35 % glicerol.	64
Tabla 12. Parámetros térmicos para la composición 30 % agua-30 % glicerol.	65
Tabla 13. Valores de n y k de las muestras 35 % agua-30 % glicerol.	76
Tabla 14. Valores de n y k de las muestras 30 % agua-35 % glicerol.	78
Tabla 15. Valores de n y k de las muestras 30 % agua-30 % glicerol.	80
Tabla 16. Propiedades mecánicas de las muestras por 35 % agua-30 % glicerol.....	83
Tabla 17. Propiedades mecánicas de las muestras por 30 % agua-35 % glicerol.....	84
Tabla 18. Propiedades mecánicas de las muestras por 30 % agua-30 % glicerol.....	86

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el estudio y desarrollo de los polímeros biodegradables obtenidos de fuentes naturales, ha incrementado exponencialmente debido al impacto ambiental que genera el uso inadecuado de los plásticos derivados del petróleo, así como el manejo inadecuado de los residuos generados por los mismos. Debido a esta situación, se buscan diversas alternativas que permitan reemplazar a los plásticos utilizados comúnmente hasta ahora. Una de estas alternativas son los biopolímeros, este tipo de materiales tienen como ventaja el ser amigable con el ambiente debido a su biodegradabilidad y a que pueden ser extraídos de fuentes renovables.

Los polímeros biodegradables son los principales candidatos, debido a los beneficios que brindan al ambiente, como su fácil degradación, esto en comparación con los polímeros tradicionales tales como el polietileno (PE) o el polipropileno (PP), los cuales permanecen por varios años en el ambiente antes de poder ser degradados (Flores, 2009). El almidón es un polímero biodegradable y una buena alternativa como material termoplástico debido a sus numerosas ventajas, la más importante, es que es uno de los biopolímeros naturales más baratos, abundantes y por ende de fácil obtención, ya que puede ser extraído de diversas fuentes. Sin embargo, presenta algunas limitaciones para su aplicación, debido a su baja resistencia a la humedad, bajas propiedades mecánicas y descomposición térmica. Por esta razón, se busca mejorar dichas deficiencias utilizando métodos físicos, químicos, enzimáticos o por alguna combinación de estas (Cereda, 2002).

En el presente trabajo se propone la obtención de almidón termoplástico a partir de la modificación del almidón de yuca por acetilación, en un proceso por extrusión reactiva, con el propósito de mejorar las propiedades de biodegradabilidad, térmicas y mecánicas del material obtenido, para poder darle diversas aplicaciones y tener una alternativa más que permita disminuir el uso de los plásticos sintéticos.

Para comprobar que el material fue modificado, se utilizaron diversos métodos de caracterización para determinar cambios estructurales (FT-IR, XRD), cambios en las propiedades mecánicas (pruebas de tensión y deformación) y térmicas (DSC, TGA), así como determinar los grados de sustitución del ácido acético en el almidón. También se analizó la morfología de los gránulos y de las placas (SEM) y por último el estudio de las propiedades reológicas.

Capítulo I: Antecedentes

1.1 Almidón

El almidón es un polímero natural a base de glucosa, es un material renovable, biodegradable, de bajo costo, además es el carbohidrato más abundante en la naturaleza, es sintetizado durante la fotosíntesis y almacenado en los amiloplastos de las células vegetales (Yuryev, Nemirosvkaya, Maslova, 1995). Es utilizado como fuente de energía por las plantas, se encuentra en las hojas, raíces, tallos, frutos, tubérculos y semillas, se deposita allí como gránulos de diferentes formas y tamaños (1 a 100 μm) dependiendo de la fuente botánica de la que se obtiene (Aguirre, 2018).

El almidón es un gránulo parcialmente cristalino e insoluble en agua a temperatura ambiente. Estructuralmente, consiste de dos polisacáridos químicamente distinguibles: la amilosa y la amilopectina, responsables de las propiedades funcionales y fisicoquímicas del almidón, ambas están formados por unidades de glucosa, en el caso de la amilosa unidas entre ellas por enlaces α 1-4 lo que da lugar a una cadena lineal. Por el contrario, en la amilopectina, aparecen ramificaciones debidas a enlaces α 1-6 entre las unidades glucosídicas, tal como se muestra en la Figura 1 (Jane, Kasemsuwan, Leas, Zobel, 1994).

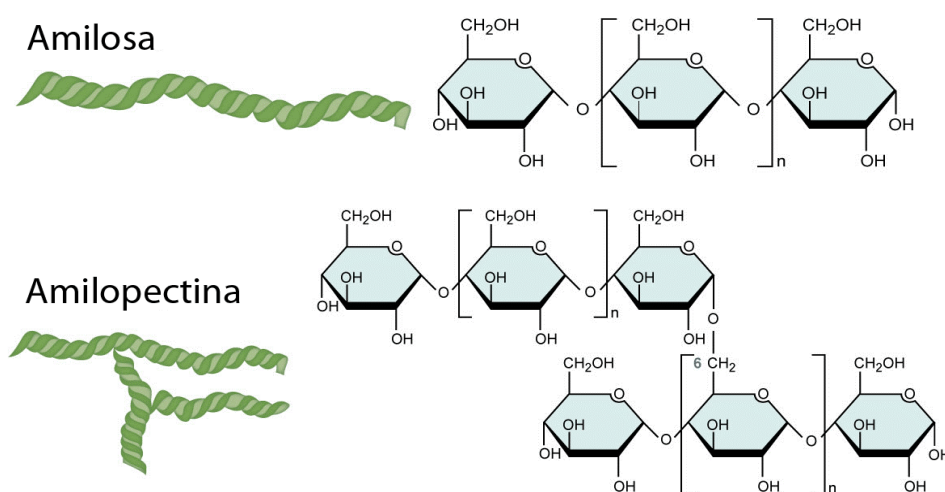


Figura 1. Estructura química del almidón: amilosa y amilopectina (Estelrich, 2019)

El almidón es una fracción importante de un gran número de productos agrícolas, como los cereales (maíz, trigo, arroz), como se muestra en la Figura 2, cuyo contenido de este carbohidrato es de 30 a 80 %, las leguminosas (frijol, chícharo, haba), con 25 a 50 %, los tubérculos (papa, yuca), en los que el almidón representa entre 60 y 90 %, y algunas frutas, como el plátano y el mango, que en su estado verde o inmaduro alcanzan contenidos de almidón de hasta 70 % en base seca (Gorosquera y col., 2004), todos estos productos son una fuente potencial de extracción de almidón.



Figura 2. Fuentes botánicas (papa, yuca, trigo, maíz, etc.) proveedoras de almidón (Angulo, 2018).

Su gran disponibilidad, lo hace un material altamente utilizado en la industria de alimentos, farmacéutica, cosmetológica, entre otras industrias, sin embargo, la estructura nativa del almidón puede ser menos eficiente debido a que las condiciones del proceso reducen su uso en aplicaciones industriales debido a su fragilidad, el deterioro de las propiedades mecánicas a condiciones ambientales por la exposición con la humedad, la reducida procesabilidad debido a su alta viscosidad, su incompatibilidad con algunos disolventes y polímeros, descomposición térmica, alto nivel de retrogradación y sinéresis, (Gong y Wang, 2006), debido a estos factores no se ha considerado ampliamente su uso para la industria. Sin embargo, para obtener las propiedades funcionales deseadas y al mismo tiempo mejorar las deficiencias, el almidón es modificado mediante tratamientos físicos, químicos, enzimáticos o una mezcla de estos procesos (Golachowski, 2003). Los almidones modificados son utilizados como agentes gelificantes, espesantes, emulsionantes y como agentes encapsulantes en productos alimenticios, en ocasiones se agregan a los polímeros sintéticos para reducir el costo del producto final.

1.1.1 COMPOSICIÓN DEL ALMIDÓN

El almidón consiste en estructuras macromoleculares ordenadas en capas y cuyas características en cuanto a composición, cantidad y forma varían de acuerdo con el tipo de fuente botánica de la que provenga. Los gránulos de almidón están compuestos por capas externas de amilopectina y capas internas de amilosa, esta propiedad también es determinada por el tipo de fuente botánica y por ende el porcentaje en su contenido de amilosa y amilopectina es diferente, como se puede observar en la Tabla 1. Su composición química es la de un polisacárido formado únicamente por unidades glucosídicas, es decir, es una macromolécula formada por gran cantidad de moléculas de glucosa que se repiten (Fritz y col., 1994). Una de las principales propiedades del almidón nativo es su semicristalinidad, donde la amilopectina es el componente dominante de

la cristalización en la mayoría de los almidones. La porción cristalina está compuesta por estructuras de doble hélice formadas por puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo en las cadenas lineales de la molécula de amilopectina y por cadenas externas de amilopectina unidas con porciones de amilosa (Waddell, 1979).

Tabla 1. Contenido de amilosa y amilopectina en diferentes fuentes botánicas.

Alimento	% amilosa	% amilopectina
Patatas	24	76
Maíz	26	74
Trigo	25	75
Arroz	17	83

(Parada, 2017)

Como se mencionó anteriormente, el almidón no es soluble en agua, pero puede formar micelas hidratadas por su capacidad para enlazar moléculas vecinas por puentes de hidrógeno y generar una estructura helicoidal (Knutzon y Grove, 1994). Mientras que la amilopectina es un polímero ramificado de unidades de glucosa unidas en un 94 – 96 % por enlaces α (1-4) y en un 4 – 6 % con uniones α (1-6). Dichas ramificaciones se localizan aproximadamente a cada 15 – 25 unidades de glucosa. La amilopectina es parcialmente soluble en agua caliente y en presencia de yodo produce un color rojizo violeta (Guan y Hanna, 2004).

AMILOSA

En la Figura 3 se observa la estructura química de la amilosa, esta es el producto de la condensación de D-glucopiranosas por medio de enlaces glucosídicos α -D-(1,4), que establece largas cadenas lineales con 200 – 2500 unidades y pesos moleculares hasta de un millón; es decir, la amilosa es una α -D-(1,4)-glucana cuya unidad repetitiva es la α -maltosa. Tiene la facilidad de adquirir una conformación tridimensional helicoidal, en la que cada vuelta de hélice consta de seis moléculas de glucosa. El interior de la hélice contiene sólo átomos de hidrógeno, y es por tanto lipofílico, mientras que los grupos hidroxilos están situados en el exterior de la hélice. La mayoría de los almidones contienen alrededor del 25 % de amilosa. Los dos almidones de maíz comúnmente conocidos como ricos en amilosa que existen comercialmente poseen contenidos aparentes de masa alrededor del 52 % y del 70 – 75 % (Aguirre, 2018). Está constituida por muchos anillos de glucosa unidos entre sí para formar largas moléculas que no tienen ramificaciones. La amilosa se disuelve fácilmente en agua, adquiriendo una estructura secundaria característica, de forma helicoidal, en la que cada vuelta de la hélice comprende 6 unidades de glucosa.

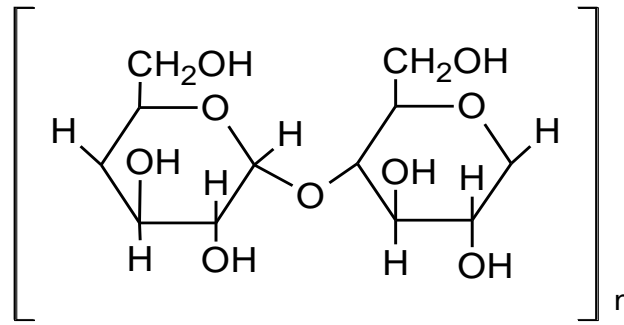


Figura 3. Estructura de la amilosa.

AMILOPECTINA

La amilopectina es un polisacárido que se diferencia de la amilosa en que contiene ramificaciones que le dan una forma molecular parecida a la de un árbol: las ramas están unidas al tronco central (semejante a la amilosa) por enlaces α -D-(1,6), localizadas cada 25 – 30 unidades lineales de glucosa, su estructura se ilustra en la Figura 4, con un peso molecular muy alto ya que algunas fracciones llegan a alcanzar hasta 200 millones de Dalton. La amilopectina constituye alrededor del 75 % de los almidones más comunes. Algunos almidones están constituidos exclusivamente por amilopectina y son conocidos como céreos (Aguirre, 2018).

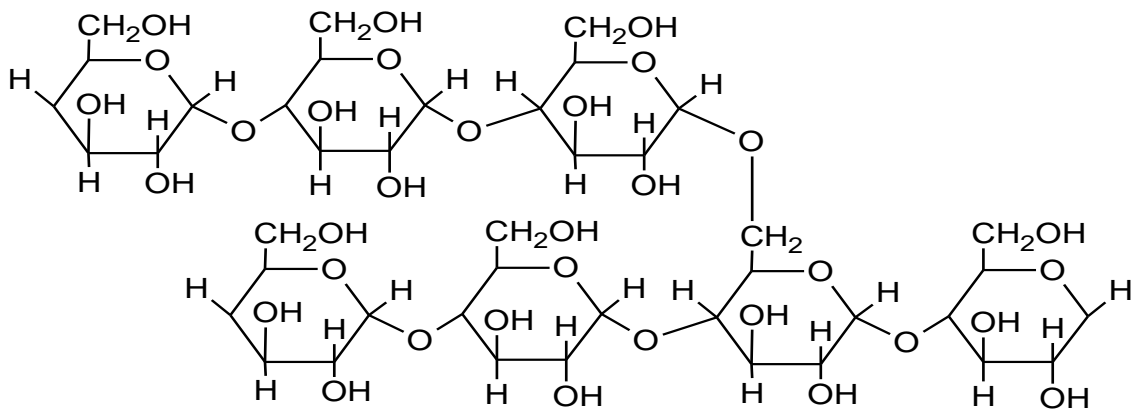


Figura 4. Estructura molecular de la amilopectina.

La amilopectina es un polisacárido de alto peso molecular (107 a 5×10^8 Dalton) y altamente ramificada, la cual consiste en una cadena que contiene un único extremo reductor, denominada cadena-C, la cual tiene numerosas ramificaciones, llamadas cadenas-B (cadenas ramificadas con cadenas A), a las que se unen varias cadenas-A (cadenas no ramificadas). Las ramas de las moléculas de amilopectina toman la forma de un racimo y se presentan como dobles hélices (Figura 5) (Fenneman, 2000).

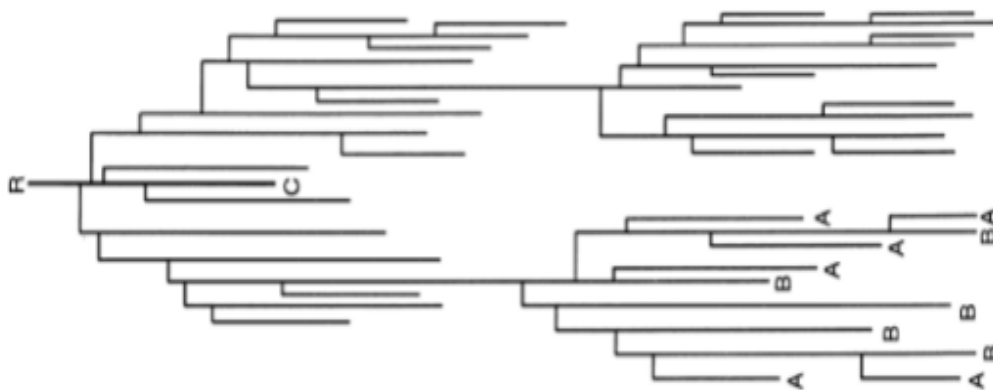
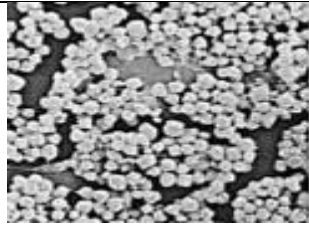
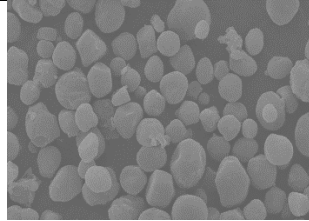
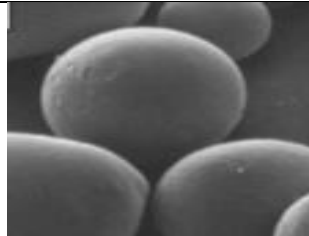


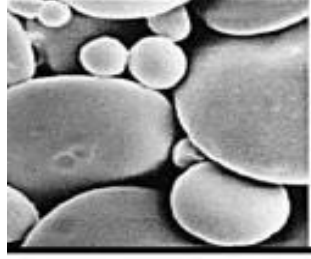
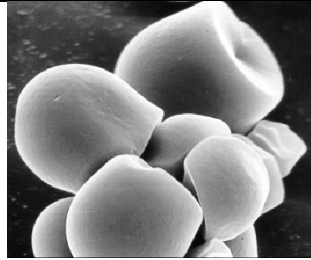
Figura 5. Modelo de arreglo de racimo de las cadenas de amilopectina propuesto por Nikuni y French en 1978.

1.1.2 MORFOLOGÍA DEL ALMIDÓN

Las propiedades físicas, como tamaño y morfología de grano, entre otras propiedades depende de la fuente biológica de la que fue extraído, como se muestra en la Tabla 2. De igual forma, como ya se ha mencionado dicho material es proporcionado por diversas fuentes biológicas como la papa, yuca, maíz, etc. las variaciones en su forma incluyen formas esféricas, ovaladas, poligonal, disco y alargados, presentan tamaños que van desde 1 a 100 μm de diámetro (BeMiller y Whistler, 2009).

Tabla 2. Variación en forma y tamaño de gránulos de almidón de diferentes fuentes botánicas. Adaptada de (Ellis y col., 1998).

Fuente Botánica	Forma	Tamaño (μm)
 Amaranto	Poligonal	1 – 2
 Maíz	Esféricos Poligonales	5 – 10
 Papa	Esféricos Ovaladas	15 – 75

	Trigo	Discos esféricos	2 – 3 22 – 36
	Yuca	Ovalada Truncada	4 – 35

El gránulo cuenta con diversos componentes, los cuales se observan en la Figura 6, a pesar de tener diversas diferencias en la morfología, los gránulos de almidón son muy similares en su estructura, comenzando desde el hilum (centro) del gránulo, el almidón es depositado en forma de anillos concéntricos (zonas amorfas y semicristalinas) en crecimiento (Delcour y Hosene, 2010). Las zonas semicristalinas consisten en láminas amorfas y cristalinas, donde la amilopectina es la responsable de la estructura del almidón y su carácter semicristalino. Las cadenas laterales de amilopectina forman dobles hélices que se ordenan en grupos. Las láminas cristalinas contienen las dobles hélices, mientras que las láminas amorfas contienen los puntos de ramificación de la amilopectina, que conectan las hélices dobles (BeMiller y Whistler, 2009).

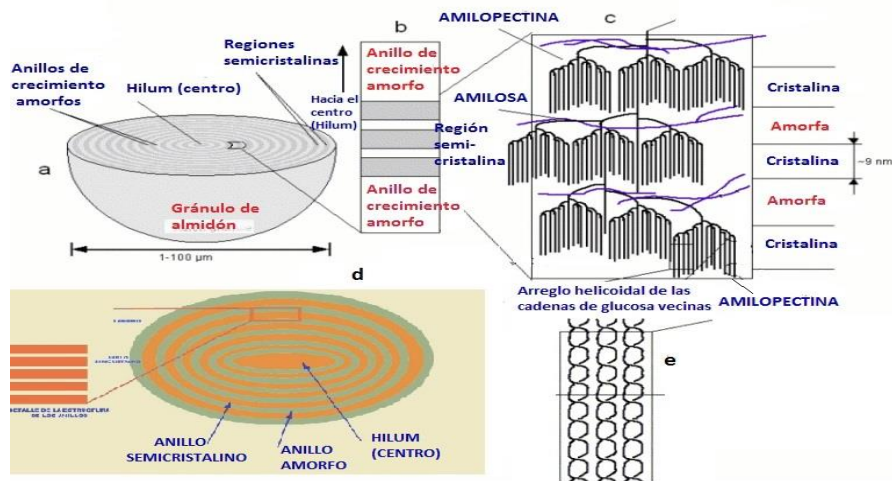


Figura 6. Morfología del granulo de almidón (Araneda, 2015).

El almidón se encuentra en forma granular, cuyo tamaño y forma es característico de cada fuente botánica (Tabla 2). Todos los gránulos muestran una hendidura denominada hilum que constituye el centro de nucleación, alrededor del cual se desarrolla el gránulo. La estructura rígida de estas partículas, está formada por capas concéntricas de amilosa y amilopectina, que se encuentran radialmente distribuidas, alternando láminas amorfas y cristalinas,

que tienen entre 100 y 400 nm de espesor y que permanecen inalterables durante la molienda, el procesamiento y la obtención de los almidones comerciales utilizados en alimentos (Espín y col., 2004). Los gránulos de almidón se encuentran en un sistema polimérico semicristalino, donde la cristalinidad varía de 15 a 45 %, y es atribuida a las cadenas cortas lineales de la amilopectina, que forman dobles hélices organizadas en una estructura cristalina tridimensional (Zobel, 1998).

1.2 CAMBIOS HIDROTÉRMICOS EN EL ALMIDÓN

El almidón tiene diversas propiedades, las cuales determinan las condiciones de tratamiento, procesamiento y por ende dictan su aplicación industrial.

1.2.1 GELATINIZACIÓN

Es el proceso en el cual ocurre la pérdida de la semicristalinidad de los granos de almidón, cuando se encuentran en agua caliente (Fritz y Col., 1994b). Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, esto debido a la estructura semicristalina característica del almidón, sin embargo, cuando se somete a un calentamiento en solución acuosa, los gránulos comienzan un proceso en el cual las zonas amorfas y cristalinas absorben el agua. Con el incremento de la temperatura, retiene más agua y el gránulo empieza hincharse aumentando su volumen. Si se sigue administrando calor, los gránulos se romperán, dando paso a que la amilosa y la amilopectina se disuelva (a esta temperatura se le conoce como temperatura de gelatinización), en este punto se pierde la estructura original y la birrefringencia del gránulo; esto va aunado a un aumento en la viscosidad. En resumen, se conoce como gelatinización a la transición de un estado ordenado a otro desordenado en el que se absorbe agua en presencia de energía en forma de calor (Nafchi y co., 2013). Al final de este proceso se genera una pasta o gel en la que existen cadenas de amilosa altamente hidratadas que rodean a los agregados, también hidratados, de los restos de los gránulos.

El intervalo de temperatura en el que tiene lugar el hinchamiento de todos los gránulos se conoce como temperatura de gelatinización y es característico de la variedad particular de almidón, por eso cambia para cada tipo de almidón. Al producirse el hinchamiento de los gránulos, hay también una extracción de la amilosa. Esta amilosa liberada queda en dispersión coloidal donde los gránulos intactos están en suspensión. El valor de la temperatura de gelatinización en almidones de yuca varía entre 57.5 – 70 °C (Badui-Dergal, 2006).

1.2.2 GELACIÓN

El siguiente proceso a la gelatinización, es la gelación, en el cual las moléculas dispersas de almidón en un medio acuoso comienzan a reasociarse y formar estructuras de red tridimensional, el principal responsable de este proceso es la amilosa, debido a su estructura lineal. Para sistemas físicamente reticulados,

como los de geles de polisacáridos, la densidad y la estabilidad de las zonas de unión intermoleculares determinan las propiedades mecánicas de la estructura de red. Estos geles son fuertemente influenciados por el historial térmico y de procesamiento, así como por la composición molecular (amilosa, amilopectina), la estructura del polímero (grado de polimerización), contenido de agua y por la presencia de componentes menores (Oliveira, 2008).

1.2.3 RETROGRADACIÓN

Posteriormente a la etapa de gelatinización, al dejar de inducir calor, el gel comienza a enfriarse y absorber agua, por lo tanto, la viscosidad aumenta y da paso al fenómeno de la retrogradación. Este fenómeno se define como la insolubilización y precipitación espontánea de las moléculas de amilosa, debido a que sus cadenas lineales se orientan paralelamente por puentes de hidrogeno. Cada almidón tiene una tendencia diferente a la retrogradación que está relacionada con su contenido de amilosa (Badui-Dergal, 2006). Hay dos rutas por las que se puede llevar a cabo la retrogradación que dependen de la concentración y temperatura del sistema:

- **Rápida:** Al calentar una solución concentrada de amilosa y se enfría rápidamente hasta temperatura ambiente, se forma un gel rígido y reversible.
- **Lenta:** Una solución diluida, se vuelve opaca y precipita cuando después de calentarse, se deja enfriar lentamente hasta temperatura ambiente.

Cuando se disuelve el almidón en agua, la estructura cristalina de las moléculas de amilosa y amilopectina se pierde y éstas se hidratan, formando un gel, es decir, 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., 2007).

1.2.4 SINÉRESIS

Es la separación de las fases que componen una suspensión o mezcla. Es la extracción o expulsión de un líquido de un gel, por lo que el gel pasa de ser una sustancia homogénea a una segregación de componentes sólidos separados y contenidos en la fase líquida. La sinéresis puede ser observada cuando la cantidad de un disolvente en un polímero hidratado excede el límite de solubilidad con un cambio en la temperatura, como, por ejemplo, cuando una gelatina comienza a liberar agua al dejarse fuera del refrigerador (Kunitz, 1928).

1.2.5 TRANSICIÓN VÍTREA

En los materiales poliméricos, se trata del cambio provocado por la energía en forma de calor suministrada, en las características del material. Con esto el material puede pasar de sólido a frágil o de quebradizo a flexible (Stevens, 2002). Por esta razón a la temperatura en la que ocurre este fenómeno se le conoce como temperatura de transición vítrea, esta temperatura influye en las propiedades del polímero. La temperatura de transición vítrea es la temperatura a la cual las propiedades físicas de un polímero cambian de las de un material similar al cristal a las de un material elástico (Santos, 2016).

La temperatura de transición vítrea es la temperatura en la cual un polímero cambia de un estado rígido y quebradizo a otro blando y maleable, está presente sólo en polímeros amorfos y es diferente para cada polímero. Algunos polímeros se usan por debajo de su T_g (en estado vítreo) como el poliestireno, el poli (metacrilato de metilo), etc., que son duros y quebradizos, sus T_g son más altas que la temperatura ambiente. Mientras algunos polímeros se utilizan por encima de su T_g (en estado gomoso), por ejemplo, elastómeros de caucho como el poliisopreno, el poliisobutileno son suaves y flexibles en la naturaleza; sus T_g son inferiores a la temperatura ambiente. A bajas temperaturas, las regiones en las que el polímero es amorfo se encuentran en estado vítreo y las moléculas tienen poca movilidad ya que el único movimiento permitido es un movimiento vibratorio débil y, por lo tanto, el polímero es duro, rígido y frágil. Si el polímero se calienta, cuando alcanza la temperatura de transición vítrea, las moléculas pueden comenzar a moverse y, por lo tanto, el polímero está gomoso y muestra suavidad y flexibilidad. Las transiciones deben considerarse como el efecto de la excitación, debido al aumento de la temperatura, de los movimientos vibratorios o rotacionales de los átomos, grupos atómicos y segmentos de cadena (Nicholson, 2012).

Las temperaturas de transición vítrea (T_g) de diversos almidones de diferentes fuentes botánicas se pueden observar en la Tabla 3, donde T_0 representa la temperatura a la cual se inicia, T_p es la temperatura de pico endotérmico y T_c la temperatura a la cual finaliza (Lai y Kokini, 1991).

Tabla 3. T_g característicos de diferentes almidones (Lai y Kokini, 1991).

Almidón	Temperatura endotérmica, °C		
	T_0	T_p	T_c
Arroz	70	76.3	82
Trigo	50	68	86
Papa	57	72	87
Yuca	68	78	92
Maíz comercial	60	67-78	89

1.3 CRISTALINIDAD

La cristalinidad se puede definir como la propiedad de un compuesto que le da un cierto grado de orden estructural a dicho material, ésta determina la resistencia mecánica que presente el compuesto. Esta propiedad puede ser medida mediante el grado de cristalinidad que se puede definir como el porcentaje de las regiones cristalinas con respecto al material total (Roncero, 2010).

Una de las principales propiedades del almidón nativo es su semicristalinidad, donde la amilopeptina es el componente dominante de la cristalización en la mayoría de los almidones. La porción cristalina está compuesta por estructuras de doble hélice formadas por puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo en las cadenas lineales de la molécula de amilopeptina y por cadenas externas de amilopeptina unidas con porciones de amilosa (Waddell, 1979). Por esta razón los gránulos de almidón nativo producen patrones de difracción de rayos X, generalmente de baja calidad. Existen cuatro tipos de cristalinidad, generalmente los almidones provenientes de cereales dan el patrón denominado tipo A; algunos almidones de tubérculos y cereales ricos en amilosa producen el patrón tipo B, mientras que los almidones de leguminosas y algunos tubérculos presentan el patrón C, en la Figura 6 se observa la representación gráfica de los patrones A y B (BeMiller y Whistler, 2009). A continuación, se muestra a detalle las características de cada patrón.

Tipo A: La estructura de los cristales de almidón de tipo A se encuentra en forma de dobles hélices empaquetadas en forma mono-cíclica, compuesta por 12 unidades de glucosa y 4 moléculas de agua. Hay enlaces de hidrógeno entre estas hélices, a través de las cuatro moléculas de agua, estas moléculas de agua están en el interior de la estructura cristalina y es posible eliminarlas sin la destrucción completa de la estructura (Figura 7a).

Tipo B: También están organizadas en hélices dobles, pero la estructura difiere del almidón de tipo A en el empaque de cristal y el contenido de agua. Las hélices dobles están conectadas a través de una red de enlaces de hidrogeno que forman un canal dentro de la disposición hexagonal de seis hélices dobles (Figura 7b). Este canal está lleno de moléculas de agua, la mitad de las cuales están unidas a amilosa por enlaces de hidrogeno y la otra mitad a otras moléculas de agua. Así, con una hidratación del 27 %, 36 moléculas de agua se localizan en la celda unitaria entre las seis hélices dobles, creando una columna de agua rodeada por la red hexagonal (BeMiller y Whistler, 2009).

Tipo C: presente en ciertas raíces y semillas. Es una combinación de los patrones A y B.

Tipo V: este tipo de cristalinidad se da posterior al proceso de termoplastificación o en presencia de fosfolípidos y amilosa, en forma hidratada la cristalinidad tipo V se clasifica en V_h , el cual posee 6 giros de amilosa y E_h contiene 7 giros de

amilosa, el número de giros de amilosa representan que tan estable es el material después de ser sometido al proceso de termoplastificación. Por otra parte, en forma anhídrida la cristalinidad tipo V únicamente se clasifica en V_{α} que al igual que el V_h , contiene 6 giros de amilosa (Area y col., 2019).

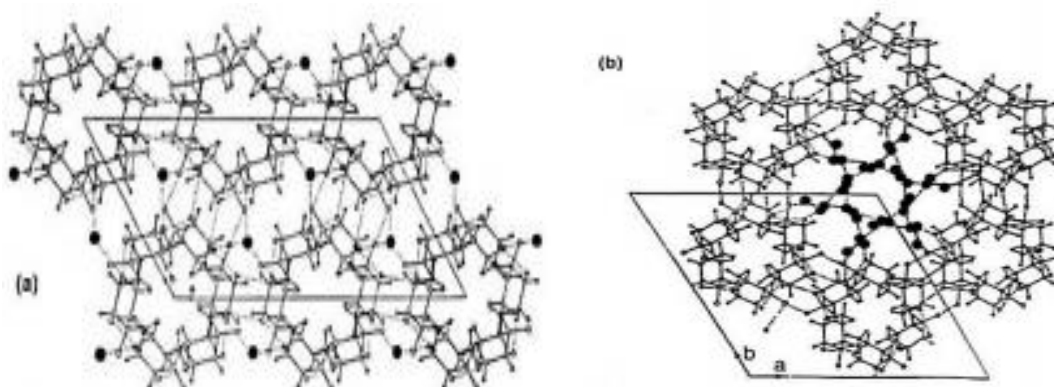


Figura 7. Empaquetamiento de los patrones de difracción tipo A (a) y tipo B (b) (Reyes, 2017).

1.4 MODIFICACIÓN DEL ALMIDÓN

Debido a la relevancia que ha tomado el almidón en las industrias farmacéuticas, de alimentos y química, ha sido necesario la modificación de las propiedades de este material, ya sea física, química o ambas, esto para mejorar o solucionar sus deficiencias y darle una mejor aplicación. De acuerdo a lo descrito por Badui-Dergal (2006), existen diversos procesos a través de los cuales se pueden obtener almidones modificados, entre éstos:

Modificación física: Se realizan con el fin de cambiar la estructura granular, el tamaño físico o incrementar la solubilidad del almidón en agua fría. Sus métodos involucran el tratamiento de los gránulos bajo diferentes combinaciones de temperatura, humedad, presión, desgaste mecánico e irradiación; dentro de estos métodos se incluyen la pre-gelatinización, hidrólisis parcial (dextrinado), método de baja humedad, método de recocido, extrusión, tratamiento térmico, radiación y ultrasonido (J. Carrascal, 2013).

Modificación química: La modificación química del almidón está directamente relacionada con las reacciones de los grupos hidroxilo del polímero de almidón. Reacciones vía éter, formación de ésteres, oxidación y la hidrólisis de los grupos hidroxilos, son algunas modificaciones químicas aplicables al almidón. Estas se pueden dividir en métodos de derivación y conversión (Tabla 4) y durante la modificación se establecen cambios como lo son la introducción de características específicas, la estabilización y la modificación reológica del comportamiento del material (Prieto, 2009).

Tabla 4. Métodos de modificación química.

Modificación		Tipo	Propiedades
Química	Conversión	Hidrólisis ácida	Reduce el peso moléculas, disminuye la viscosidad y blanquea el almidón
		Tratamiento alcalino	
		Oxidación	
		Piro conversión – dextrinización	
	Derivación	Eterificación – hidroxipropilación	Disminuye la retrogradación, estabiliza la molécula para los procesos físicos
		Esterificación – Acetilación, Succinación	
		Entrecruzamiento – almidón Fosfato	
	Modificación dual		

(Della, 2007)

Hidrólisis ácida: Esta modificación química consiste en la exposición del almidón a soluciones ácidas, por lo general HCl o de H₂SO₄ (0.1N) durante un tiempo determinado y a una temperatura por debajo de la temperatura de gelatinización. El objetivo es la ruptura de enlaces del almidón para la reducción del peso molecular del mismo, el incremento en la solubilidad y una reducción en la viscosidad.

Eterificación: Esta reacción se efectúa a 50 °C con óxido de propileno, el cual forma enlaces éter con los grupos -OH del almidón, y alcanza un grado de sustitución de 0.05 a 0.10 %; la eterificación del almidón, resulta de la disminución de la temperatura de gelatinización y de la tendencia a la retrogradación.

Esterificación: Esta modificación se lleva a cabo con anhídridos orgánicos e inorgánicos, o con sales ácidas de orto, piro y tripolifosfatos, que reaccionan con los grupos -OH y forman uniones éster. Entre los más comunes están los derivados fosfato que se producen por calentamiento de 55 a 60 °C durante una hora y alcanzan un grado de sustitución < 3. Dependiendo de las características propias del reactivo empleado, se puede obtener almidón con carácter hidrófobo o hidrófilo.

Enlaces cruzados (o sustitución de enlaces): Esta reacción es de esterificación, pero de dos cadenas unidas por un grupo funcional, como un éster fosfato. Se hace reaccionar una suspensión de almidón con trimetafosfato de sodio, o con oxiclórico de fósforo, que establecen enlaces intermoleculares que refuerzan el gránulo. Estos almidones presentan una mayor estabilidad térmica y mecánica.

Oxidación: Se efectúa con diferentes agentes químicos, pero el más empleado es el hipoclorito de sodio. La oxidación de algunos OH se hace al azar y da lugar a grupos carboxilo, además de que existe cierto grado de hidrólisis. Debido a lo

voluminoso de dichos grupos, se inhibe por impedimentos estéricos la unión de cadenas lineales y, por consiguiente, la retrogradación.

1.5 MODIFICACIÓN DEL ALMIDÓN POR ACETILACIÓN

La acetilación es una modificación química mediante esterificación donde los grupos hidroxilos (-OH), son sustituidos por grupos acetilos ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), los cuales se incorporan en la molécula dependiendo de la fuente del almidón, concentración del reactivo, tiempo de reacción, pH y catalizador y así mismo, le brindan mayor estabilidad al almidón al variar sus propiedades fisicoquímicas y funcionales (Prieto, 2009). La importancia de modificar un almidón nativo radica en mejorar una o más propiedades fisicoquímicas específicas, como por ejemplo la resistencia a la degradación, el aumento en el hinchamiento, el mejoramiento de la fluidez, la compactación, entre otras, que facilite el proceso de fabricación de un producto en un momento dado, o le dé un valor agregado al producto final.

La acetilación es uno de los métodos más comunes para estabilizar el almidón; la obtención de acetato de almidón se logra por medio de la esterificación del almidón nativo con anhídrido acético, acetato de vinilo o ácido acético, como se observa en la Figura 8 (Wurzburg, 1964). Los almidones acetilados presentan 6-10 °C menos en la temperatura de gelatinización (T_g) y el pico de viscosidad máxima es mayor con respecto al nativo, lo cual indica que los almidones acetilados se dispersan más fácilmente. La acetilación también incrementa la claridad y estabilidad de los geles y reduce la retrogradación (Prieto y col., 2010).

El grado de sustitución está relacionado con la modificación química e indica el promedio del número de sustituciones por unidad de anhidroglucosa en el almidón. El máximo grado de sustitución (GS) es 3 debido a que se presentan tres grupos hidroxilo disponibles por unidad de anhidroglucosa (Miladinov y Hanna, 2000). Los almidones acetilados con bajo GS son comúnmente utilizados en la industria de los alimentos ya que proporcionan consistencia, textura y estabilidad; los almidones con alto grado de sustitución son utilizados como sustitutos del acetato de celulosa termoplástico (Xu, 2004). En los últimos años este material biodegradable ha empezado a utilizarse como empaques y aplicaciones farmacéuticas.

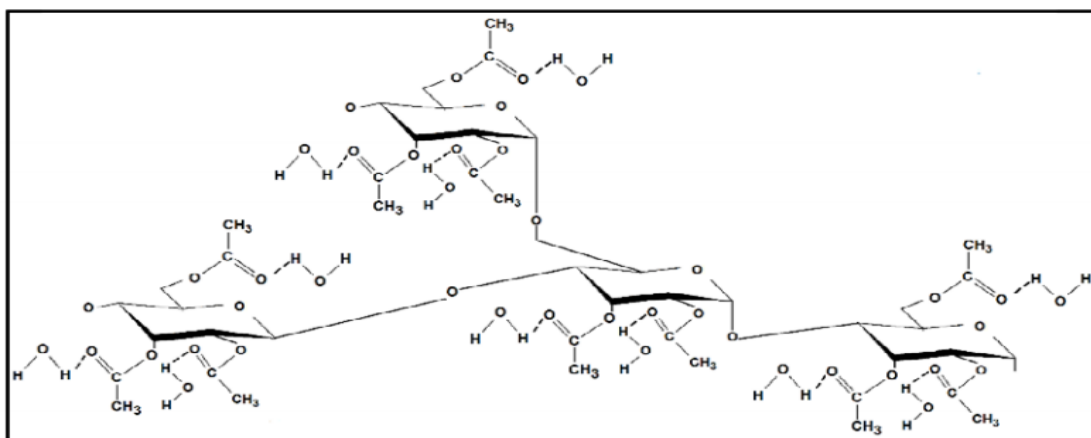


Figura 8. Fórmula estructural del almidón acetilado (Martínez y col., 2019).

1.6 POLÍMEROS BIODEGRADABLES

La norma ASTM D 5488-944 define la biodegradabilidad como la capacidad de un material de descomponerse en dióxido de carbono, metano, agua y componentes orgánicos o biomasa, en el cual el mecanismo predominante es la acción enzimática de microorganismos. En la actualidad se hace uso de dos términos muy similares sobre este tema, degradabilidad y biodegradabilidad, estos conceptos se han tratado de definir y diferenciar entre sí, en los últimos años. Sin embargo, hasta estos momentos no se tiene clara una definición precisa desde el punto de vista químico.

Por degradación de un polímero se entiende aquel cambio en su estructura química que conlleve una modificación apreciable de sus propiedades (Aradilla y Col., 2012). Con esto, se pretende que en primera instancia las propiedades del polímero se conserven durante el tiempo de uso, para después mediante un cambio en su estructura química se descomponga y sea compatible con el medio ambiente. En el caso de la biodegradación, se trata de un proceso de degradación química llevado a cabo por agentes biológicos (enzimas, bacterias y microorganismos). En concreto, la biodegradación producto de la exposición ambiental implica la acción de microorganismos y tiene como consecuencia una reducción del grado de polimerización, así como la degradación del polímero en fragmentos orgánicos simples (Aradilla y Col., 2012).

Los polímeros biodegradables son un tipo específico de polímero que se descompone después de cumplir su propósito para resultar en subproductos naturales (Figura 9) como gases (CO_2 , N_2), agua, biomasa, y sales inorgánicas.

Estos polímeros se encuentran tanto naturalmente, como obtenidos sintéticamente, y en gran parte contienen en su estructura química grupos funcionales éster, amida, y éter. Sus propiedades y mecanismo de ruptura están determinados por su estructura. Estos polímeros son a menudo sintetizados por reacciones de condensación, polimerización por apertura de anillo, y catálisis con complejos metálicos. Existe una gran cantidad de ejemplos y aplicaciones de polímeros biodegradables (Kumar y col., 2011).



Figura 9. Descomposición de un polímero biodegradable (Sensi, 2020).

1.6.1 TIPOS DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES DE USO COMERCIAL

Los polímeros biodegradables se pueden clasificar principalmente en cuatro categorías distintas:

Polímeros naturales: celulosa, almidón y proteínas. El almidón se considera actualmente uno de los principales materiales biodegradables con mayor aplicación. El almidón, termoplástico de carácter fuertemente hidrofílico, de bajo coste y de alta disponibilidad, puede utilizarse como aditivo biodegradable o material de sustitución en plásticos tradicionales. Este compuesto acelera la degradación o la fragmentación de las cadenas de los polímeros sintéticos. La acción microbiana consume el almidón, creando poros en el material, que pueden llevar a su ruptura.

Polímeros naturales modificados: acetato de celulosa o los polialcanatos.

Materiales compuestos que combinan partículas biodegradables: por ejemplo, el almidón, la celulosa regenerada o gomas naturales con polímeros sintéticos, tales como mezclas de almidón y poliestireno, o almidón y policaprolactona.

Polímeros sintéticos: poliésteres, poliesteramidas y poliuretanos entre otros.

Los polímeros naturales tales como carbohidratos, proteínas y ácidos nucleicos contienen átomos de oxígeno y nitrógeno en su cadena principal. Si estos átomos son incluidos en polímeros sintéticos, el material se vuelve más fácilmente degradable. Además, grupos carbonilos absorben energía lumínica que permite que estos materiales sean fotodegradables. (Aradilla y col., 2012).

1.7 ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO

El almidón termoplástico (TPS) es un material que se obtiene por la descomposición o modificación estructural que se da dentro del gránulo de almidón cuando este es procesado con un bajo contenido de agua y por la acción de calentamiento y de esfuerzos mecánicos en presencia de plastificantes que no se evaporan fácilmente durante el procesamiento (Bastioli, 2001). El TPS presenta varios atributos, además de su biodegradabilidad, es un material renovable, flexible y se puede acondicionar muy fácilmente a diferentes procesos de termoplastificación usando equipos estándar empleados en los procesos de transformación de polímeros sintéticos, tales como inyección, extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, extrusión de película plana y radiación por moldeo (Van Soest, 1996). Sin embargo, el almidón termoplástico presenta desventajas tales como: su solubilidad en agua, que es altamente higroscópico, envejecimiento rápido debido a la retrogradación y pobres propiedades mecánicas, lo cual lo limita para ciertas aplicaciones.

La funcionalidad del almidón es dada por sus dos polímeros constituyentes: amilosa y amilopectina. Una propiedad funcional importante es su capacidad de formación de película. Cuando el almidón es sometido a un proceso de

calentamiento en presencia de agua y plastificantes (como el glicerol), se produce la desorganización estructural de sus moléculas, obteniéndose lo que se denomina almidón termoplástico (TPS). Una característica importante de la formación de almidón termoplástico es la desestructuración térmica y mecánica (cizalladura) de los gránulos de almidón para formar una masa fundida homogénea y con ausencia de hinchamiento. En la Figura 10 se ilustra el proceso de termoplastificación del almidón (Majdzadeh-Ardakani y col., 2009).

La temperatura y cantidad de agua que se utilizan para llevar a cabo el TPS se relacionan con la capacidad del sistema que se tenga, la mayoría de los casos la cantidad de agua utilizada es inferior al 20 % ya que parte del agua generalmente se reemplaza por pequeñas cantidades del plastificante durante el proceso. El plastificante empleado tiene que estar relacionado con las propiedades térmicas del procesamiento para evitar llegar a su punto de ebullición y que se pierda el objetivo de éste en la matriz. Cuando el almidón presenta alto contenido de amilosa se disminuye la flexibilidad del material, en comparación con el TS con alto contenido de amilopectina (cerosos) (Avilés, 2006).

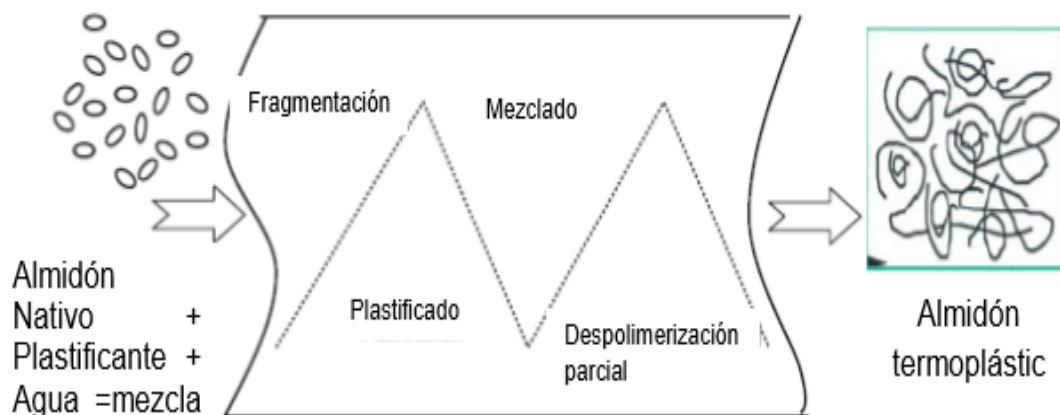


Figura 10. Proceso de termoplastificación de almidón por extrusión (Avérous y Halley, 2009).

Cuando dichos plásticos se exponen a bacterias que degradan el almidón, el almidón se descompone dejando el plástico en un estado debilitado. Además de la pérdida de propiedades mecánicas, hay un aumento en la permeabilidad del material, junto con un aumento en la relación superficie/volumen. Estos cambios, son resultantes de la biodegradación de los gránulos de almidón, facilitando más los procesos de degradación abiótica (Ellis y col., 1998).

1.8 Plastificante

De acuerdo con la definición de la norma ASTM (ASTM-D-883), un plastificante es un material que se incorpora a un plástico para facilitar su procesado y mejorar su flexibilidad o "distensibilidad". La adición de un plastificante puede hacer que disminuya la viscosidad en estado fundido, el módulo de elasticidad y la temperatura de transición vítrea (T_g) de un plástico. Otra definición dice que los

plastificantes son materiales de baja volatilidad que se agregan a un polímero para aumentar su flexibilidad, elasticidad y fluidez en estado fundido. Los beneficios secundarios incluyen una mayor resistencia al impacto y suavidad. La mayoría de los plastificantes son líquidos orgánicos de alto punto de ebullición. Los plastificantes funcionan reduciendo la temperatura de transición vítrea del plástico por debajo del punto en el que se utilizará en una aplicación real. Esto da como resultado una disminución de la fragilidad en las condiciones de servicio (Beltrán Rico y Gomis, 2012).

Con base a las investigaciones realizadas se ha reportado que el almidón nativo no tiene propiedades termoplásticas, para esto se le debe agregar un plastificante (agua, glicerol, sorbitol, etc.). Es por eso que el almidón en presencia de plastificante, altas temperaturas (90–180 °C) y bajo cizallamiento, el almidón nativo se derrite y fluye fácilmente, lo que permite que pueda ser procesado como un plástico convencional, a través de equipos de extrusión, moldeo por inyección o soplado, similar a la mayoría de los polímeros termoplásticos sintéticos convencionales (Wang y col., 2007). Se han propuesto tres teorías que intenta explicar el mecanismo de plastificación. Una es la teoría de la lubricidad, donde el plastificante lubrica los movimientos de las macromoléculas una sobre otra. Otra es la llamada teoría del gel, la cual propone que el plastificante interrumpe la interacción de los enlaces de la cadena del almidón. Y por último la teoría del volumen libre dice que el plastificante aumenta el volumen libre entre las cadenas del almidón y reduce su temperatura de transición vítrea (Tg). Las tres teorías consideran que el plastificante se interpone entre las cadenas del almidón y disminuye las fuerzas que las mantienen unidas (Di Gioia y Col., 1999), es decir, el plastificante penetra en el interior de la masa del polímero y separa las cadenas, reduciendo así las fuerzas de atracción entre ellas. La adición de pequeñas moléculas de plastificante, con cadenas flexibles implica gran cantidad de volumen libre.

Existen diferentes tipos de plastificantes que varían en su efecto sobre el material, ya que este influye en el comportamiento mecánico, Mathew y Dufresne, (2002) investigaron el efecto de los siguientes plastificantes: glicerol, xilitol, malitol y sorbitol en películas de almidón de maíz ceroso a la misma concentración (30 % de plastificante), encontrando que cuando se adicionaban glicerol o xilitol a las películas éstas eran lo suficientemente suaves a humedades relativamente bajas (0, 35 y 43 %). Sin embargo, al adicionar malitol y sorbitol a las películas, estos plastificantes provocaban que las películas fueran quebradizas y con superficie agrietada.

1.8.1 GLICEROL

El glicerol ($C_3H_8O_3$), denominado también, 1,2,3-trihidroxiopropano o 1,2,3-propanotriol, es un alcohol que posee tres grupos hidroxilos (-OH), es conocido comercialmente como glicerina (Figura 11). La presencia de los tres grupos hidroxilo le hace ser higroscópico, fácilmente soluble en agua y alcoholes,

ligeramente soluble en disolventes orgánicos como éteres y dioxanos, e insoluble en hidrocarburos, además posee un aspecto de líquido viscoso, no tiene color, pero si un característico olor, además de un sabor dulce. Se encuentra formando parte de los aceites, grasas vegetales y animales como, mono, di o triacilglicéridos (glicerol y una, dos o tres moléculas de ácidos grasos saturados o insaturados, respectivamente) y también de los fosfolípidos, concretamente de los fosfoglicéridos o fosfoacilgliceroles (glicerol, ácidos grasos y grupo fosfato) integrantes de la membrana celular de animales y vegetales (Lafuente, 2017).

El glicerol se encuentra en todos los tipos de aceites, así como en las grasas animales o vegetales, siempre que éstas vayan asociadas a otros ácidos grasos como puede ser, por ejemplo, el oleico, o esteárico. Aceites como el de palma, o el aceite de coco, poseen una gran cantidad de glicerol, en torno a un 70-80% de ácidos grasos. El glicerol está presente de manera combinada en todas las células de tipo animal y vegetal, formando parte de las membranas de las células a modo de fosfolípidos (Betancourt, Mello, & Castellanos, 2016).

APLICACIONES

La aplicación del glicerol es muy variada. Entre sus usos más frecuentes se encuentran:

- La fabricación de productos cosméticos, sobre todo en la industria del jabón.
- Dentro del área médica, se usa en las composiciones de medicamentos, a modo de jarabes, cremas, etc.
- En temperaturas superiores a 250 °C, se emplea como fluido de calentamiento.
- En ciertas maquinarias se utilizan como lubricante.
- Anticongelante

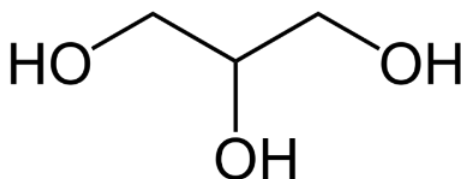


Figura 11. Estructura de la molécula de glicerol (Sanchez, 2017).

1.9 EXTRUSIÓN REACTIVA

El método de extrusión como aplicación en la industria, comenzó desde el año de 1930, así que se puede considerar como un proceso de manufactura. La extrusión es un proceso de conversión de una materia prima en un producto de forma y densidad uniformes forzándolo a través del troquel en condiciones controladas (Echte, 1993). La extrusión es un proceso continuo, el cual brinda una mayor cantidad de producto y con un rendimiento alto.

Se conoce como extrusión reactiva (REX) a los cambios químicos y enzimáticos durante el proceso de extrusión (tornillo simple o doble). También cuando se requiere la incorporación de fibras. REX ha sido ampliamente utilizado en la modificación de polímeros sintéticos para crear varias resinas y termoplásticos (Xie y Col., 2006). REX se puede utilizar para modificar almidones en un proceso continuo, con las ventajas de una aplicación industrial más amplia, tiempos de reacción más cortos, menor costo, calidad más consistente y menos uso de disolventes y catalizadores, lo que lo hace un proceso más eficiente y ecológico. Se pueden fabricar diversos productos y llevar a cabo reacciones de copolimerización (Fonseca y Col., 2019). Para que este proceso se lleve a cabo es necesaria la introducción de los ingredientes, buena homogeneización de los reactantes, fundido de los materiales y un adecuado tiempo de residencia (Ruíz, 1998).

Los diversos tipos de extrusoras tienen una característica común de forzar el producto extruido, por lo tanto, generalmente se asocia con dividir el proceso de flujo en cuatro secciones: alimentación de la extrusora, transporte de masa y entrada en el dado, flujo a través del dado, salida del dado. Estas cuatro secciones influyen en el material en diferentes aspectos, tales como el flujo, fuerza de corte, tiempo de residencia y presión, velocidad de enfriamiento y conformación (Breitenbach, 2002). En el presente trabajo se utilizó un extrusor doble tornillo, en la Figura 12 se muestra la representación de dicho extrusor, como se puede notar una extrusora de doble tornillo consta de dos tornillos que giran en la misma dirección (co-rotación) u opuesta (rotación contraria), cabe mencionar que cada tornillo está conformado por elementos intercambiables, es decir, se pueden colocar elementos de transporte y/o mezclado en diferentes posiciones a lo largo de cada tornillo. Estas extrusoras tienen puertos donde los componentes volátiles se pueden eliminar, o se pueden agregar sabores a mitad de camino, configurando adecuadamente los tornillos y el cañón. A diferencia de las extrusoras de un solo tornillo, el rendimiento de una extrusora de doble husillo co-giratorio se puede controlar independientemente de la velocidad del tornillo. Por lo tanto, es posible alterar tanto el grado de llenado dentro del extrusor como el historial de corte a temperatura, lo que influye en la calidad del producto (White, 1990).



Figura 12. Extrusor doble husillo o tornillo. Industrias Bartoli Hnos.

El proceso de extrusión consiste en mezclar uno o varios materiales pre acondicionados a humedad uniforme, ya sea por contacto con agua o con vapor. El material acondicionado es alimentado al extrusor, para ser transportado por un tornillo sinfín a través del cañón. Los mayores cambios que sufre el material se realizan dentro del cañón del extrusor, con ayuda del tornillo sinfín. Debido al calor generado por la energía mecánica que produce el tornillo, la misma transferencia de calor y la presión que va ejerciendo el material a través de los alabes del tornillo a una velocidad dada, provocan transformaciones formando un material viscoso y plastificado (Schmid col., 2002).

1.10 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización del material consiste en la obtención de información (composición, estructura, topografía, morfología, propiedades en general, etc.) a cerca de un material a partir de la interacción de una señal (eléctrica, luminosa, térmica, etc) con una porción del material. En este caso se utilizaron diversas técnicas de caracterización para el estudio de las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas del material obtenido. En el Apéndice 1 se muestra un listado de las técnicas utilizadas en este estudio, así como los fundamentos de cada una de estas.

1.11 JUSTIFICACIÓN

En la actualidad el uso y producción de los bioplásticos o plásticos biodegradables está teniendo un gran crecimiento y auge debido al gran número de aplicaciones como por ejemplo en empaques alimentarios, de embalaje y en la industria automotriz, ya que reduce potencialmente el impacto ambiental. Actualmente, son variadas las mezclas de polímeros sintéticos (polietileno, poliestireno, nylon) con polímeros de origen natural (celulosa, almidón, proteína) con el propósito de mejorar las propiedades mecánicas de estos últimos, sin embargo, la compatibilidad entre los dos polímeros ha sido una limitante para su uso en la industria.

Dadas las propiedades del almidón, como su gran compatibilidad al medio ambiente, material renovable, abundante, y que además después de ser usado su reincorporación al suelo es fácil al poder ser usado como fertilizante, se busca ser utilizado para reemplazar a los plásticos sintéticos, ya que la producción masiva de los plásticos sintéticos ha generado un enorme daño ambiental.

En el presente trabajo se propone la modificación química del almidón por acetilación durante su procesado en extrusión, con el propósito de obtener un material con propiedades biodegradables, así como mejorar las propiedades al almidón termoplástico y poder darle diversas aplicaciones y tener una alternativa más que permita disminuir el uso de los plásticos sintéticos. Además, se utilizaron diversos métodos de caracterización para determinar cambios estructurales (FT-IR, XRD), cambios en las propiedades mecánicas (pruebas de tensión y deformación) y térmicas (DSC, TGA), así como determinar los grados

de sustitución del ácido acético en el almidón. También se analizó la morfología de los gránulos y de las placas (SEM) y por último el estudio de las propiedades reológicas.

1.12 ESTADO DEL ARTE

En la actualidad las investigaciones sobre la modificación química del almidón han aumentado de manera considerable, la mayoría de estos estudios se centran en la modificación del almidón de sorgo (Garcia, 2015) mediante acetilación y fosfatación utilizando la extrusión reactiva, obteniendo cambios en la viscosidad, solubilidad y agregaron un carácter hidrofóbico al almidón. Por otro lado (Calderon, 2019) modificó el almidón de maíz por medio de succinatación y acetilación haciendo eso por extrusión, evaluó los grados de sustitución en cada modificación así como el efecto que tienen estas modificaciones en las propiedades funcionales de las películas. Uno de los trabajos que sirvió de base para este proyecto fue el realizado por el mismo grupo de investigación, en el cual modificaron almidón de yuca por acetilación en extrusión reactiva (Fonseca Col., 2019) sin embargo no realizaron el estudio reológico.

Por otro lado, existen trabajos en los que se realizó el estudio reológico para determinar cambios en la viscosidad, así como el tipo de comportamiento de flujo del almidón modificado como el de Guerra-Della Valle y Col., 2009, en este caso el almidón utilizado es de plátano. Otro trabajo muy similar es el presentado por Morales y Col., 2014, en el cual modificaron almidón de plátano sin hacer uso de la extrusión reactiva, el análisis reológico se realizó para determinar el índice de flujo y evaluar la fluidez de este.

Como se puede ver, la modificación físico-química de almidón específicamente de yuca y su evaluación reológica no ha sido ampliamente reportada, por esta razón se pretende realizar dicha modificación, así como el estudio pertinente, para evaluar los efectos tanto estructurales, morfológicos y reológicos del almidón termoplástico obtenido por este método.

OBJETIVOS

1.12.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar las propiedades reológicas y mecánicas de almidón de yuca modificado mediante acetilación y termoplastificación in situ por extrusión reactiva.

1.12.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Modificar químicamente el almidón mediante acetilación.
2. Obtener almidón termoplastificado, mediante extrusión reactiva.
3. Realizar la caracterización para el estudio estructural (FT-IR, DRX, TGA, DSC, grado de sustitución, ángulo de contacto) y morfológico (SEM) del almidón termoplastificado.
4. Evaluar el efecto del proceso de extrusión reactiva sobre las propiedades mecánicas del almidón modificado mediante ensayos de tensión, así como las propiedades reológicas del mismo.

1.13 HIPÓTESIS

Es posible modificar las propiedades mecánicas, estructurales y reológicas del almidón en un solo proceso, mediante la termoplastificación por medio de acetilación en extrusión reactiva.

Capítulo II: Metodología

A continuación, se dará una descripción de los procesos para el acondicionamiento y procesamiento del almidón para obtener almidón termoplástico.

2.1 MATERIALES

En el presente trabajo se empleó almidón de yuca obtenido de Industrias Ragar S.A. DE C.V. con números de lote N 1312-55 y 010219-039 (Ciudad de México), glicerol ACS con 99.8 % de pureza, obtenido de Fermont PA Cert. Con número de lote 818161 y ácido acético con 99.7 % de pureza, obtenido Aldrich Chemical Company. Inc.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDÓN NATIVO

Para iniciar con el procesamiento del almidón, se realizó una caracterización a la materia prima, para conocer sus propiedades morfológicas y estructurales. El almidón de yuca se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM, por *Scanning Electron Microscope*), difracción de rayos X (XRD, por *X-ray diffraction*) y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR, por *Fourier-transform infrared spectroscopy*), con la finalidad de conocer las características del almidón antes de ser procesado y modificado.

2.3 PREPARACION DEL ALMIDÓN DE YUCA

Para acondicionar el almidón para su procesamiento, se determinó el contenido de humedad presente en el almidón. Posteriormente, se acondicionaron 9 muestras, las cuales se diferencian en el contenido de agua y glicerol, tres muestras contienen 35 % agua y 30 % glicerol, siendo el factor variable entre ellas el porcentaje de ácido acético (0, 3 y 5 %), las siguientes tres muestras contienen 30 % agua y 35 % glicerol. Finalmente, están las que contienen 30 % agua y 30 % glicerol, estos dos últimos grupos también tienen como factor variable el porcentaje de ácido acético (0, 3 y 5 %). En la Tabla 5 se observan cada una de las muestras, con el contenido de almidón, agua, ácido acético y glicerol.

Tabla 5. Porcentaje de agua, ácido acético y glicerol de las diferentes muestras preparadas.

TS1- 35A-30G-0A	35	0	30
TS2-30A-35G-0A	30	0	35
TS3-30A-30G-0A	30	0	30
TS4-30A-35G-3A	30	3	35
TS5-30A-35G-5A	30	5	35
TS6-35A-30G-3A	35	3	30
TS7-35A-30G-5A	35	5	30
TS8-30A-30G-3A	30	3	30
TS9-30A-30G-5A	30	5	30

2.3.1 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD

Se pesaron tres muestras de 1 g, posteriormente se introdujeron a una estufa a 70 °C por 2 horas. Una vez transcurrido este tiempo las muestras fueron pesadas nuevamente para así poder estimar el porcentaje de humedad. Para determinar el % de humedad (% h) en el almidón se usó la siguiente fórmula:

$$\% h = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100$$

Donde; P_i = peso inicial y P_f = peso final

Como se mencionó anteriormente se utilizaron tres muestras, por esta razón el cálculo se hizo para cada una de ellas, de estos tres porcentajes se obtiene un promedio y este valor se tomó como el porcentaje de humedad con el que se trabajó. Una vez conociendo el % de humedad se realizaron los cálculos para el factor de corrección de humedad, los cuales se hicieron a partir de la siguiente fórmula:

$$F_c = 1 - \left(\frac{100\% - \% \text{ humedad del almidon}}{100\% - \% \text{ humedad requerida}} \right)$$

El porcentaje de humedad se sustituye en la fórmula, así como el porcentaje de agua que se desea tener en las muestras, en esta investigación el porcentaje de humedad requerida era del 30 y 35 %, debido a esto se realizaron los cálculos para estos porcentajes. Una vez determinados estos valores y nuevamente utilizando el % h se procedió a calcular los gramos de almidón en base seca que se tienen en la muestra.

Finalmente, a partir de los valores obtenidos previamente y utilizando la fórmula siguiente, se obtuvo la cantidad de agua que se debía agregar para obtener las muestras con la humedad necesaria.

$$g_{\text{agua}} = F_c * g \text{ de almidon en base seca}$$

Es importante mencionar que las muestras se prepararon en volumen de un 1 kg. Además en el caso del porcentaje de plastificante agregar, no fue necesario realizar los mismos cálculos que en el caso del agua, ya que el porcentaje de glicerol se determinó en relación al almidón en base seca, es decir, en el caso de las muestras que requerían el 35 % de glicerol se les agregaron 350 mL del mismo y para las muestras al 30 % de glicerol, la cantidad agregada de este fue de 300 mL.

2.3.2 PREPARACIÓN DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO

MEZCLADO EN FUNDIDO: EXTRUSIÓN EN DOBLE HUSILLO

En la Figura 13 se muestra el proceso de extrusión reactiva del almidón de yuca, dicho proceso comienza con la preparación o acondicionamiento del almidón nativo, en esta etapa se agrega el porcentaje de agua y ácido acético, para después dejar reposar, en la siguiente etapa se le agrega el glicerol y se mezcla con ayuda de una batidora para así poder ser llevada al extrusor. En el extrusor la mezcla sufre una serie de modificaciones tanto físicas como químicas y es la etapa más importante del proceso, debido a que si los parámetros de temperatura, velocidad de tornillo o la geometría de los husillos no es la correcta, el material obtenido no será el deseado, ya que estos factores son claves para la modificación, homogenización y plastificación.

Después del proceso de extrusión, el material obtenido debe dejarse enfriar para después ser cortado en pellets y de esta manera ser procesado para la obtención de láminas termoplásticas.



Figura 13. Diagrama de proceso de termoplastificación del almidón nativo.

Las muestras fueron acondicionadas con ácido acético al 3 y 5 % y se le adicionó un volumen total de agua de 30 y 35 %, se dejaron reposar por 16 h, a 4 °C. Antes de ser procesadas se les agrego el 30 y 35 % de glicerol, y se mezcló utilizando una batidora hasta obtener una muestra homogénea. Para el procesamiento de las muestras se utilizó un alimentador de polvos (S18137, K-TRON SODER, 2002) con una alimentación promedio de 20 g/min. Se empleó un extrusor de doble husillo (Werner y Pfleiderer, modelo ZSK-30, EUA, Figura 14) con un diámetro de 19 mm y un L/D = 29, con una configuración estándar de gelificado, utilizando un perfil de temperaturas de 50, 90, 100, 100, 100 °C de la zona de alimentación a la zona del dado (1/8 de diámetro con dos salidas) a una velocidad de 50 rpm.

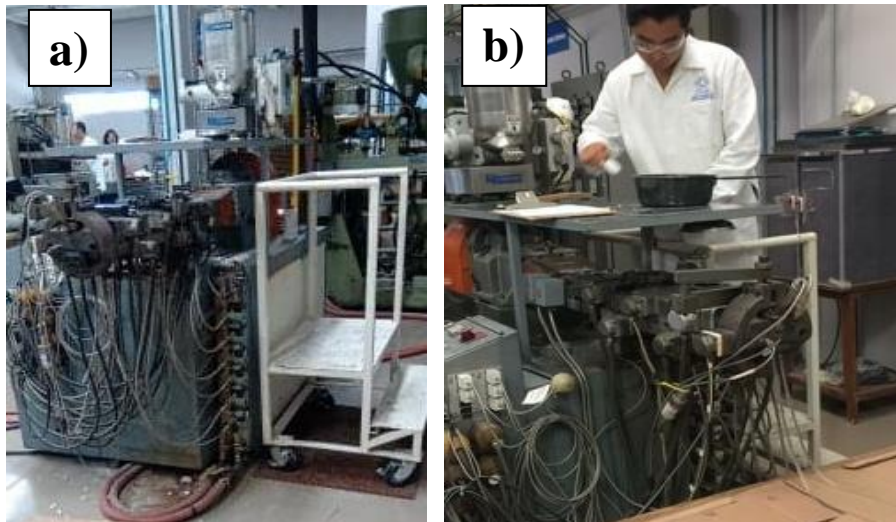


Figura 14. a) extrusor de doble husillo (Werner y Pfleiderer, modelo ZSK-30, EUA); b) Almidón procesado en el extrusor.

La configuración de los husillos y las cinco zonas de calentamiento son importantes para lograr una buena fundición, plastificación y calidad del material. La zona 1 sirve para acondicionar y mezclar de mejor manera, para obtener una buena homogeneidad, en la zona 2 por efecto de la temperatura el almidón gelatinizara y comenzara la modificación debido a la descomposición y reorganización del almidón, las siguientes zonas consolidan la modificación química en el momento que el glicerol y el ácido acético se introduce en la estructura del almidón permitiendo así la termoplastificación y la obtención del material deseado, en la Figura 15 se muestra la configuración de los husillos utilizados en el procesamiento.

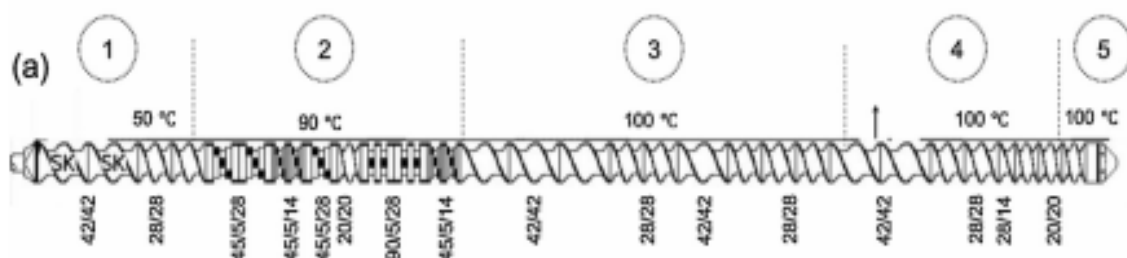


Figura 15. Configuración de los husillos.

Al terminar la etapa de la extrusión reactiva, el material es obtenido en forma de hilos, los cuales se acomodarán sobre una superficie limpia y a temperatura ambiente con la finalidad de enfriar el material termoplástico, a continuación, se procederá a cortar los hilos de almidón termoplástico para la obtención de pellets, como se observa en la Figura 16 (Series 750 pelletiser, Accrapak Systems LTD. 750/3, Inglaterra), de esta manera se reduce el tamaño del material para lograr una mejor fundición, al momento de realizar las láminas. Los pellets se secaron en una estufa por 24 horas a 70 °C.

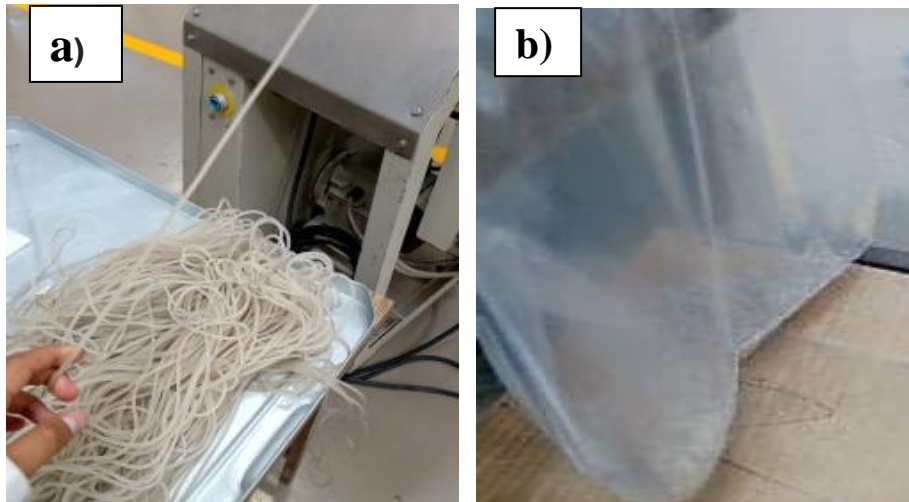


Figura 16. a) almidón entrando a la maquina peletizadora; b) obtención de pellets.

2.4 ELABORACIÓN DE LÁMINAS

Una vez secado los pellets durante 24 horas se llevaron a un molino para reducir su tamaño y así tener un mejor fundido y una superficie más homogénea en las láminas. Posterior al enfriamiento se llevó el material molido a dos prensas hidráulicas, estas se muestran en la Figura 17 (PHI, modelo Q230H-X4A, EUA) las prensas se utilizaron para la elaboración de las láminas, una de las prensas es usada para el calentamiento, en la cual el material molido se funde debido a la temperatura y presión a la que es sometido, formando así la lámina requerida, la otra prensa es de enfriamiento, en la cual la lámina debido al enfriamiento tomó una mayor consistencia.



Figura 17. Prensas hidráulicas para la elaboración de las láminas.

El proceso para la obtención de las láminas es por moldeado por compresión, esta etapa consiste en pesar 80 g de los pellets, ponerlos en medio de dos placas de acero y se meten a la prensa, la cual ya está a la temperatura requerida (190 °C), con un tiempo de residencia de 10 min. en la prensa de calentamiento y se sometió a diferentes presiones durante este tiempo, estas condiciones se encuentran especificadas en la Tabla 6, en la cual se indica el tiempo y presión, respectivamente, a las cuales debe estar el material para un óptimo resultado, una vez transcurrido este tiempo, las placas de acero se pasan a la segunda

prensa, en la cual fueron enfriadas, en esta prensa, las placas no sufrieron cambios en la presión, ya que estuvieron durante 10 min bajo una misma presión de 15 toneladas. Las láminas obtenidas se muestran en la Figura 18.

Tabla 6. Condiciones de presión y tiempo para la obtención de placas.

CONDICIONES PARA ELABORACION DE PLACAS (190° C)	
TIEMPO (min)	PRESION (Tons)
3	0
2	5
1	10
1	15
3	20
ENFRIAMIENTO A 15 tons por 10 min.	

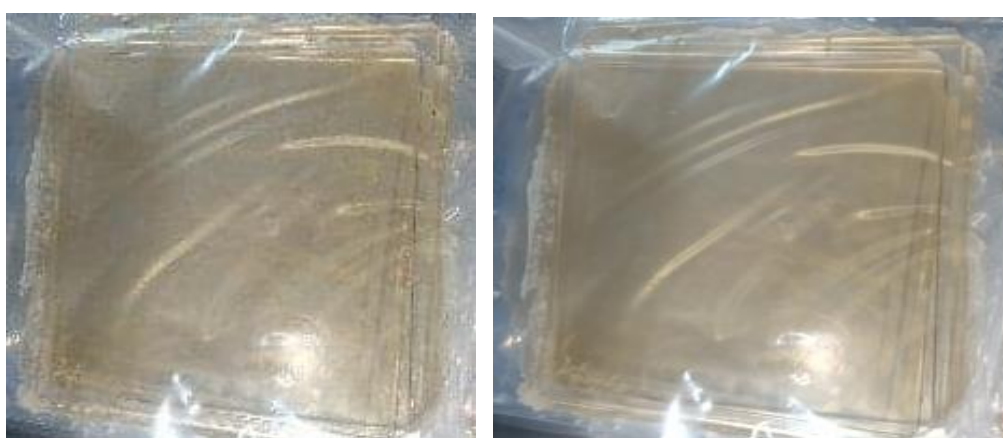


Figura 18. Placas de almidón termoplástico.

2.5 CARACTERIZACIÓN

Para el estudio estructural y morfológico, el material fue caracterizado por diversas técnicas, las cuales se enlistan y especifican a continuación.

2.5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM, por *Scanning Electron Microscope*)

La caracterización del almidón nativo de yuca nativo se realizó en un microscopio electrónico de barrido (SM-510, TOPCON). Las muestras se recubrieron con oro-paladio y se colocaron en una cinta de carbono doble cara. El voltaje utilizado fue de 15 KV y se evaluó a 1000x, 2000x y 3000x magnificaciones.

2.5.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD, por *X-ray diffraction*)

Para el análisis de difracción de rayos X (XRD) la muestra se colocó en un portamuestras y se analizó de 5° a 80° en 2θ, con un voltaje de 40 KV en un difractómetro (D8 Advance, ECO De Bruker).

2.5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR, por *Fourier-transform infrared spectroscopy*)

Para la obtención de los espectros de infrarrojo del almidón nativo, TS se utilizó un espectrómetro (Thermo scientific, IS5,) acoplado a un ATR (Reflexión Total

Atenuada) (PIKE Technologies, EUA) en un intervalo de longitud de onda de 4000 a 500 cm^{-1} con 64 scans.

2.5.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA, *por Thermal Gravimetric Analysis*)

El comportamiento de degradación térmica de los materiales se realizó mediante análisis termogravimétrico (TGA) (modelo TGA Q500, TA Instruments) con una rampa de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera inerte (N_2) de 25 a 600 $^{\circ}\text{C}$ y se introdujo inmediatamente oxígeno hasta los 800 $^{\circ}\text{C}$ para la favorecer la oxidación del material.

2.5.5 ANÁLISIS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC, *por Differential Scanning Calorimetry*)

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizará en un calorímetro (TA instruments, Discovery series DSC 2500), de 25 a 150 $^{\circ}\text{C}$ para procesos de calentamiento-enfriamiento-calentamiento con una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno (N_2).

2.5.6 GRADO DE SUSTITUCIÓN

El grado de sustitución se determinó por el método de Wuzburg (Wurzberg, 1964), en el cual en un matraz Erlenmeyer se agrega 1 g de muestra y se adicionan 50 mL de etanol al 75 %, la mezcla se coloca en agitación a una temperatura de 60 $^{\circ}\text{C}$ por 35 min. Posteriormente, se enfrió y se agregaron 40 mL de hidróxido de potasio al 0.5 M, se dejó en agitación por 24 horas. Finalmente, se realizó una titulación con ácido clorhídrico al 0.5 M usando fenolftaleína como indicador. Para el cálculo del grado de sustitución, así como para el porcentaje de acetilación se utilizaron las siguientes formulas:

$$\begin{aligned} & \% \text{ de grupos acetilos sustituidos} \\ & = \frac{(V_{\text{blanco}}) - (V_{\text{muestra}}) * N \text{ del HCl} * 0.043 * 100}{\text{gramos de la muestra (base seca)}} \end{aligned}$$

Dónde: 0.043 = miliequivalentes del grupo acetilo

El grado de sustitución (DS) es el número promedio de grupos acetilo introducidos por unidad de glucosa y se calculó con la siguiente fórmula:

$$\text{Grado de Sustitución (DS)} = \frac{162 * \% \text{ acetilo}}{4300 - (42 * \% \text{ acetilo})}$$

Donde:

162 = Peso molecular de la unidad de anhidroglucosa.

4300 = 100 x peso molecular del grupo acetilo

42 = Peso molecular del grupo acetilo

2.5.7 ÁNGULO DE CONTACTO

La determinación de los ángulos de contacto, se realizó mediante el empleo de un goniómetro (Ramé Hart modelo 100-00). Cada dato de ángulo de contacto determinado, es el resultado del promedio de 10 medidas de ángulos de contacto

estáticos medidos sobre la superficie de la placa analizada. Cada medida consiste en 7 μL de agua desionizada, que es puesta sobre la superficie de la placa y a continuación se mide el ángulo.

2.5.8 ENSAYO DE TENSIÓN-DEFORMACIÓN

Las pruebas mecánicas de tensión-deformación se realizarán bajo el lineamiento de la norma ASTM-D-638 a una velocidad de 50 mm/min (2 in/min), con una separación de mordazas de 63.5 mm (2.5 in) estos ensayos se realizaron en una máquina universal (SFM 100KN, United Testing Systems).

2.5.9 REOLOGÍA CAPILAR

El análisis reológico se realizó en un reómetro capilar (marca INSTRON modelo 4467) provisto de un barril (9.52 mm) calentado a 190 °C mediante resistencias eléctricas y un dado con un orificio de dimensiones capilares, siendo el utilizado de una relación L/D de 30mm. Es uno de los métodos desarrollados para el estudio de las propiedades de flujo de los polímeros fundidos, la cual consiste en hacer pasar el material fundido a través de un orificio de dimensiones capilares, con una cierta longitud, midiendo la fuerza necesaria para hacerlo pasar a través de éste, a velocidad constante, según la norma ASTM D1238. Para el análisis de los datos obtenidos se utilizó el modelo de Ley de potencia, con este se calcularon los parámetros reológicos: índice de consistencia (k) e índice de comportamiento de flujo (n), y de esta manera comprobar el comportamiento de la viscosidad.

2.5.10 REOLOGÍA ESTACIONARIA

Para la reología estacionaria se utilizó un reómetro modular y compacto de oscilación (marca PHYSICA modelo MCR301) a 190 °C. Para el análisis de los datos obtenidos se utilizó el modelo de Ley de potencia, con el fin de determinar el comportamiento de la viscosidad aparente en las muestras. Un modelo reológico es una relación matemática que permite caracterizar la naturaleza reológica de un fluido, estudiando la deformación dada a una tasa de corte específica (Bedoya y Cardona, 2009).

La ley de potencia es un modelo de dos parámetros para el cual la viscosidad absoluta disminuye a medida que la tasa de corte aumenta (Bedoya y Cardona, 2009).

La relación entre la tasa de corte y el esfuerzo de corte está dada por la siguiente ecuación:

$$\tau = k \dot{\gamma}^n$$

Dónde:

τ : Esfuerzo cortante (Pa)

k : Coeficiente o índice de consistencia de flujo (Pa.sⁿ)

$\dot{\gamma}$: Velocidad de deformación (1/s)

n : Índice de comportamiento al flujo o índice de flujo.

Los siguientes valores corresponden a un ejemplo de cálculo realizado para la muestra TS1-35A-30G-0A, este procedimiento se repitió para todas las muestras y en cada caso se calculó la velocidad de flujo [g/s], esfuerzo cortante [Pa] y el gradiente de velocidad [1/s] de la cual se realiza un Reograma log ($\dot{\gamma}$) vs. log (τ), como se observa en la Figura 19.

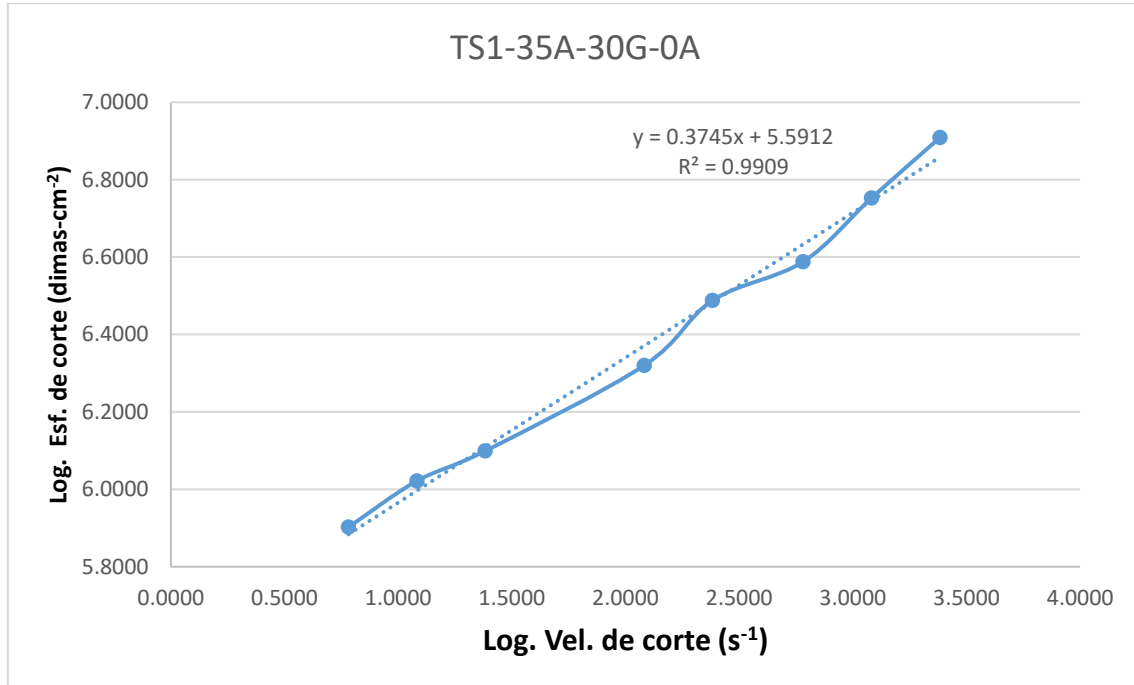


Figura 19. Representación del modelo de Ley de potencia para la muestra TS1-35A-30G-0A.

Los valores de índice de comportamiento (n) a 190 °C se obtienen de la gráfica tomando en cuenta la ecuación que corresponde a la Ley de Potencia aplicada para fluidos pseudoplásticos.

$$\tau = k \dot{\gamma}^n$$

$$\log \tau_0 = \log k + n \log \dot{\gamma}_w$$

De donde se obtiene la pendiente que será el valor de n :

Pendiente (n) = 0.3745

Para el cálculo del índice de consistencia (k) a 190 °C, de acuerdo a la Figura 19 el intercepto es igual a 5.5912, aplicando la ecuación antes mencionada:

$$\log \tau_0 = \log (5.5912) + (0.3745) \log \dot{\gamma}_w$$

$$k = \text{antilog } 5.5912$$

$$\mathbf{k = 390121,603}$$

Este procedimiento se repitió para todas las muestras, de esta manera se determinó los valores de los índices de consistencia (k) e índices de comportamiento de flujo (n) reportados en el capítulo III.

Capítulo III: Resultados

3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

El análisis de FT-IR se realizó para conocer mediante la formación o desaparición de bandas características pertenecientes a grupos funcionales característicos del almidón acetilado como lo son los grupos carbonilos, así como también cambio de intensidades en las mismas, ya que esto indicaría que el material sufrió una modificación química. En la Figura 20 se observa el mecanismo de reacción propuesto para la modificación química del almidón por acetilación, como se muestra, los grupos acetilos reemplazan a los grupos hidroxilos, el almidón cuentan con tres grupos hidroxilos disponibles por cada unidad de anhidroglucosa (Miladinov y Hanna, 2000). Esto causaría que las bandas características del grupo -OH, muestren una disminución en la intensidad y amplitud, de esta forma se comprueba que el almidón fue modificado y por ende contiene grupos acetilo en su estructura.

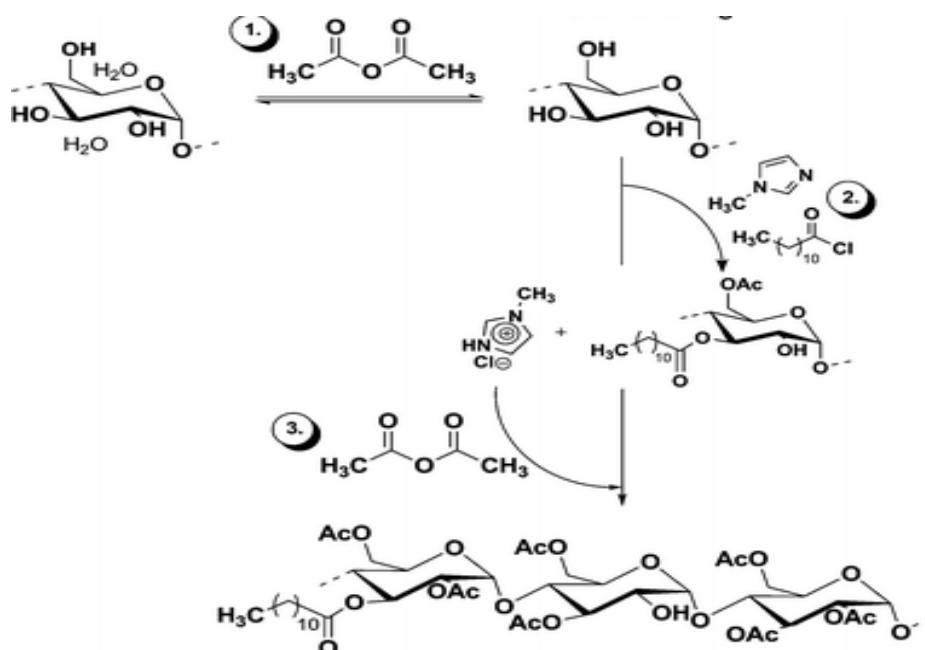


Figura 20. Acetilación del almidón.

El almidón nativo en la Figura 21 mostró una banda a 3315 cm⁻¹; la cual corresponde a la vibración de tensión de los grupos -OH libres enlazados intra e intermolecularmente presentes en las unidades de anhidro glucosa de la amilosa y la amilopectina (Ruiz, 2006). En la región conocida como la huella dactilar característica de los almidones y que comprende de 400 y 1200 cm⁻¹ (Olsen, 1990), se obtuvieron algunas bandas características, atribuidas al estiramiento del enlace C-O (Goheen y Wool, 1991). La banda alrededor de 1015 cm⁻¹ se atribuye al estiramiento C-O de la cadena de C-O-C en el polisacárido; las bandas cercanas a 1081 y 1150 cm⁻¹ son características del estiramiento C-O del anillo del anhidro glucosa; en tanto que la banda cercana a 930 cm⁻¹ se asigna a la vibración del enlace glucosídico α-(1-4) (Garg, 2011) .

También se muestran los espectros de FT-IR pertenecientes al almidón termoplástico modificado obtenido mediante extrusión reactiva a un contenido de agua del 30 % y de plastificante del 35 %. El almidón modificado químicamente se obtuvo mediante acetilación empleando como agente el ácido acético, al 0, 3 y 5 % en base húmeda del almidón. En los espectros se observaron diferentes bandas entre 550-900 cm^{-1} las cuales son atribuidas a las vibraciones de estiramiento del anillo de anhidro glucosa (Xu, Dzenis, y Hanna, 2005). De igual manera se pudieron observar bandas entre 900-1200 cm^{-1} atribuidas a la elongación del enlace C-O, perteneciente al almidón, por lo que al ser características de este, no se encontraron variaciones entre los diferentes tratamientos, es decir todas las muestras presentan dichas bandas (Olsen, 1990). También apareció la banda a 1715 cm^{-1} producto de las vibraciones del grupo carbonilo presente en el almidón acetilado, es por eso que esta se considera como banda característica del almidón acetilado (Colthup, 1990); (Mano J.F., Koniarova D., 2003), como se pudo apreciar, esta banda fue más intensa en la muestra TS5-30A-35G-5A, esto debido a su mayor contenido de ácido acético, ya que la muestra TS4-30A-35G-3A, solo presenta una pequeña banda de intensidad baja, mientras que la muestra TS2-30A-35G-0A no la presenta debido a su nulo contenido de ácido acético.

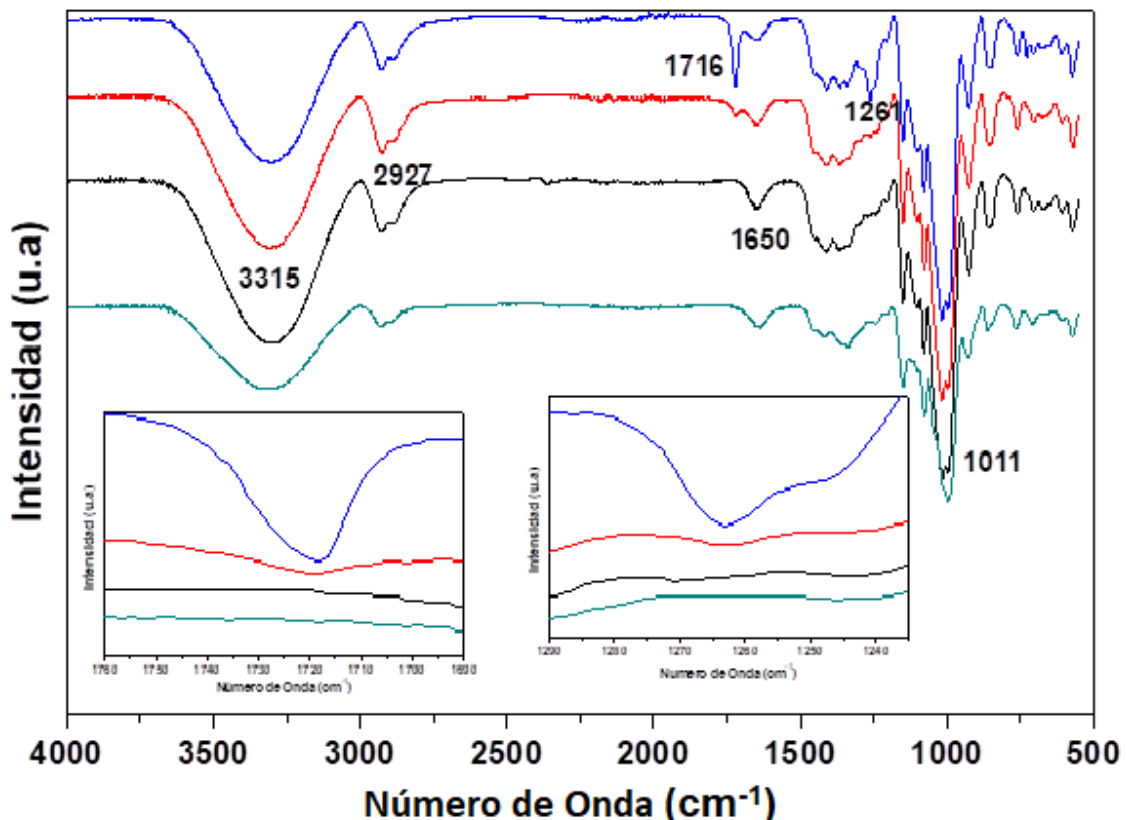


Figura 21. Espectros FT-IR de almidón nativo y termoplástico. Composición 30 % agua-35 % glicerol (-----) almidón nativo, (-----) TS2-30A-35G-0A (-----) TS4-30A-35G-3A, (-----) TS5-30A-35G-5A.

Por otro lado, la Figura 22 presenta los espectros pertenecientes al almidón termoplástico modificado obtenido mediante extrusión reactiva con un porcentaje de agua del 30 % y de glicerol del 30 %. La banda a 3315 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones por estiramiento de los grupos $-\text{OH}$, la cual presentó una menor variación en intensidad y amplitud de la banda, con respecto a los otros tratamientos, esto debido a que el porcentaje de plastificante es el mismo al del agua y se atribuye a que la interacción del plastificante con el almidón puede ser débil, lo que puede indicar una menor fragmentación y disolución de los granos de almidón, lo que genera una menor intensidad en la banda (Murrieta y col., 2019). Otra particularidad que presentan estos espectros, es que las bandas a 1715 y a 1260 cm^{-1} , características de la acetilación (Colthup N., 1990); (Mano J.F., Koniarova D., 2003), tiene prácticamente la misma intensidad entre las muestras TS8-30A-30G-3A y TS9-30A-30G-5A. Diversos autores han reportado cambios en la intensidad debido al grado de sustitución, la reactividad del compuesto utilizado o el tiempo de reacción (Guerra y col., 2008).

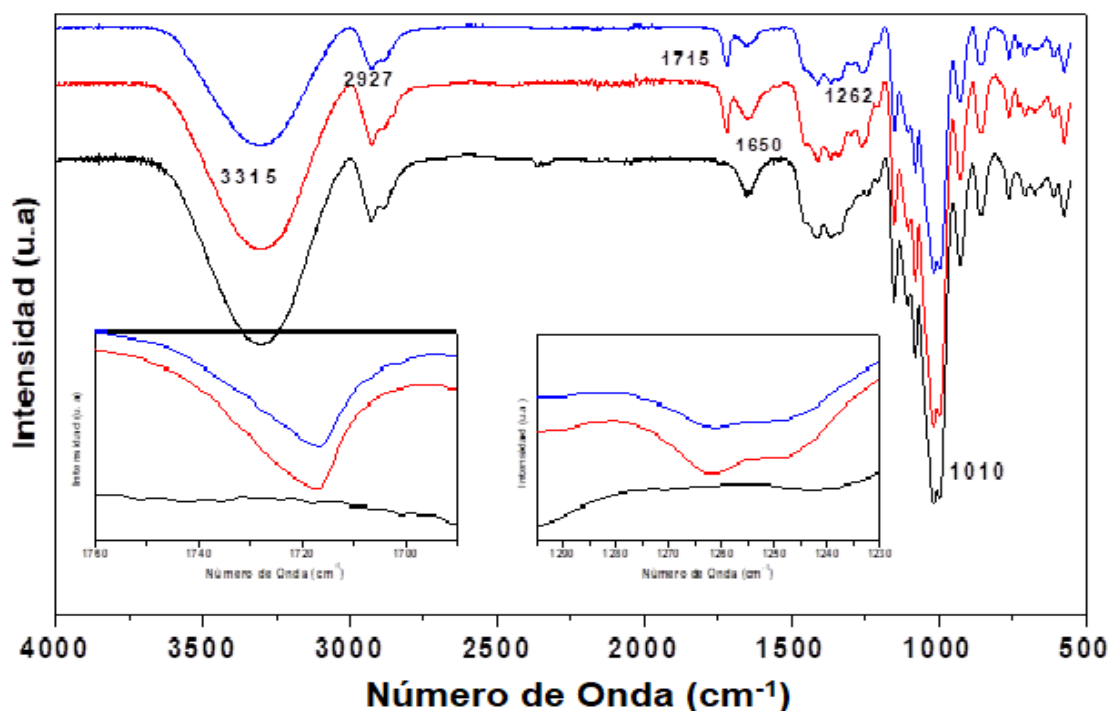


Figura 22. Espectro FT-IR de las muestras con composición 30 % agua-30 % glicerol (----) TS3-30A-30G-0A, (-----) TS8-30A-30G-3A, (-----) TS9-30A-30G-5A.

Finalmente, la Figura 23 contiene los espectros pertenecientes al almidón termoplástico modificado obtenido mediante extrusión reactiva con un porcentaje de agua del 35 % y de glicerol del 30 %. A diferencia de las demás muestras se observó en la muestra TS7-35A-30G-5A, la presencia de una banda a 1260 cm^{-1} correspondiente a la formación de grupos éster entre el ácido acético y los grupos OH del almidón, de acuerdo a diversos autores, esta banda corresponde específicamente al estiramiento del enlace C-O de los grupos acetilo (Mano J.; Koniarova D., 2003) como se muestra en la Figura 23, esta banda es más notoria en esta muestra, debido a que fue modificada con el 5 % de ácido acético, es

decir, al tener mayor porcentaje de ácido en su contenido, la señal de la banda obtenida es mayor con respecto a las muestras con menor contenido de ácido acético. Por esta razón la muestra TS6-35A-30G-3A también presentó la banda a 1260 cm^{-1} pero con una intensidad menor debido a que solo contiene 3 % de ácido acético. Por último, la muestra TS1-35A-30G-0A y el almidón nativo no presentaron la formación de dicha banda comprobando de esta manera la ausencia de ácido acético.

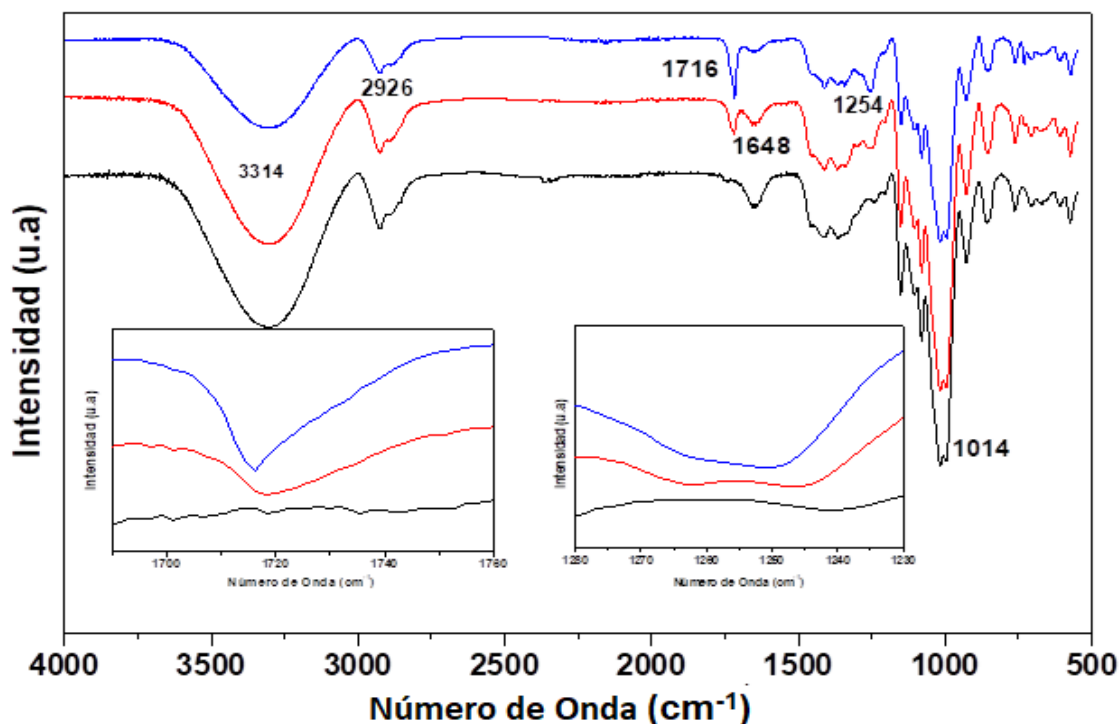


Figura 23. Composición 35 % agua-30% glicerol (----) TS1-35A-30G-0A, (-----) TS6-35A-30G-3A, (-----) TS7-35A-30G-5A.

La banda alrededor de 1716 cm^{-1} se observa en todos los tratamientos, excepto en las muestras sin acetilar, por esta razón se realizó un acercamiento en esta región en todos los tratamientos para una mejor apreciación, esta presentó un incremento en la intensidad a medida que el almidón tenía una mayor modificación con respecto al grado de acetilación, relacionando así la intensidad de la banda con el porcentaje de ácido acético empleado durante el proceso de extrusión reactiva, en donde esta banda es característica del almidón acetilado y concuerda con lo reportado por diversos autores (Della, 2007); (Xu y Col., 2005); (Guerra y col., 2008). Igualmente, esta banda también puede incrementar conforme mayor sea el tiempo de reacción (Guerra y col. 2008), no obstante, en este caso no aplica ya que todas tuvieron el mismo tiempo de reacción. Por lo que, este incremento en la banda es atribuido a la reactividad o grado de modificación que tuvo el ácido acético sobre el almidón durante la extrusión reactiva.

Con base en los análisis realizados, se comprobó la acetilación del almidón, por medio de la presencia de la banda a 1716 cm^{-1} y 1260 cm^{-1} , así como el aumento en la intensidad de esta banda conforme mayor era el contenido de ácido acético, también se observaron con mayor intensidad cuando el porcentaje de agua es mayor, esto debido a que las moléculas de ácido acético reemplazan a las de agua, por ende, al haber mayor cantidad de estas, la cantidad de moléculas entrantes es mayor (López y col., 2010). Las bandas a 1716 cm^{-1} y 1260 cm^{-1} no aparece en el espectro del almidón nativo (Figura 21) y tampoco en las muestras TS1-35A-30G-0A, TS2-30A-35G-0A, TS3-30A-30G-0A, debido a que estas muestras no fueron modificadas en presencia de ácido acético (acetilación). Con respecto al porcentaje de glicerol empleado, cuando este es mayor o igual al porcentaje de agua, la banda a 3315 cm^{-1} fue más intensa, esto se atribuye a que la interacción del plastificante con el almidón puede ser débil, lo que puede indicar una menor fragmentación y disolución de granos de almidón (Murrieta y col., 2019).

3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de las fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético. Un difractograma de rayos X recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ) obteniéndose una serie de picos (Perez, 2012).

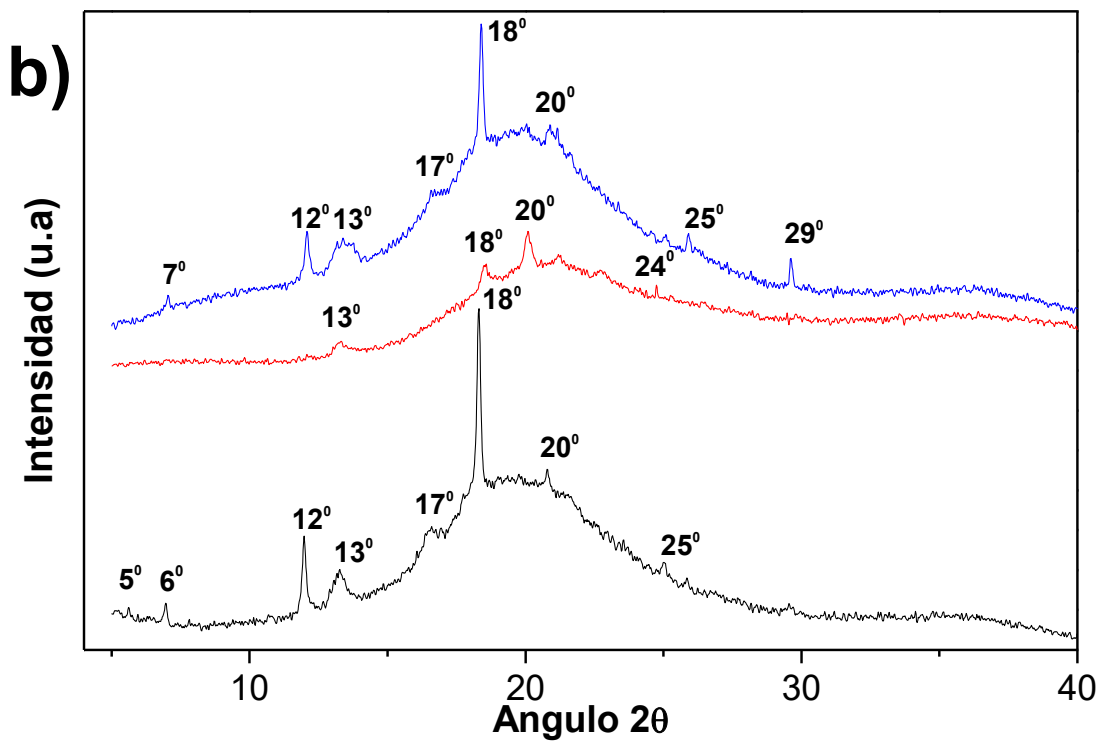
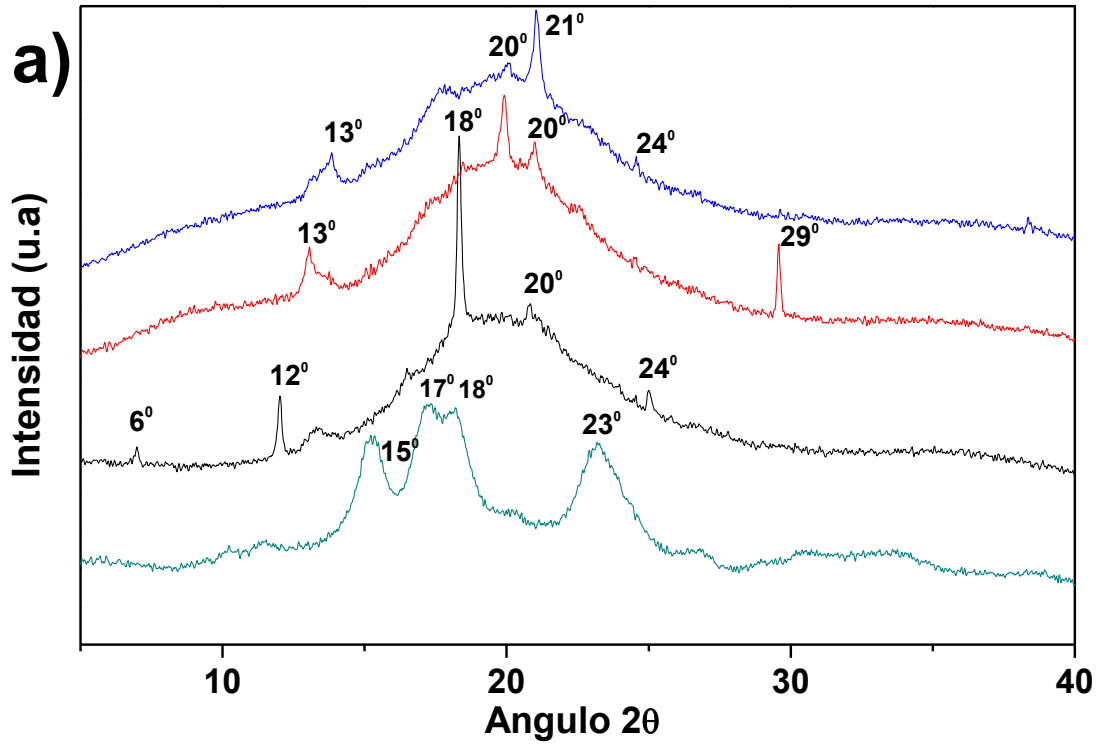
A los gránulos del almidón se les han atribuido tres estructuras cristalinas asociadas a tres patrones de difracción de rayos X designados como el tipo A, B y C. Estas estructuras cristalinas son producto del empaquetamiento de las dobles hélices de amilopectina en espirales helicoidales (Frost, K.; Kaminski, D; Kirwan, G.; Lascaris, 2009). En los almidones granulados las conformaciones de una sola hélice, incluidos los complejos de amilosa-lípidos, también pueden estar presentes dando lugar a la llamada cristalinidad de tipo V, que se clasifica en tres tipos de tipo V_h , V_a y E_h que varían según el grado de desorganización alcanzado, la composición del almidón y las propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas resultantes (Fonseca y col., 2019). La cristalinidad tipo V se caracteriza por los picos en $2\theta = 20^\circ$, 7° y 13° (López y col., 2008). En los tratamientos realizados, en el caso de los picos a 20° y 13° están presentes en todos los tratamientos, sin embargo, el pico en 7° no está presente.

En la Figura 24 se muestran los difractogramas de rayos X del almidón termoplástico modificado obtenido mediante extrusión reactiva mediante acetilación a diferentes porcentajes de agua y del plastificante. En la Figura 24a se muestra el patrón del almidón nativo tipo C típica de los almidones procedentes de raíces como fuente botánica, ya que presenta el pico característico $2\theta = 18^\circ$, patrón característico del tipo B, además, se encontraron picos característicos del patrón A, en $2\theta = 15, 17, 23^\circ$. A diferencia del almidón nativo, una vez que el almidón fue termoplastificado mediante el proceso de

extrusión los picos de cristalinidad disminuyeron su intensidad por efecto de la desorganización, debido a esto, el difractograma de la muestra TS3-30A-30G-0A presenta los picos característicos de la cristalinidad V_h en $2\theta = 6^\circ, 12^\circ, 20^\circ$ y 24° (Ghanbari y col., 2018), estos picos se muestran con mayor intensidad que en las muestras acetiladas, atribuido a la desorganización en la estructura cristalina debido al proceso de gelatinización, disrupción granular y desorganización de las hélices de amilopectina por efecto del cizallamiento y las altas temperaturas, facilitado por la presencia del agua y el glicerol (Fonseca y col., 2019).

También se pudo observar que el porcentaje de agua y plastificante no afecta en la formación de los picos, ni en la intensidad de estos, ya que en los diversos tratamientos realizados se obtuvieron picos a $2\theta = 12^\circ, 13^\circ, 18^\circ$ y 21° . El pico a 18° es atribuido a la estructura tipo E_h la cual consiste en siete hélices individuales de amilosa acomplejadas con moléculas plastificantes, mientras que el pico a 12° se asigna a la estructura de tipo V_h , la cual es un complejo de amilosa de seis hélices simples (Area y col. 2019). Estos picos característicos se ilustran en la Figura 24b en la cual se observó que el pico a 18° de igual manera disminuye en intensidad conforme el grado de acetilación, esto por la desorganización cristalina. También se observó que las muestras TS2-30A-30G-0A y TS5-30A-35G-5A presentan estructura V_h debido a los picos a $2\theta = 6^\circ, 12^\circ, 20^\circ, 24^\circ$.

Los resultados mostrados en la Figura 24c demostraron que el almidón tuvo cambios en la cristalinidad después del procesamiento. El análisis al almidón demostró una cristalinidad tipo C. Sin embargo, los cambios en la estructura cristalina del almidón después del procesamiento por extrusión reactiva son visibles en los difractogramas, por lo cual se pudo observar una predominancia de la cristalinidad tipo V_h con los picos característicos en V_h en $2\theta = 6^\circ, 12^\circ, 20^\circ$ y 24° (Ghanbari y col., 2018). Uno de los cambios más notables entre los picos es la intensidad de estos, siendo más intensos en las muestras sin ácido acético, debido a la pérdida de cristalinidad por el ácido acético y a la desorganización en la estructura. Los cambios observados en las muestras acetiladas, son prácticamente los mismos, presentaron picos característicos de la cristalinidad V_h y E_h , lo que confirma la modificación química del almidón por medio de la acetilación.



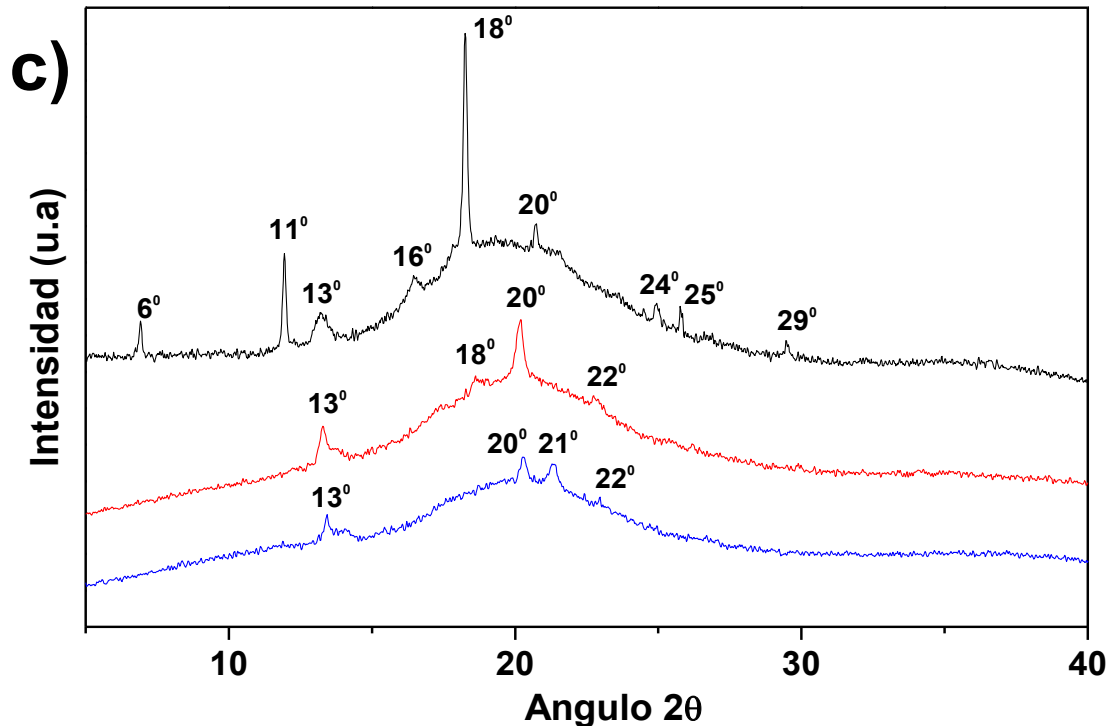


Figura 24. Espectros DRX de almidón nativo y termoplastificado. A) Composición 30 % agua-30 % glicerol (-----) almidón nativo (----) TS3-30A-30G-0A, (-----) TS8-30A-30G-3A, (-----) TS9-30A-30G-5A. B) Composición 30 % agua-35 % glicerol, (-----) TS2-30A-35G-0A (-----) TS4-30A-35G-3A, (-----) TS5-30A-35G-5A. C) Composición 35 % agua-30 % glicerol (----) TS1-35A-30G-0A, (-----) TS6-35A-30G-3A, (-----) TS7-35A-30G-5A.

3.3 ÁNGULO DE CONTACTO

Las mediciones de ángulos de contacto es un método fiable para caracterizar la interacción entre un líquido y una superficie. Cuando la gota de agua no penetra en el sustrato, la interacción puede ser caracterizada por un ángulo de contacto si la superficie es suave y homogénea. Cuando el líquido penetra o se expande en el sustrato la interacción puede ser caracterizada por el ángulo de contacto dinámico como función del tiempo.

El método empleado para determinar el ángulo de contacto se basa en el método de la gota yacente que surge a partir del método de mojabilidad. El ángulo de contacto θ puede medirse con un instrumento llamado goniómetro, que realiza mediciones estáticas y dinámicas de los ángulos de contacto. En nuestro caso, se empleó la medición estática debido a que los sustratos utilizados son superficies planas, rígidas, químicamente homogéneas y además el líquido no penetra en los sustratos. Se deposita una gota de agua y se mide el ángulo de contacto haciendo una medición en base a la imagen dada en el monitor del goniómetro. Los ángulos de contacto fueron determinados a temperatura ambiente colocando una gota de agua desionizada sobre la superficie del sustrato correspondiente, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7. Puede observarse que las películas de almidón con menor contenido de glicerol

presentaron el mayor ángulo de contacto siendo su valor de entre $(50 \text{ y } 60 \pm 3)^\circ$, este resultado concuerda con el reportado por Ollé y col. (2014b) para películas elaboradas con almidón de mandioca y glicerol. En el caso de las muestras que contienen 35 % de agua-30 % de glicerol, el carácter hidrófobo aumenta conforme la concentración de ácido acético, esto es consistente con los resultados obtenidos por FT-IR, donde la banda característica de los grupos acetilo es más intensa conforme el porcentaje de ácido acético aumenta. La muestra TS1-35A-30G-0A, posee un ángulo de 51.69° , mientras que las muestras TS6-35A-30G-3A que contiene 3 % de ácido acético y TS7-35A-30G-5A con 5 % de ácido acético en su contenido, aumentaron aproximadamente 11° y 17° respectivamente, con respecto a la muestra sin ácido acético. La mejora en el carácter hidrófobo de estas muestras es atribuida a que algunos grupos hidroxilo del almidón, fueron reemplazados por los grupos acetilo (Ollé y Col., 2014b).

Para las muestras que contienen 30 % agua-35% glicerol, se observa que la tendencia anterior se pierde, ya que la muestra TS2-30A-35G-0A, la cual no contiene ácido acético presenta un ángulo de contacto de 64.44° , mientras que las muestras TS4-30A-35G-3A y TS5-30A-35G-5A se tuvo que el ángulo de contacto disminuye 20° y 5° , respectivamente. Con respecto a la muestra sin ácido acético, como ya se mencionó anteriormente el carácter hidrófobo depende de la sustitución de los grupos hidroxilos del almidón por grupos acetilo, por esta razón, se atribuye que el ángulo de contacto disminuye en estas muestras debido a que la cantidad de agua contenida es menor, es decir, la cantidad de grupos hidroxilos disponibles para reemplazar es menor que en las otras muestras propiciando un carácter hidrófobo. Cabe señalar que, un aumento en la cantidad de plastificante, tendería a disminuir el ángulo de contacto por incremento en el carácter hidrófobo del sistema, de acuerdo con lo reportado en la literatura (Ollé y Col., 2014). Este efecto, también se puede atribuir a la interacción del plastificante con el almidón, la cual puede ser débil, lo que propicia una menor fragmentación y disolución de granos de almidón (Murrieta y Col., 2019).

Por último, en el caso de las muestras compuestas por el 30 % de agua-30 % de glicerol se observó que el comportamiento de las muestras coincide con la tendencia de que a menor contenido de glicerol mayor ángulo de contacto, sin embargo, los cambios en el carácter hidrófobo de las muestras son menores, la muestra TS3-30A-30G-0A sin ácido acético en su contenido, presenta un ángulo de 55.13° mientras que las muestras TS8-30A-30G-3A y TS9-30A-30G-5A presentaron un aumento de 6° y 7° , respectivamente, siendo estas las muestras que menor cambio presentaron, sin embargo, estos resultados coinciden con los obtenidos por FT-IR, ya que las bandas características de los grupos acetilo, a 1716 cm^{-1} y 1260 cm^{-1} presentaron una intensidad similar entre las muestras ya mencionadas, esto es atribuido nuevamente a la cantidad de agua presente ya

que solo contiene un 30 %, por esta razón los grupos hidroxilos que pueden ser sustituidos son menos, propiciando un cambio menor en dichas muestras.

Debido a este efecto, los resultados tienen una relación con el grado de sustitución (DS) ya que, como se determinó anteriormente, a mayor grado de sustitución mayores son las propiedades hidrófobas. En el caso de las muestras con 35 % agua-30 % glicerol presentaron el mayor grado de sustitución y un mayor aumento el carácter hidrófobo.

Mientras que en el caso de las muestras con 30 % agua-30 % glicerol, los grados de sustitución fueron muy similares. A pesar de que el porcentaje entre ellas es mayor, presentaron resultados similares, coincidiendo con todos los resultados obtenidos en las otras técnicas de caracterización.

Tabla 7. Análisis del ángulo de contacto de agua superficial.

COMPOSICIÓN 35 % AGUA-30 % GLICEROL		
Muestra	% ácido acético	ángulo de contacto
TS1-35A-30G-0A	0	51.69° ± 1.71°
TS6-35A-30G-3A	3	62.88° ± 2.89°
TS7-35A-30G-5A	5	67.56° ± 2.69°
COMPOSICIÓN 30 % AGUA-35 % GLICEROL		
TS2-30A-30G-0A	0	64.44° ± 3.08°
TS4-30A-35G-3A	3	42.88° ± 3.89°
TS5-30A-35G-5A	5	60.63° ± 2.74°
COMPOSICIÓN 30 % AGUA-30 % GLICEROL		
TS3-30A-30G-0A	0	55.13° ± 3.69°
TS8-30A-30G-3A	3	61.25° ± 3.07°
TS9-30A-30G-5A	5	62.75° ± 2.54°

3.4 GRADOS DE SUSTITUCIÓN

El grado de sustitución (GS) del almidón esterificado se define como el número promedio de grupos hidroxilo sustituidos por unidad de anhidroglucosa del polímero de almidón. Como se anticipó, debido a que una unidad de anhidroglucosa posee tres grupos hidroxilos reactivos, el valor máximo de GS es 3 (V. Tupa, 2019). Los resultados obtenidos mediante el análisis GS al almidón modificado al 3 % y 5 % de ácido acético, obtenido mediante extrusión reactiva se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Grados de sustitución de almidón de yuca acetilado por extrusión reactiva.

COMP. 35 % AGUA-30 % GLICEROL				
MUESTRAS	% Ácido acético	Acetilos (%)	GS	GS (%)
TS1-35A-30G-0A	0	0.00	0.00°	0.00
TS6-35A-30G-3A	3	3.42	0.32°	31.64
TS7-35A-30G-5A	5	4.10	0.51°	50.60
COMP. 30% AGUA-35% GLICEROL				
TS2-30A-30G-0A	0	0.00	0.00°	0.00
TS4-30A-35G-3A	3	2.35	0.12°	12.00
TS5-30A-35G-5A	5	2.84	0.20°	20.00
COMP. 30% AGUA-30% GLICEROL				
TS3-30A-30G-0A	0	0.00	0.00°	0.00
TS8-30A-30G-3A	3	1.21	0.09°	9.12
TS9-30A-30G-5A	5	1.38	0.10°	10.45

Como se puede observar el porcentaje de grupos acetilo y de grados de sustitución incrementan proporcionalmente conforme aumenta la concentración de ácido acético, algunos autores (Rivas, Zamudio, & Bello, 2009) atribuyen el aumento al tiempo de reacción, argumentando que el tiempo es un factor relevante en el proceso de acetilación en almidones de plátano, sin embargo en la presente investigación, las muestras tuvieron el mismo tiempo de reacción (aprox. 4 min.) es por esta razón, que se le atribuye al aumento del porcentaje de ácido acético, coincidiendo con lo reportado por (Bhosale, R.; Singhal, 2006) en donde se encontró un comportamiento similar en la modificación de almidón de maíz ceroso con succinato anhidro de octenilo.

En las muestras compuestas por 35 % agua-30 % glicerol, en especial la TS6-35A-30G-3A y TS7-35A-30G-5A se evidencia con mayor facilidad, siendo la segunda, la que presenta mayor grado de sustitución, coincidiendo con las otras técnicas aplicadas. En la Figura 23 se observan los espectros FT-IR pertenecientes a dichas muestras, en el cual se observa una variación en las señales a 1740 cm^{-1} , estas señales aumentan de intensidad a medida que el porcentaje de ácido acético aumenta, también TS7-35A-30G-5A muestra la intensidad mayor en la banda, confirmando así cualitativamente que el grado de sustitución es mayor, lo que también explicaría el aumento en las propiedades hidrófobas reportadas en la Tabla 7.

En el caso de las muestras con composición 30 % agua-35 % glicerol, el efecto obtenido fue el mismo, es decir, el grado de sustitución aumento con respecto al

porcentaje de acetilación. Los espectros FT-IR mostraron un incremento en la intensidad de las bandas, lo cual coincide con lo obtenido. Sin embargo, esto no se vio reflejado en las propiedades hidrófobas, ya que esta muestra no presento mejoras con la acetilación, esto atribuido a que la interacción del plastificante con el almidón es débil provocando una menor fragmentación y una mala disolución de los granos de almidón, lo cual ocasiona que los granos de almidón no fundieran como se deseaba, afectando de esta manera sus propiedades hidrófobas (Murrieta y Col., 2019).

Mientras que en el caso de las muestras compuestas por 30 % agua-30 % glicerol, el porcentaje de grado de sustitución fue muy similar entre TS8-30A-30G-3A y TS9-30A-30G-5A, esto atribuido a que el GS está limitado por la disponibilidad de los grupos -OH dentro de la cadena de almidón, dado que la reacción siempre va a comenzar por el carbono que se encuentre más libre para reaccionar (Prieto y col., 2010), es por eso que al tener menor porcentaje de agua y a su vez el mismo porcentaje de glicerol, el grado de sustitución es menor. El bajo GS obtenido en estos almidones los hace aptos para su utilización en la industria de alimentos, ya que la FAO permite la utilización de almidones acetilados con bajo GS. Asimismo, la Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos (FDA) permite en alimentos, almidones con bajo GS, limitándolos a valores menores al 2.5 % de grupos acetilos en almidones para uso en la industria (Rincón y Col., 2007)

Al comparar estos resultados con los obtenidos por difracción de rayos X se puede observar que a medida que aumenta el grado de sustitución, la cristalinidad de las muestras es afectada, ya que los difractogramas de las muestras acetiladas, presentan un patrón más amorfo que la muestra sin ácido acético, corroborando así la existencia de la modificación fisicoquímica del almidón de yuca.

3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El análisis por microscopia electrónica de barrido (SEM) es una técnica no destructiva que proporciona información morfológica y de composición química de los materiales. En este caso se utilizó para el estudio de la morfología del granulo de almidón y de la superficie de las láminas de almidón termoplástico.

Las micrografías SEM en la Figura 25 muestran las características morfológicas del granulo de almidón de yuca, tales como la estructura, tamaño y forman, es importante recordar que estas características dependen de la fuente botánica de la que es extraída. Como se pudo ver en la Figura 25a, la forma general del gránulo de almidón nativo de yuca se aproxima a elipses y/o esferas, pero con la peculiaridad de estar truncadas, es decir, como si hubieran sido cortadas (Figura 25b). Los tamaños promedio de los gránulos de almidón se determinaron alrededor de los 15 μm , los cuales coinciden o son cercanos con los reportados por (Sriroth y Col., 1999), que se encuentran en valores de entre 8 y 22 μm . Por

otra parte, también se han reportado tamaños de entre 5-35 (Pérez, 2005) y 6-17 μm . También se observó (Figura 25c) la superficie de los gránulos, tuvieron una apariencia suave y sin presencia de poros. Esto indica que es un almidón muy puro, sin daño aparente, demostrando que se trata de un almidón nativo (presencia de Cruz de Malta) de excelente calidad que mostrará propiedades funcionales características del almidón de yuca (Sívoli y Col., 2012).

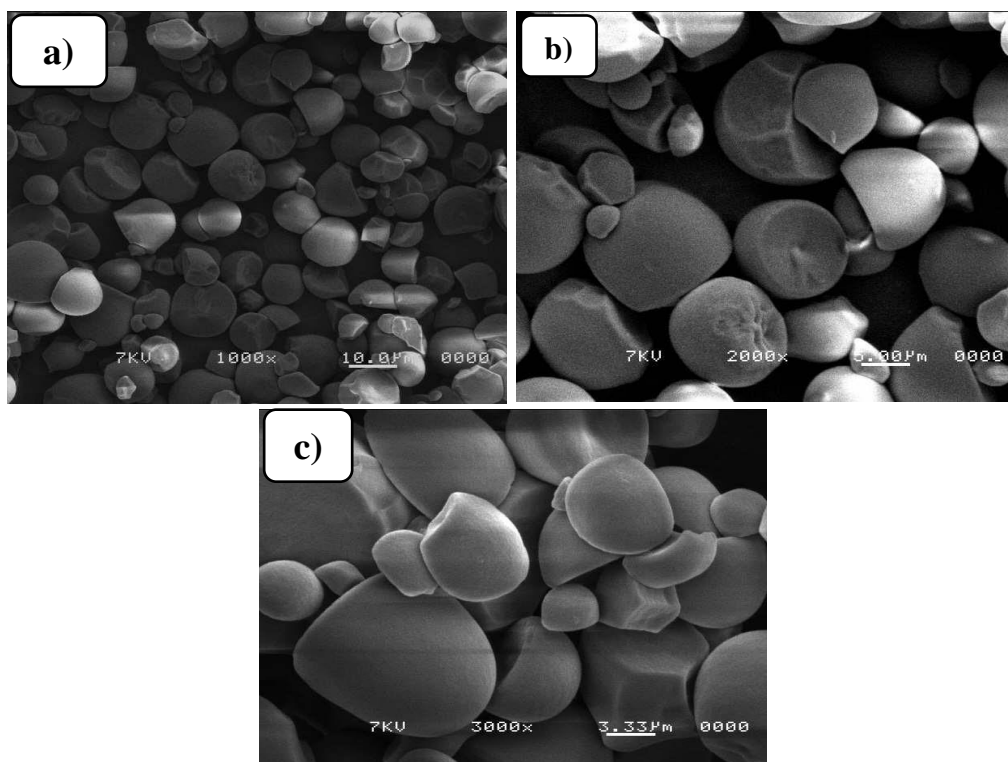


Figura 25. Micrografías de gránulos de almidón de Yuca. a) 1000x b) 2000x c)3000 x.

COMPOSICIÓN 35 % AGUA-30 % GLICEROL

Las micrografías SEM incluidas en la Figura 26 muestran la transformación de gránulos de almidón en un material termoplástico a lo largo de su procesamiento térmico bajo la presencia de glicerol y agua como plastificantes. Las micrografías pertenecen a las muestras que contiene 35 % agua-30 % glicerol.

Como se muestra en la Figura 26a perteneciente a la muestra TS1-35A-30G-0A la cual no contiene ácido acético, en la micrografía no se observaron gránulos de almidón en la superficie de la lámina termoplástica, lo que puede estar relacionado con la alta eficiencia del proceso de extrusión. En este sentido, no se detectaron poros, grietas, burbujas, ni separación de fases en las muestras de almidón procesadas. También se pudo observar tanto en la Figura 26b que pertenece a la micrografía de TS6-35A-30G-3A y la Figura 26c de TS7-35A-30G-5A, una superficie con mayor cantidad de defectos, es decir, presentan mayor corrugación en la superficie, así como grietas más marcadas y profundas. En general las muestras con presencia de ácido acético en su contenido presentan una superficie con más relieve y rugosidad, además de la presencia de gránulos de almidón que no fueron gelatinizados por completo (flechas).

Estas diferencias podrían explicarse por la disminución de la viscosidad de las muestras, al aumentar los grados de acetilación (Tabla 8). Esta reducción de viscosidad en las muestras acetiladas puede haber ocurrido debido a la reducción de los enlaces intermoleculares con moléculas de agua y almidón sin modificar debido al carácter hidrófobo de los grupos acetilo (Ačkar y Col., 2015). Durante el proceso de extrusión y moldeo las muestras son sometidas a altas temperaturas (90 y 100 °C), debido a esto, las muestras menos viscosas no pueden retener las burbujas de vapor con tanta eficacia como las muestras más viscosas. En consecuencia, las láminas con menor viscosidad ocasionado por su contenido de ácido acético presentaron imperfecciones en la superficie, con lo que se puede concluir que las muestras menos viscosas y con mayor grado de sustitución presentaron más defectos en la morfología y superficie de las láminas (Pornsuksomboon y Col., 2016). Por ende, estos efectos no se observaron en TS1-35A-30G-0A debido a su nulo contenido de ácido acético.

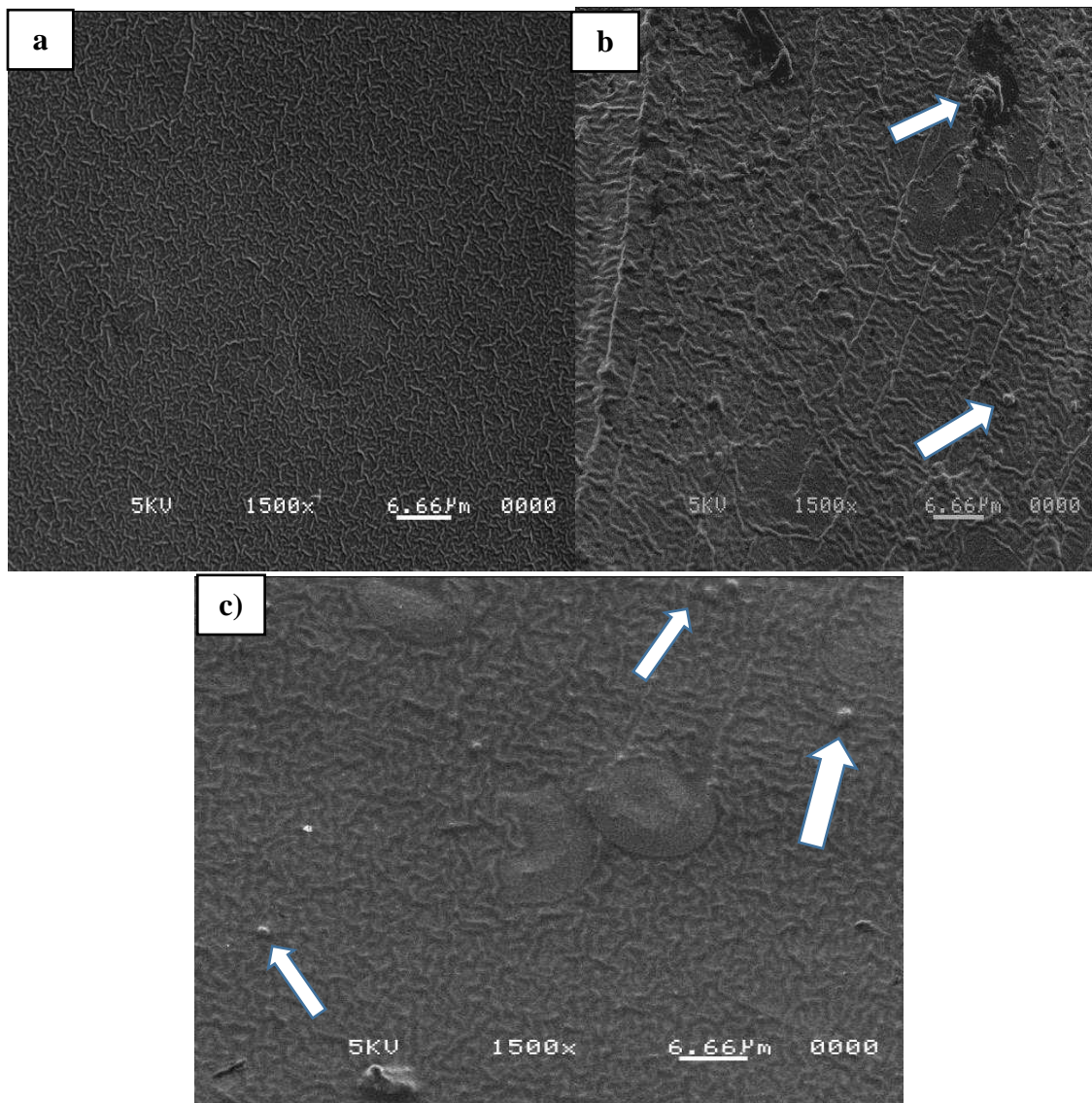


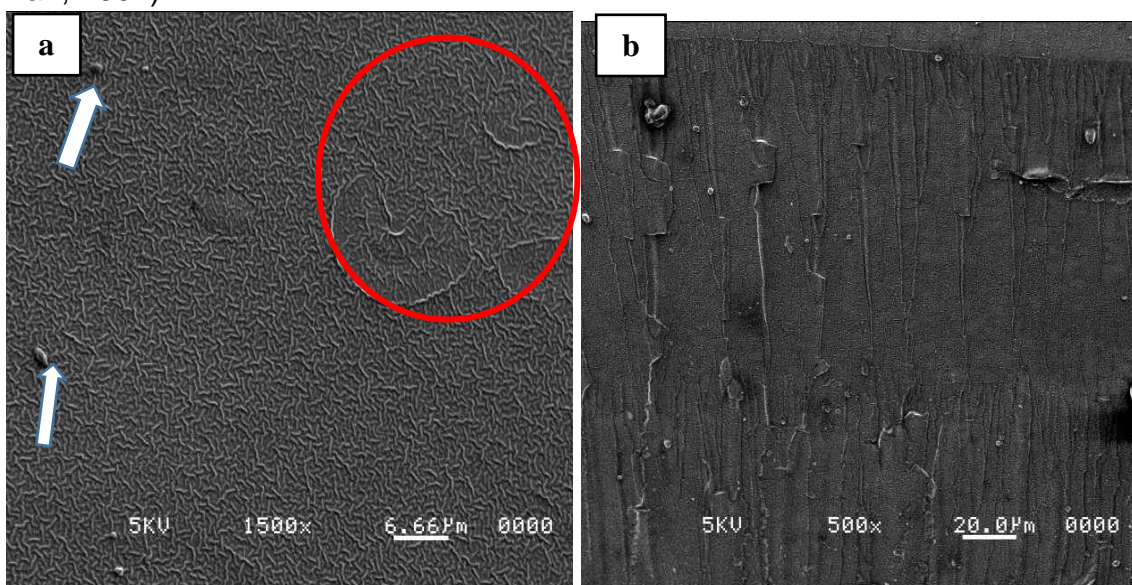
Figura 26. Micrografía SEM de láminas de almidón termoplástico a) TS1-35A-30G-0A b) TS6-35A-30G-3A y c) TS7-35A-30G-5A.

COMPOSICIÓN 30 % AGUA-35 % GLICEROL

Por otra parte, en la Figura 27 se encuentran las micrografías pertenecientes a las muestras compuestas por 30 % agua y 35 % glicerol, la Figura 27a pertenece a TS2-30A-35G-0A, la cual a diferencia de TS1-35A-30G-0A se observaron mayor cantidad de gránulos parcialmente gelatinizados (círculos) y algunos incrustados en la lámina (flechas), esto es atribuido a la reacción del glicerol, ya que al estar presente en mayor cantidad, podría conferirle mayor estabilidad térmica y mecánica al almidón, esto aunado a la acción del ácido acético provocaría un efecto similar a una encapsulación de la superficie granular, como ha sido reportado en las micrografías de TPS de yuca injertado con ácido metacrílico (MAA) (Weerapoprasit, 2019).

Al igual que en las muestras anteriores, en la Figuras 27b y c, pertenecientes a las muestras que contienen ácido acético, se observó el mismo efecto, es decir, a medida que aumenta el porcentaje de ácido, la superficie se volvía más rugosa y con mayores imperfecciones, lo cual comprueba el efecto del ácido acético en la morfología de las láminas. También se pudo observar que a diferencia de las muestras con 35 % agua y 30 % glicerol, estas muestran mayor cantidad de grietas y mayor profundidad de estas, así como líneas de fractura, esto indica que las láminas tuvieron una fractura menos flexible, es decir, las láminas son menos flexibles, esto es atribuido a la reticulación del almidón con el plastificante y el ácido acético (Zilli y Col., 2005).

Como su pudo notar, las superficies de las láminas presentan una gran cantidad de relieve y rugosidad, esto se debe a que la reticulación del almidón dificulta la gelatinización de los gránulos. Otro aspecto que afecto la gelatinización de los gránulos y por ello la morfología de las láminas, fue la interacción del almidón con el plastificante y el ácido acético ya que esto provocó una menor disponibilidad de moléculas de agua para interactuar con el almidón dificultando la completa gelatinización de los gránulos (Aguilera & Parada, 2011; Li, Yeh, & Fan, 2007).



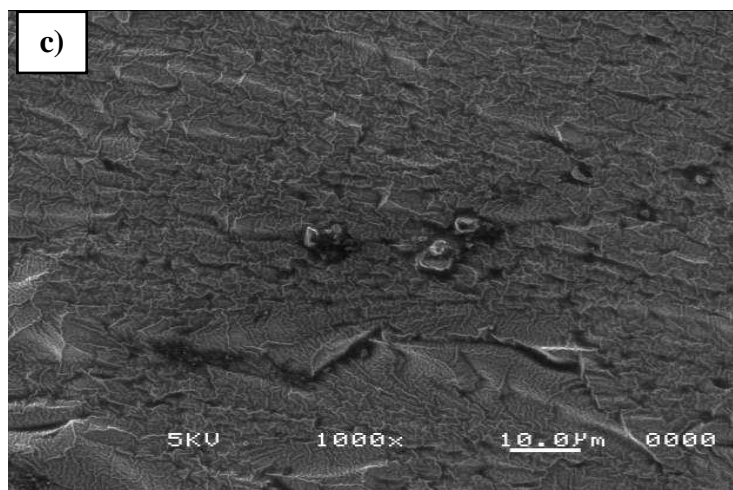


Figura 27. Micrografías SEM a) TS2-30A-35G-0A b) TS4-30A-35G-3A c) TS5-30A-35G-5A.

COMPOSICIÓN 30 % AGUA-30 % GLICEROL

Por último en la Figura 28 se observan las micrografías de las láminas obtenidas de las muestras compuestas por 30 % agua y 30 % glicerol, como se pudo observar las láminas con esta composición tienen diversas diferencias con las láminas anteriores. La Figura 28a corresponde a la micrografía de TS3-30A-30G-0A, la cual no contiene ácido acético, y como se puede observar presenta una gran cantidad de imperfecciones, características que no se habían presentado en las otras laminas que no contenían ácido acético, algunas de estas imperfecciones son: gránulos de almidón no gelatinizados, así como rugosidad, en algunas partes esta rugosidad es de gran tamaño, provocando que la lámina tenga un relieve por toda su superficie, esto se puede atribuir al bajo contenido de grupos -OH y la interacción con el plastificante, este efecto es el mismo que presentaron TS6-35A-30G-3A y TS7-35A-30G-5A, ya que al reducir su viscosidad debido a la interacción del ácido acético presentaron los mismos problemas, sin embargo en este caso no fue provocado por la acción del ácido acético, sino que al bajo contenido de agua (Pornsuksomboon y Col., 2016).

Otro aspecto al que se le atribuye es la interacción del plastificante, ya que le proporciona mayor estabilidad térmica al encapsular los gránulos, lo que provocó que los gránulos no gelatinizaran por completo durante el proceso (Weeraprasit, 2019).

En el caso de las muestras acetiladas, las imperfecciones fueron menores, la Figura 28b muestra una superficie prácticamente libre de imperfecciones, la rugosidad que presenta es menor en comparación a TS6-35A-30G-3A y TS4-30A-35G-3A, estas rugosidades son provocadas por el efecto del ácido acético, ya que este disminuye la viscosidad en las muestras debido a la reducción de los enlaces intermoleculares con moléculas de agua y almidón sin modificar debido al carácter hidrófobo de los grupos acetilo (Ačkar y Col., 2015). Como puede observarse en la Tabla 8 las muestras TS8-30A-30G-3A y TS9-30A-30G-5A, son las que presentaron un menor grado de sustitución de ácido acético, esto

provocado por la falta de grupos -OH disponibles para sustituir, es por eso que, al tener un grado de sustitución bajo, no afecta en gran cantidad a la viscosidad, es decir, la viscosidad en estas muestras no sufre grandes cambios, debido a esto la superficie presenta menos defectos (Benítez y Col., 2019).

La Figura 28c corresponde a la micrografía de TS9-30A-30G-5A, en ella se puede observar prácticamente el mismo comportamiento, es decir, al contener 5 % de ácido acético, es la que presenta un mayor grado de acetilación de estas tres muestras, lo que explica que la superficie de la lámina tenga corrugaciones, sin embargo, al ser de las muestras con menos grados de acetilación las imperfecciones generadas por este son menores en comparación de las otras muestras modificadas al 5 %. A pesar de no presentar grandes deformaciones si se puede observar un gran número de gránulos parcialmente gelatinizados, lo cual como ya se mencionó anteriormente se debe a la interacción del plastificante, ya que este le da una mayor estabilidad térmica, lo cual impide la gelatinización de los gránulos (Wang y Col., 2011).

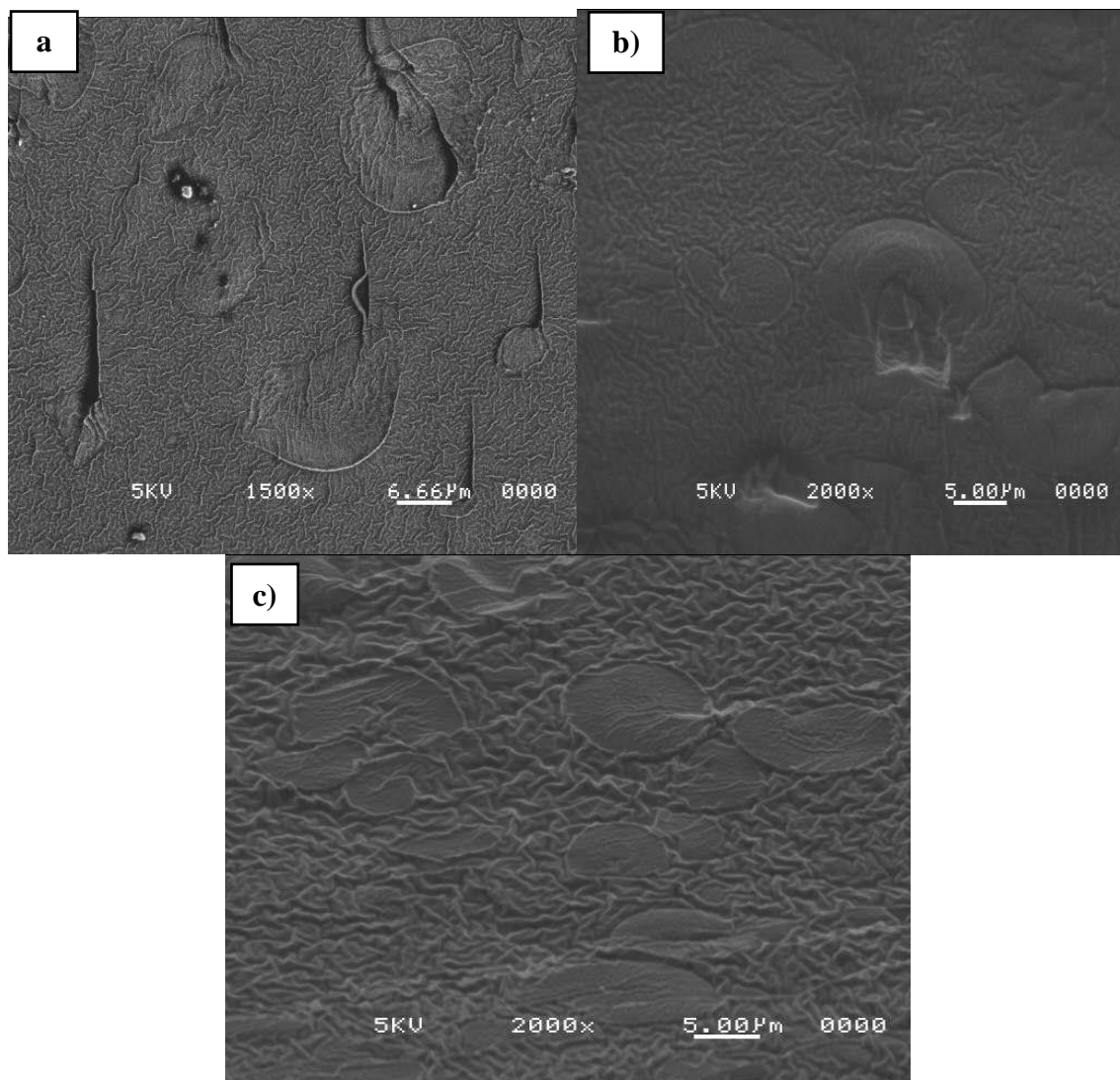


Figura 28. Micrografías SEM a) TS3-30A-30G-0A b) TS8-30A-30G-3A c) TS9-30A-30G-5A.

Las imágenes SEM revelaron que los parámetros de extrusión y termo compresión resultaron adecuados para la formación de termoplásticos con una gran interacción entre el almidón, el glicerol y el ácido acético. No se observa diferencias significativas en la morfología de las láminas, como se pudo observar los defectos como las grietas y las corrugaciones que se presentaron en algunas de las composiciones se debió a la interacción que tuvo el almidón con el plastificante y el ácido acético. Sin embargo, queda claro que a pesar de las diferentes composiciones de las muestras se obtiene una buena fragmentación y disolución de los gránulos de almidón, ya que rompe los enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares y plastifica el almidón nativo durante el proceso de extrusión reactiva. Sin embargo, en el caso de las muestras que contienen ácido acético y un menor porcentaje de agua y glicerol, se observaron gránulos de almidón parcialmente gelatinizados, estos son claramente visibles en la superficie de las láminas, lo que indica una desestructuración incompleta de los gránulos de almidón en el almidón plastificado (Hulleman y Col., 1998).

3.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Se evaluó mediante análisis termogravimétrico el efecto que tuvo el proceso de extrusión reactiva sobre la estabilidad térmica de las láminas de almidón y así, determinar la pérdida de peso de material analizado. Todas las muestras extruidas presentaron tres eventos principales de degradación, lo cual es común en muestras de almidón de Yuca (Dos santos y Col., 2018). El primero, en un intervalo de temperatura entre 50-173 °C, asociado con la evaporación de agua; el segundo, entre 200-350 °C, relacionado con la fase rica en glicerol; y el tercero, entre 350-600 °C, se atribuyó a la degradación del almidón debido a la deshidratación molecular para formar principalmente levoglucosano (Area y Col., 2019), característico de carbohidratos como el almidón y la celulosa. Las curvas de TGA y DTG para el almidón nativo y de las diversas muestras acetiladas con sus diferentes composiciones se encuentran en la Figuras 29, 30 y 31. A continuación, en la Tabla 9 se presenta el porcentaje de peso perdido durante los tres eventos mencionados.

Tabla 9. Porcentaje de pérdida de peso de almidones termoplásticos con respecto a la temperatura.

		PRIMERA PÉRDIDA		SEGUNDA PÉRDIDA		TERCER PÉRDIDA	
		T (°C)	W (%)	T (°C)	W (%)	T (°C)	W (%)
35 % Agua-30 % Glicerol							
TS1-35A-30G-0A	0 %	50-173	11.78	200-350	73.10	400-600	9.68
TS6-35A-30G-3A	3 %	50-173	8.26	200-350	76.74	400-600	9.91
TS7-35A-30G-5 ^a	5 %	50-173	6.60	200-350	78.45	400-600	9.67
30 % Agua-35 % Glicerol							
TS2-30A-35G-0A	0 %	50-173	10.43	200-350	75.05	400-600	9.13
TS4-30A-35G-3 ^a	3 %	50-173	8.00	200-350	76.75	400-600	9.33
TS5-30A-35G-5 ^a	5 %	50-173	7.50	200-350	77.74	400-600	8.53
30 % Agua-30 % Glicerol							
TS3-30A-30G-0A	0 %	50-173	9.13	200-350	76.17	400-600	9.71
TS8-30A-30G-3 ^a	3 %	50-173	6.61	200-350	79.23	400-600	9.24
TS9-30A-30G-5 ^a	5 %	50-173	3.35	200-350	82.00	400-600	8.45

En la Figura 29a se muestran los termogramas de las muestras compuestas por 35 % agua-30 % glicerol, como se puede observar, a temperaturas bajas, es decir, los dos primeros eventos (<300 °C) las muestras acetiladas presentaron una pérdida de peso menor en comparación con la muestra TS1-35A-30G-0A la cual no contiene ácido acético, esto es atribuido a la acetilación del almidón (Fonseca y Col., 2019). Que la muestra TS1-35A-30G-0A presente una mayor pérdida de peso indica un mayor contenido de humedad, por lo que se sugiere que las interacciones de los puentes de hidrogeno (entre los grupos hidroxilo de la cadena del almidón y las moléculas de glicerol) en la lámina sin acetilar son menos fuertes que en las acetiladas (García y col., 2009). En cuanto el tercer evento las muestras acetiladas presentaron una mayor pérdida. Como se puede observar en la Tabla 9, en la primera etapa la muestra TS1-35A-30G-0A con 0 % de ácido acético mostro una pérdida de porcentaje de peso del 11.78 % en un intervalo de temperatura de 50-173 °C, para la muestra al 3 % de ácido acético en el mismo intervalo de temperatura mostró una pérdida de 8.26 %, mientras que para la muestra a 5 % de ácido acético, se registró una pérdida del 6.60 % en peso. En el segundo evento el porcentaje de pérdida en peso fue de 73.10, 76.74, 78.45 % para 0, 3 y 5 % respectivamente, esto a un intervalo de temperatura de 200-350 °C. y por último en el tercer evento el porcentaje de residuos a un intervalo de temperatura de 400-600 °C obtenido fue de 9.68, 9.91,

9.67 %. Con estos resultados es evidente que al aumentar el contenido del ácido acético la muestra presenta una mayor estabilidad térmica, esto puede explicarse por un aumento en la interacción entre el almidón y los grupos acetilo, lo que redujo el número de grupos -OH disponibles y, por lo tanto, mejora la estabilidad térmica del material (Fonseca y Col., 2019), es decir, como se puede observar en la Tabla 8, que muestra los grados de sustitución se comprueba que al aumentar el grado de sustitución la descomposición térmica es menor, este aumento en la estabilidad térmica con el aumento de GS se atribuyó a la baja cantidad de grupos hidroxilo restantes en las moléculas de almidón después de la acetilación. Dado que el principal mecanismo de descomposición del almidón es el resultado de las reacciones de deshidratación intermolecular o intramolecular de las moléculas de almidón con agua (Thiebaud y Col., 1997), cuanto menor sea el número de grupos hidroxilo restantes, mejor será la estabilidad térmica de los ésteres de almidón (Cyras y Vázquez, 2003). Por tanto, un GS elevado tiene un impacto mayor sobre la estabilidad térmica de la muestra.

La Figura 29b se presenta el diferencial termogravimétrico (DTG). La temperatura máxima de descomposición de la curva DTG representa la temperatura a la que se alcanza la tasa máxima de pérdida de peso (Ghanbari y Col., 2018), como se puede observar el DTG de la Figura 28b indica que las muestras presentan una descomposición máxima a la temperatura de 320 °C, el pico mostrando entre 315-360 °C para almidones acetilados, se atribuye al desprendimiento de ácido acético como producto de descomposición de grupos acetato introducidos durante la acetilación (Elomaa y Col., 2004). Estos resultados también concuerdan con lo observado en las micrografías SEM (Figura 25), ya que en las muestras acetiladas TS6-35A-30G-3A y TS7-35A-30G-5A se observaron superficies más rugosas y con un mayor número de gránulos que no gelatinizaron, esto podría explicarse a la estabilidad térmica proporcionada por los grupos acetilo, así como se demuestra por medio del análisis termogravimétrico.

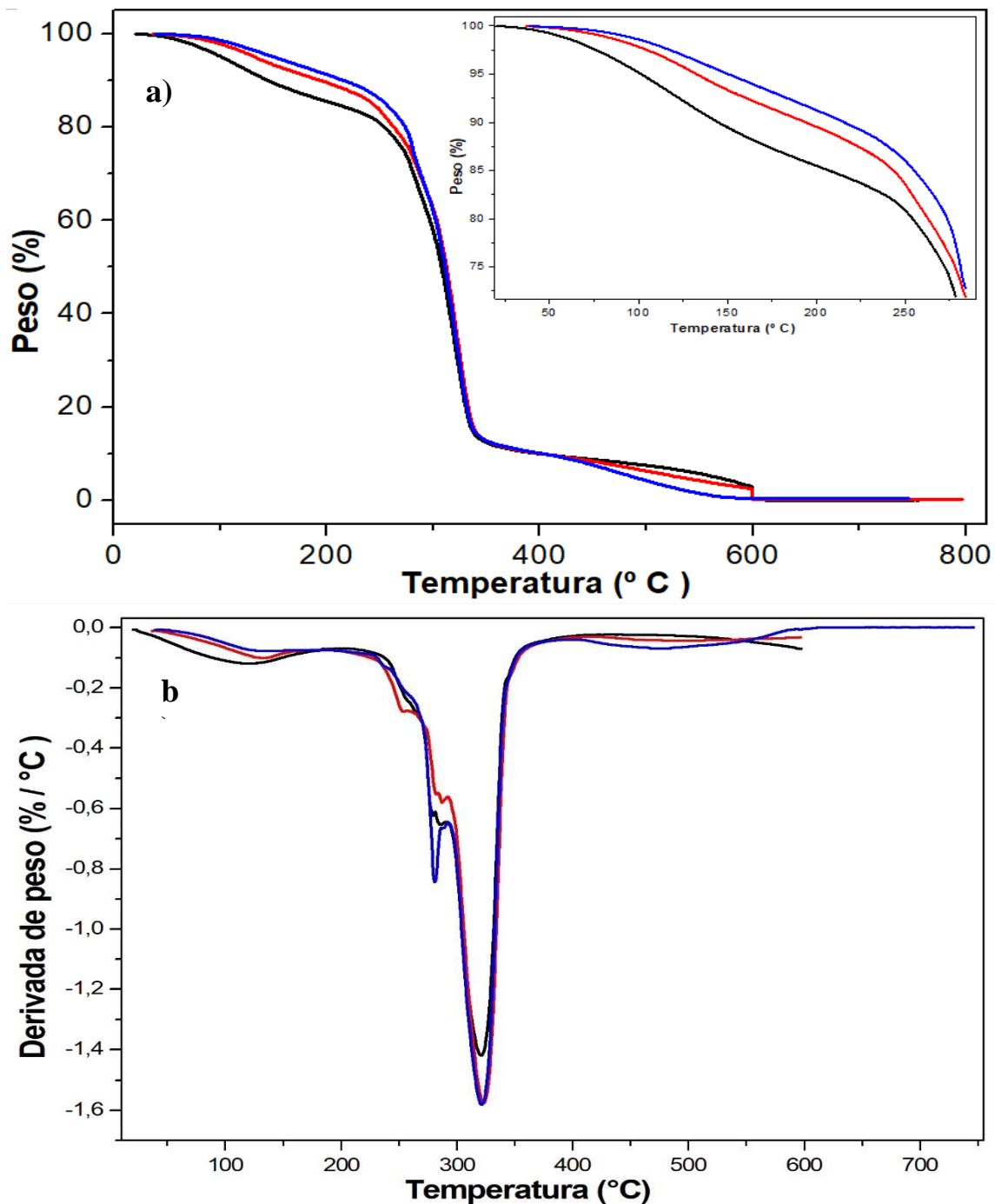


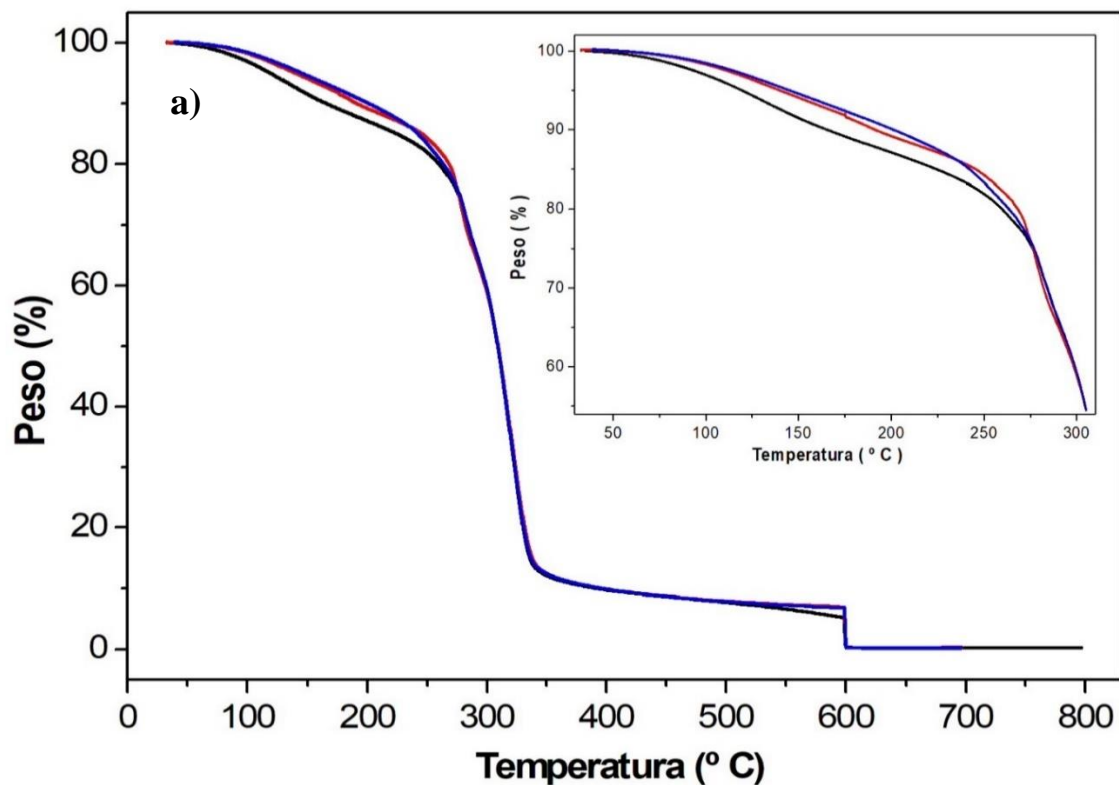
Figura 29. a) TGA de las muestras con composición 35 % Agua-30 % Glicerol (----) TS1-35A-30G-0A, (-----) TS6-35A-30G-3A, (- - - -) TS7-35A-30G-5A. b) DTG de las muestras con 35 % agua-30 % glicerol.

En la Figura 30 se muestran los resultados de los TGA de las muestras compuestas por 30 % agua-35 % glicerol, así como los DTG de las mismas. Como se puede observar, las muestras acetiladas presentan nuevamente una menor pérdida de peso, la muestra TS2-30A-35G-0A es la que no contiene ácido acético, muestra una mayor pérdida de peso comparada con las muestras TS4-30A-35G-3A y TS5-30A-35G-5A que son las que contienen ácido acético al 3 y 5 % respectivamente, este comportamiento aunado a lo observado en las

muestras anteriormente analizadas (Figura 29) comprueba que al acetilar el almidón esta mejora su estabilidad térmica. Sin embargo, al comparar las muestras TS1-35A-30G-0A y TS2-30A-35G-0A ambas sin ácido acético en su contenido, se puede notar que la segunda, presenta una pérdida de peso menor en comparación de la primera, esto se puede atribuir a que la muestra TS2-30A-35G-0A contiene un menor porcentaje de agua y la descomposición del almidón es el resultado de la condensación entre los grupos hidroxilos que forman uniones éter y de la deshidratación de los hidroxilos vecinos en el anillo de glucosa que causan ruptura del anillo (corte de cadena) y/o formación de enlaces dobles, debido a esto presenta menos grupos hidroxilos que se descomponen (evaporan) y por ende a una menor pérdida de peso (Cyras, Tolosa, y Vazquez, 2006). Para este grupo de muestras, se obtuvo que en la primera etapa (50-173 °C) la muestra TS2-30A-35G-0A tuvo una pérdida de peso del 10.43 %, mientras que la muestra TS4-30A-35G-3A al 3 % de ácido acético, mostro una pérdida del 8 % y por último la TS5-30A-35G-5A tuvo una pérdida del 7 %. Para el segundo evento la pérdida de peso para las muestras al 0, 3 y 5 % fue de 75.05, 76.75, 77.74 respectivamente, esto a una temperatura de 200-350 °C. Para la tercera etapa a una temperatura de 400-600 °C se obtuvo una pérdida de 9.13, 9.33 y 8.53 %. Nuevamente se demuestra que, al aumentar el porcentaje de ácido acético se incrementa la estabilidad térmica, ya que como se observa para TS5-30A-35G-5A (Figura 30) se tiene una menor pérdida en peso comparado con la muestra TS2-30A-35G-0A, debido a la interacción del almidón con los grupos acetilo, ya que como se sabe, esto reduce el número de grupos hidroxilos disponibles, mejorando así la estabilidad térmica. Sin embargo, a diferencia del caso anterior en la muestra al 5 % perdió menos peso que la muestra al 3 % de ácido acético, en este caso tanto la muestra al 5 % como al 3 % están prácticamente sobrepuestas, que se atribuye al grado de sustitución en las muestras, provocado al mismo tiempo por el porcentaje de agua que contienen, ya que los grupos acetilos tienen menos grupos hidroxilos a reemplazar (Stergiou y col., 2013). Como se ha mencionado ampliamente, el grado de sustitución es el principal factor para la mejora de la estabilidad térmica, ya que al tener un GS elevado se tendrán mejores propiedades térmicas. Como se puede observar en la Tabla 8 las láminas TS4-30A-35G-3A y TS5-30A-35G-5A tienen un porcentaje de grupos acetilos prácticamente iguales, lo que resulta en un grado de sustitución con una diferencia de un 8 % entre dichas muestras, es por eso que en el análisis TGA presentan comportamientos similares. La Figura 30b presenta el diferencial termogravimétrico (DTG), en esta se indica que las muestras presentan una descomposición máxima a 320 °C, que corresponde al desprendimiento de ácido acético como producto de descomposición de grupos acetato introducidos durante la acetilación.

Mediante el análisis SEM se obtuvo que las muestras compuestas por 30 % agua-35 % glicerol presentan mayor número de imperfecciones, en el caso de las muestras TS4-30A-35G-3A y TS5-30A-35G-5A (que contienen ácido acético)

las imperfecciones, es decir, la rugosidad en toda la superficie y mayor número de gránulos sin gelatinizar se encontraron en mayor cantidad (Figura 27) lo que sugiere una mayor estabilidad térmica que las muestras con 35 % agua-30 % glicerol, mediante al análisis termogravimétrico y comparando los datos, se puede observar que aunque no es muy diferente el porcentaje de pérdida en peso entre estas muestras, las láminas a 30 % agua-35 % glicerol si presentan una ligero incremento en su estabilidad térmica, como resultado de la reacción del glicerol, ya que al estar en mayor cantidad le conferirle mayor estabilidad térmica y mecánica al almidón, esto aunado a la acción del ácido acético, obteniendo un buen GS (Weeraprasit, 2019).



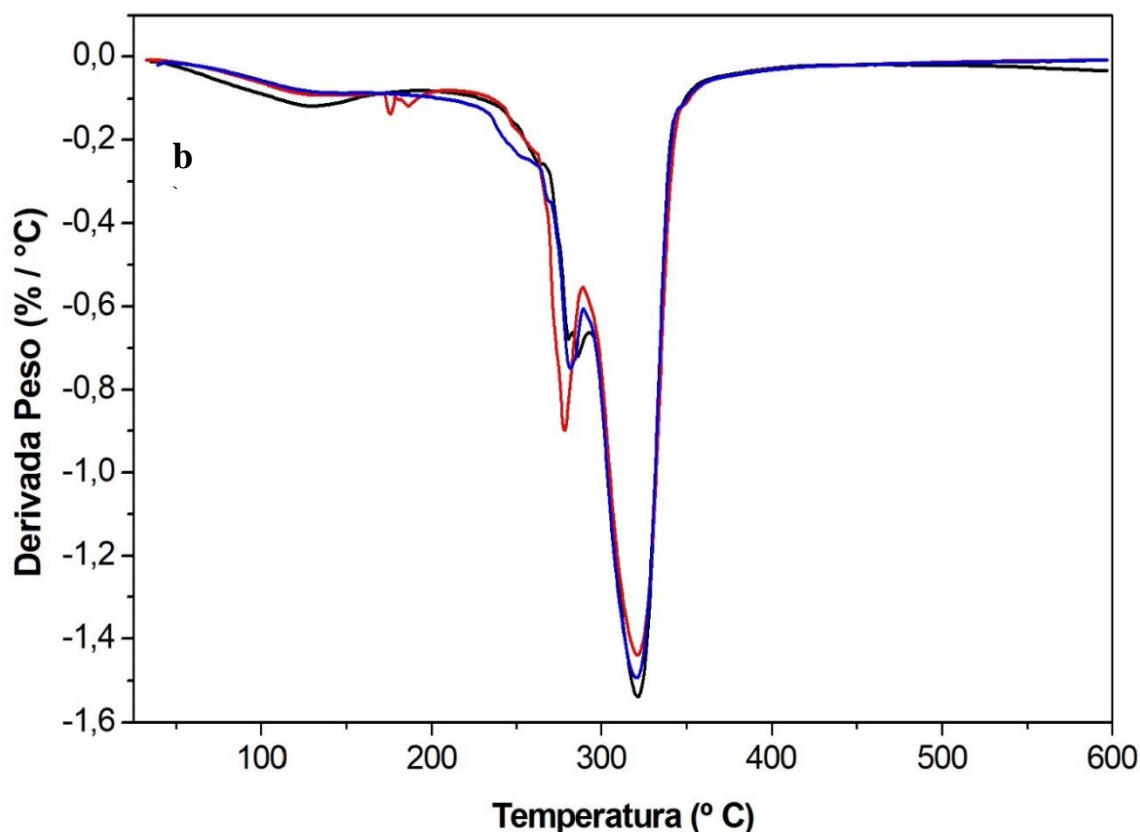


Figura 30. a) TGA de las muestras con composición 30 % agua-35 % glicerol (----) TS2-30A-35G-0A, (---) TS4-30A-35G-3A, (- - -) TS5-30A-35G-5A. b) DTG de las muestras con 30 % agua-35 % glicerol.

La Figura 31 se muestran los resultados obtenidos mediante TGA de las muestras compuestas por 30 % agua-30 % glicerol, así como los DTG de las mismas. Como se puede observar al igual que en los casos anteriores, las muestras que contienen ácido acético presentan menor pérdida de peso en comparación con la muestra TS3-30A-30G-0A que no contiene ácido acético. Es importante recordar que a mayor pérdida en peso mayor contenido de humedad en la muestra, por lo que se deduce que las interacciones entre los puentes de hidrogeno de los grupos hidroxilos del almidón y las moléculas del glicerol son más débiles en las muestras sin acetilar que en las acetiladas (García y col., 2009). En la Tabla 9 se puede observar que la muestra TS3-30A-30G-0A tuvo una pérdida de peso de 9.13 %, a un intervalo de 50-173 °C, la muestra TS8-30A-30G-3A presentó una pérdida de 6.61 %, mientras que la muestra TS9-30A-30G-5A tuvo una pérdida de 3.35 %. En el segundo evento el porcentaje de pérdida de peso fue de 76.17, 79.23, 82.00 para 0, 3 y 5 % de acetilación, respectivamente, esto en un intervalo de 200-350 °C. Por último, en el tercer evento el porcentaje de residuos a un intervalo de 400-600 °C fue de 9.71, 9.24, 8.45 %. Con estos datos se comprueba que, al aumentar el porcentaje de ácido acético en el contenido, la estabilidad térmica es mayor. También es evidente que las muestras TS8-30A-30G-3A y TS9-30A-30G-5A presentaron una mayor estabilidad térmica comparada con todas las muestras anteriormente analizadas,

ya que en la segunda etapa perdieron menos peso, esto es atribuido a un conjunto de factores, el primero al porcentaje de agua y glicerol que contiene, ya que, al tener menos porcentaje de estos dos, se reduce la cantidad de grupos hidroxilos disponibles y en segundo lugar, estos grupos en cantidad minoritaria son reemplazos por los grupos acetilo lo que explicaría una estabilidad mayor, debido a que, la descomposición del almidón es el resultado de la condensación entre los grupos hidroxilos que forman grupos éter y de la deshidratación de los hidroxilos vecinos en el anillo de glucosa que causan ruptura del anillo (corte de cadena) y/o formación de enlaces dobles, debido a esto presenta menos grupos hidroxilos que se descomponen (evaporan) y por ende una menor pérdida de peso (Cyras y col., 2006). La Tabla 8 contiene los grados de sustitución, en la cual se comprueba que a mayor grado de sustitución mejor propiedad térmica, ya que, la muestra TS9-30A-30G-5A tuvo un mayor GS y en el termograma se observa que la muestra TS8-30A-30G-3A pierde más peso.

La Figura 31b presenta el diferencial termogravimétrico (DTG), en esta se indica la temperatura a la que las muestras presentan una descomposición máxima, atribuido al desprendimiento de ácido acético como producto de descomposición de grupos acetato introducidos durante la acetilación. En este caso se puede observar que las curvas para las muestras acetiladas mostraron un ligero corrimiento hacia temperaturas más bajas en comparación con la de la muestra sin acetilar. Este corrimiento hacia menores temperaturas de descomposición significa que las interacciones entre los grupos hidroxilo (-OH) del almidón se redujeron debido a la introducción de otros grupos (Cuevas, 2017).

En todos los análisis DTG se puede observar la presencia de dos picos cerca de la zona de degradación del almidón, esto se le puede atribuir a la diferencia en las velocidades de degradación de la amilosa y la amilopectina (Mano, Koniarova, y Reis, 2003). También este primer pico podría deberse a la condensación térmica de grupos hidroxilos remanentes en el almidón después de la acetilación y depolimerización de los anillos de glucosa, mientras que el segundo pico de descomposición térmica fue asignado a la descomposición de grupos acetato (Elomaa y Col., 2004; Tupa, 2019). Por último, se pueden observar con mayor claridad los tres procesos de pérdida de masa.

Mediante el análisis SEM de estas muestras (Figura 28) se observó que presentaban una mayor cantidad de imperfecciones, estas también estaban presentes en la lámina sin acetilar algo que no había pasado con las otras laminas que tampoco contenían ácido acético, en cuanto a las láminas acetiladas presentaron un relieve en toda la superficie, así como gránulos sin gelatinizar, esto era un indicativo de que presentaban una mayor estabilidad térmica, atribuida no solo a la reacción del ácido acético, sino en mayor medida al bajo contenido de agua (Pornsuksomboon y Col., 2016) otro aspecto al que se le atribuye es la interacción del plastificante, ya que le brinda mayor estabilidad térmica al encapsular los gránulos, lo que provocó que los gránulos no gelatinizaran por completo durante el proceso (Weerapoprasit, 2019), esto quedo

comprobado con el análisis TGA ya que se pudo observar que efectivamente estas muestras cuentan con una mayor resistencia térmica que las demás analizadas.

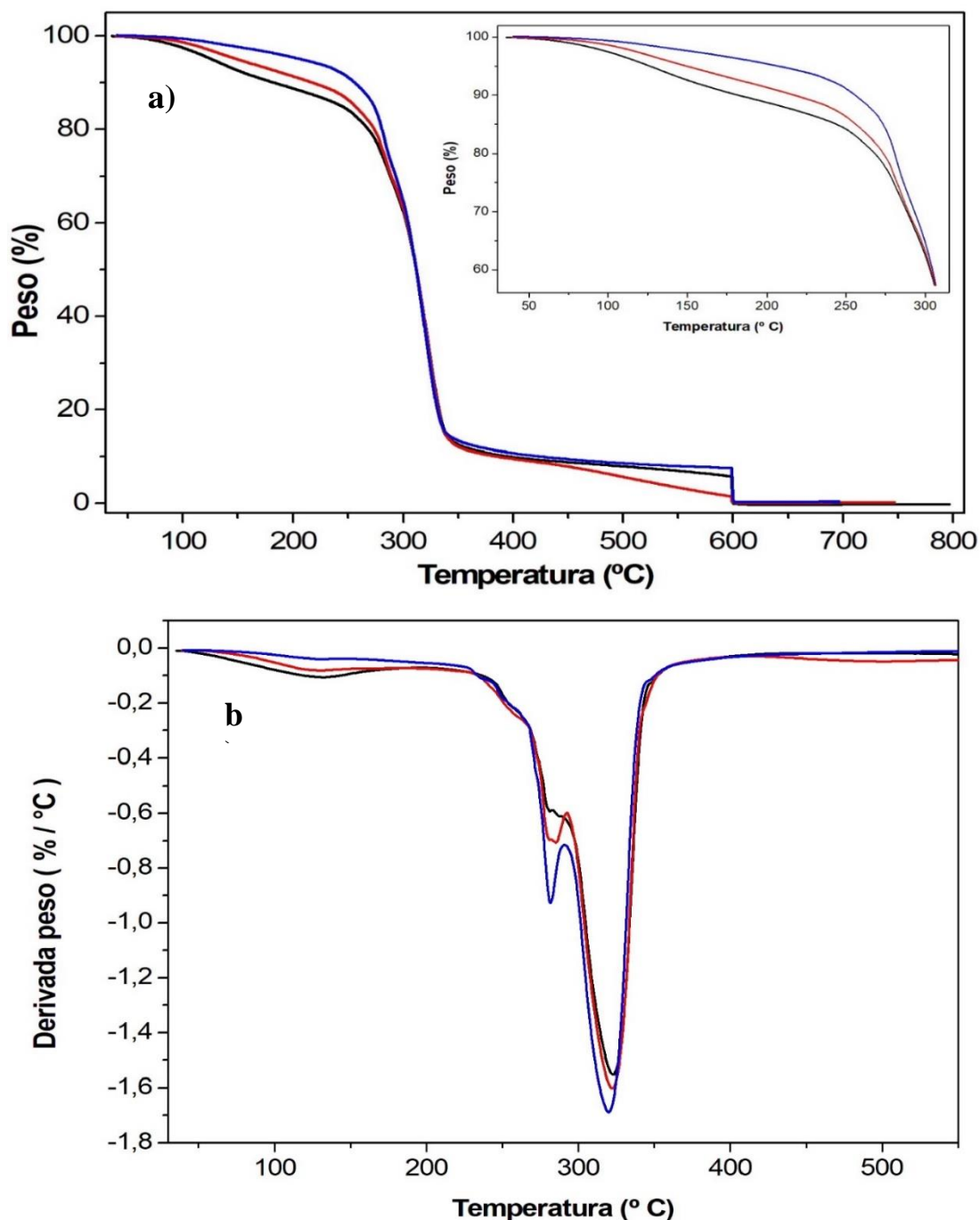


Figura 31. a) TGA de las muestras con composición 30 % agua-30 % glicerol (----) TS3-30A-30G-0A, (----) TS8-30A-30G-3A, (----) TS9-30A-30G-5A. b) DTG de las muestras con 30 % agua-30 % glicerol.

3.7 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es un análisis térmico que permite obtener datos de entalpía y temperaturas de transición o de reacción, en función

de la temperatura de calentamiento. La aplicación de DSC ha permitido la identificación de estructuras que son consecuencia de las condiciones de procesamiento como las generadas durante la transición vítrea, la gelatinización y la retrogradación del almidón, al igual que las modificaciones térmicas por los tratamientos combinados de calor y humedad, los cuales cambian las propiedades fisicoquímicas del almidón sin destruir su estructura granular (Tester y Debon, 2000).

En la gelatinización del almidón las transiciones que ocurren durante el proceso de extrusión de los gránulos de almidón están representadas por las temperaturas de inicio (T_0), temperatura de pico (T_p), temperatura final (T_c), y la entalpía de gelatinización (ΔH). Todos estos parámetros son característicos de cada fuente botánica de almidón. La entalpía da una medida general de la cristalinidad (calidad y cantidad) del almidón y refleja principalmente la pérdida del orden molecular dentro del gránulo (Cooke y Gidley, 1992). La Tabla 10 muestra los parámetros térmicos de gelatinización determinados por DSC de las muestras almidón modificado y de las diversas muestras acetiladas compuestas por el 35 % agua-30 % glicerol.

Tabla 10. Parámetros térmicos para la composición 35 % agua-30 % glicerol.

Muestra	T_0 (°C)	T_p (°C)	T_c (°C)	ΔH ($\frac{J}{g}$)	$T_c - T_0$
TS1-35A-30G-0A	45.82	103.15	142.45	-8,43394	96.63
TS6-35A-30G-3A	55.50	157.64	199.07	-2,60366	143.57
TS7-35A-30G-5A	61.58	120.50	160.80	-0,64973	99.22

T_0 : Temperatura inicial de gelatinización (°C); T_p : Temperatura de pico (°C); T_c : Temperatura final (°C); ΔH : Entalpía de gelatinización (J/g); $T_c - T_0$: Ancho de la endoterma.

A partir de los datos obtenidos, se puede inferir que el proceso de gelatinización es un proceso endotérmico, ya que consume calor, esto es para todas las muestras analizadas. Como se puede observar las entalpías de las muestras acetiladas se redujeron, es decir, la muestra TS1-35A-30G-0A presenta una entalpía mayor que las muestras TS6-35A-30G-3A y TS7-35A-30G-5A que presentan 3 y 5 % de ácido acético en su contenido respectivamente, la entalpía muestra una medida general de la cristalinidad y su disminución principalmente indica la pérdida del orden molecular (Singh y Col., 2007), esto puede verse en la Figura 24c la cual pertenece al análisis DRX y se observa como las muestras acetiladas perdieron cristalinidad, la reducción de ΔH también sugiere que hay un porcentaje menor de estructuras cristalinas organizadas o menos estables

por la incorporación de grupos acetilo a la molécula de almidón. Algunos autores han informado que luego de la acetilación hay menos cristales dentro del gránulo debido a que parte de los mismos resultaron dañados durante el proceso químico y por tanto su fusión ocurrió a menores temperaturas (Colussi y Col., 2015), es decir, necesitarían menor energía para gelatinizar, lo cual contradice los resultados observados en SEM (Figura 26), ya que en ellos se observó que las muestras acetiladas presentaban una mayor cantidad de gránulos sin gelatinizar, así como un mayor relieve en la superficie, además mediante el análisis TGA se demostró que estas mismas presentan una mayor estabilidad térmica. Sin embargo, las temperaturas inicial (T_0) y de pico (T_p) de los almidones acetilados aumentaron con relación a la muestra sin acetilar. Atribuido a que los almidones acetilados aumentaron sus zonas amorfas como resultado de la modificación, estos valores en las propiedades térmicas de los gránulos, probablemente indican una mayor estabilidad de sus zonas amorfas. Para la temperatura final (T_c) también aumento en las muestras acetiladas, es decir, para las muestras compuestas por 35 % agua-30 % glicerol las temperaturas de gelatinización de inicio (T_0), de pico (T_p) y final (T_c), aumentaron, este aumento en las temperaturas de transición es atribuido a la retrogradación de las cadenas de la amilosa acetiladas (Atichokudomchai y Col., 2000).

Otra situación que se puede observar es que el rango de temperatura para completar el proceso de gelatinización es más amplio en las muestras acetiladas, esto debido a que el ácido acético actuó predominantemente en la zona amorfa del granulo, esto puede facilitar la penetración de las moléculas de agua, permitiendo un (linchamiento en menor tiempo. Sin embargo, la penetración de las moléculas de agua a la región cristalina toma más tiempo, lo que lleva a un rango de temperatura más amplio para completar el proceso de gelatinización (Rajá, Morris, y Orford, 1994).

Con respecto a la acetilación, en la Tabla 8 se observó que estas muestras son las que presentaron mayor grado de sustitución, en el análisis TGA se determinó que el porcentaje de ácido acético le proporcionaba una mayor estabilidad térmica, lo cual se comprobaba en el análisis SEM (Figura 26), al notarse un ligero aumento de gránulos parcialmente gelatinizados, así como un mayor relieve en la superficie de las láminas acetiladas y sumado a lo obtenido en el análisis DSC se puede concluir que a medida que el almidón es modificado requerirá mayor temperatura para lograr la transición de fase, es decir, los aumentos en la temperatura de gelatinización y el ancho de la endoterma aumentaron con la acetilación (Shi y Seib, 1992).

Para las muestras compuestas por 30 % agua-35 % glicerol se obtuvieron resultados similares, en la Tabla 11 se pueden observar los parámetros térmicos determinados por DSC para dichas muestras.

Tabla 11. Parámetros térmicos para la composición 30 % agua-35 % glicerol.

Muestra	T_0 (°C)	T_p (°C)	T_c (°C)	ΔH ($\frac{J}{g}$)	$T_c - T_0$
TS2-30A-35G-0A	171.31	181.30	198.72	-0,31351	27.41
TS4-30A-35G-3A	151.86	162.64	169.27	-1,08529	17.41
TS5-30A-35G-5A	169.26	171.96	186.50	-1,42143	17.24

T_0 : Temperatura inicial de gelatinización (°C); T_p : Temperatura de pico (°C); T_c : Temperatura final (°C); ΔH : Entalpía de gelatinización (J/g); $T_c - T_0$: Ancho de la endoterma.

Como se mencionó anteriormente, este es un proceso endotérmico, ya que las muestras absorben calor. En este caso a diferencia de lo analizado anteriormente, las entalpías de las muestras TS4-30A-35G-3A y TS5-30A-35G-5A que presentan un 3 y 5 % de ácido acético en su contenido, aumentaron a comparación de la muestra TS2-30A-35G-0A, la cual no contiene ácido acético. Este aumento de las entalpías indica que las muestras acetiladas requirieron mayor cantidad de energía para gelatinizar en comparación de la que necesito la TS2-30A-35G-0A.

Este resultado coincide con lo determinado por los diversos análisis, uno de estos es SEM, ya que se pudo observar que las muestras modificadas contienen una mayor cantidad de gránulos sin gelatinizar, así como un mayor relieve y grietas en la superficie. Después por análisis TGA se determinó que presentaban mayor estabilidad térmica debido al ácido acético que contenían y mediante la determinación de los grados de sustitución se comprobó que al tener un mayor GS la muestra presenta mejores propiedades térmicas. Finalmente, mediante DSC se comprueba mediante el aumento de las entalpías que estas muestras necesitan mayor cantidad de energía para gelatinizar. En cuanto a las temperaturas de inicio (T_0), de pico (T_p) y final (T_c) de los almidones acetilados disminuyeron, esto podría deberse a que durante la modificación se presentó una reducción de las interacciones entre las cadenas de almidón (Lee y Yoo, 2011), es decir, el tratamiento químico debilita los gránulos de almidón al introducir grupos ésteres voluminosos a lo largo de la cadena de almidón. Esto mejora la flexibilidad estructural y genera una ruptura anticipada de las dobles hélices de la amilopectina en el polímero acetilado, lo que finalmente facilita la gelatinización del almidón acetilado a menores temperaturas (Adebowale y Lawal, 2003). Sin embargo, estos almidones a pesar de disminuir en las temperaturas de gelatinización presentaron un aumento en las entalpías, como se observa en la Tabla 11, este aumento se le atribuye a que al incorporar los grupos acetil en la cadena, posiblemente se formó algún tipo de enlace secundario, provocando que las muestras requieran mayor energía para su

reorganización. Además como se mencionó en el análisis TGA esta mayor estabilidad térmica puede deberse también a que contiene un menor porcentaje de agua ya que presenta menos grupos hidroxilos que se descomponen (evaporan) y por ende una mayor estabilidad térmica (Cyras, Tolosa, y Vazquez, 2006). Otro factor al que se le atribuye dicha mejora es al porcentaje de glicerol ya que al contenerlo en mayor cantidad, podría conferirle mayor estabilidad térmica y mecánica al almidón, esto aunado a la acción del ácido acético provocaría algo similar a una encapsulación de la superficie granular (Weerapoprasit, 2019).

El porcentaje de acetilación en las muestras, así como el GS en cada una de ellas es un factor muy importante que influye en las propiedades térmicas del material, en la Tabla 8 se observa que ambas muestras acetiladas presentaron un GS cercano, solo una diferencia del 8 %, debido a esto temperaturas de gelatinización de las muestras también son muy similares (Kaur y Col., 2004). Finalmente en la Tabla 12, se presentan los parámetros térmicos obtenidos en el análisis DSC de las muestras compuestas por 30 % agua-30 % glicerol.

Tabla 12. Parámetros térmicos para la composición 30 % agua-30 % glicerol.

Muestra	T_0 (°C)	T_p (°C)	T_c (°C)	ΔH ($\frac{J}{g}$)	$T_c - T_0$
TS3-30A-30G-0A	136.50	151.25	174.35	-2,41905	37.85
TS8-30A-30G-3A	79.61	147.65	198.46	-3,56296	118.85
TS9-30A-30G-5A	65.80	112.19	180.87	-4,71244	115.07

T_0 : Temperatura inicial de gelatinización (°C); T_p : Temperatura de pico (°C); T_c : Temperatura final (°C); ΔH : Entalpia de gelatinización (J/g); $T_c - T_0$: Ancho de la endoterma.

A partir de los datos mostrados en la tabla anterior, nuevamente se observa que la entalpia de la muestra TS3-30A-30G-0A (sin ácido acético) presenta una entalpia menor a la que se obtuvo para las muestras acetiladas TS8-30A-30G-3A y TS9-30A-30G-5A, este aumento en las entalpias indica que las muestras acetiladas requirieron mayor energía para gelatinizar, probablemente por un mayor contenido de estructuras cristalinas en el almidón no gelatinizado (Chen y Col., 2011), en las micrografías SEM se pudo observar que efectivamente las muestras acetiladas, contenían una mayor cantidad de gránulos sin gelatinizar, siendo esta la causa del aumento de las entalpias.

En cuanto a las temperaturas de inicio (T_0), de pico (T_p), también disminuyeron en comparación con la muestra sin acetilar, esto atribuido precisamente al tratamiento químico, ya que debilitó a los gránulos de almidón al introducir grupos

ésteres voluminosos a lo largo de la cadena de almidón, de esta forma facilita la gelatinización del almidón a temperaturas más bajas (Adebowale y Lawal, 2003). Sin embargo, las muestras acetiladas presentaron un aumento en la temperatura final (T_c) y en la entalpía, esto posiblemente se deba a que la estructura cristalina es más estable y sus cadenas pueden ser más fuertes, lo cual demanda mayor energía para fundir (Kaur y Col., 2004). Este incremento también puede deberse a que, al incorporar los nuevos grupos funcionales en la cadena, posiblemente se formó algún tipo de enlaces secundarios requiriendo mayor energía para su desorganización (Paredes y Col., 2004).

Al igual que en las muestras 35 % agua-30 % glicerol, en este también aumento el rango de temperatura para completar la gelatinización en las muestras acetiladas, esto debido a la acción del ácido acético en el granulo, facilitando la penetración de las moléculas de agua, provocando un hinchamiento en menor tiempo. Sin embargo, la penetración de las moléculas de agua a la región cristalina toma más tiempo, lo que lleva a un rango de temperatura más amplio para completar el proceso de gelatinización (Rajá, Morris, y Orford, 1994).

A lo largo de estos análisis, se sabe que el factor principal que determinó los cambios en la estabilidad térmica fue el GS, estos datos se encuentran en la Tabla 6, y se puede observar que el GS obtenido para las muestras TS8-30A-30G-3A y TS9-30A-30G-5A aumenta en relación al porcentaje de ácido acético, brindándole de esta forma una mayor estabilidad térmica a esta última. Este resultado fue posible corroborarlo mediante las micrografías SEM, ya que en estas es posible observar un mayor número de imperfecciones y grietas en la superficie de las muestras acetiladas, así como también gránulos sin gelatinizar. Y finalmente el análisis TGA nos había mostrada que las muestras acetiladas presentaban una menor pérdida de peso.

Mediante el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se pudo determinar las temperaturas de gelatinización de las muestras y de esta manera sustentar y corroborar los análisis previamente realizados, ya que se comprueba una mayor estabilidad térmica en todas las muestras acetiladas a comparación de las que no contienen ácido acético, dejando en claro que tanto el GS, y los porcentajes de agua y glicerol influyen en las propiedades térmicas del material obtenido.

3.8 REOLOGÍA

La determinación de las propiedades reológicas es esencial en el ámbito industrial para el desarrollo de nuevos productos. Mediante estas se pueden determinar las propiedades funcionales de algunas sustancias, el comportamiento mecánico, diseño de operaciones básicas como bombeo, mezclado y envasado (Pierce, 1982).

En el presente trabajo se determinaron las propiedades reológicas de las muestras de almidón de yuca acetiladas y sin acetilar, con el fin de determinar el comportamiento de la viscosidad aparente en las diversas muestras, este

análisis se realizó a 190 °C, con la finalidad de conocer su comportamiento como fluido y propiedades tixotrópicas.

Se ha reportado en diversos trabajos la viscosidad (η) de algunas variedades de almidón. Arenas y Pedraza, (2017) reportaron para almidón de papa una viscosidad promedio de 24768.0 cP., mientras que para el almidón de papa acetilado obtuvieron la viscosidad de 34729.5 cP. Para el caso de almidón de maíz, Carrascal (2013) reportó una viscosidad de 35552 cP. y en el caso del almidón acetilado con anhídrido acético al 5 % obtuvieron una viscosidad de 4750 cP. Por último para el caso de los tubérculos como la yuca Salcedo y Rodríguez (2016) reportaron una viscosidad de 2470 cP., para el almidón de yuca acetilado con anhídrido acético en un tiempo de reacción de 240 min. reportó una viscosidad de 2653 cP.

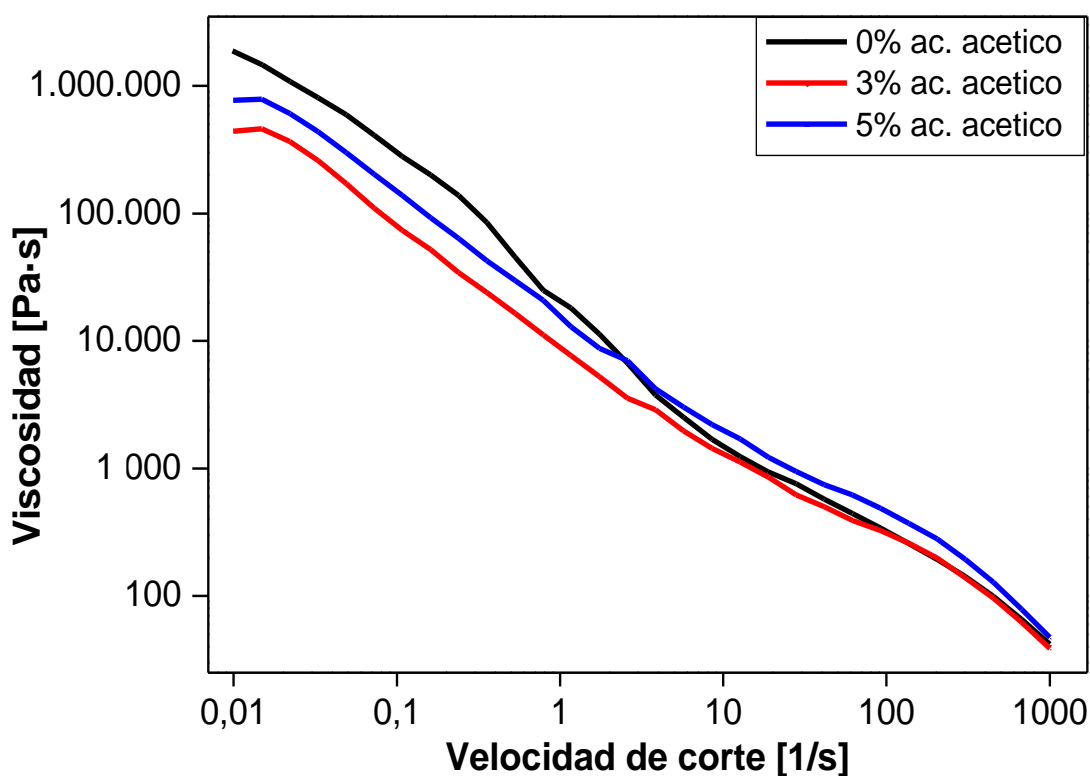


Figura 32. Variación de (η) vs ($\dot{\gamma}$) de almidón de yuca, composición 35 % agua-30 % glicerol (----) TS1-35A-30G-0A, (- - - -) TS6-35A-30G-3A, (- · - ·) TS7-35A-30G-5A.

En la Figura 32 se presenta el gráfico de la variación de la viscosidad (η) vs velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) para las muestras compuestas de 35 % agua-30 % glicerol. La muestra identificada como TS1-35A-30G-0A no contiene ácido acético en su composición, la TS6-35A-30G-3A contiene 3 % de ácido acético y TS7-35A-30G-5A presenta un 5 % de ácido acético.

Se puede observar que la muestra TS1-35A-30G-0A, la cual no contiene ácido acético, presenta una mayor viscosidad en comparación de las muestras acetiladas TS6-35A-30G-3A y TS7-35A-30G-5A, la viscosidad se ve afectada debido a la acción del ácido acético, ya que provoca una reducción en el peso

molecular que afecta la viscosidad haciendo que esta disminuya, lo que provocó la disminución de la capacidad de hinchamiento de los gránulos (Champe, 2011; Elidet, 2013). Otro aspecto evidente es que la viscosidad sufre una disminución a medida que el gradiente de la velocidad de corte aumentaba. Este comportamiento se mantuvo en todas las muestras, entre más alta es la velocidad de corte, mayor fue la disminución de la viscosidad. De esta forma se confirma que presentan un comportamiento de un fluido no newtoniano, pseudoplastico. Este comportamiento pseudoplastico de las muestras de almidón analizadas puede ser atribuido al mecanismo de rompimiento de la estructura en la mezcla de almidón durante la cizalladura, ya que la velocidad de rompimiento de la muestra de almidón es mayor que la de reordenamiento de las moléculas de almidón a altas velocidades de corte (Bhandari y Col., 2002); lo que conlleva a la disminución del esfuerzo cortante y la viscosidad. (Nguyen y Col, 1998) mencionan que la viscosidad disminuye por el rompimiento de los puentes de hidrogeno formados en la estructura amilosa-amilopectina-agua que se da durante la cizalladura. Otra razón para la disminución de la viscosidad del sistema con el aumento de la velocidad de corte es la disminución de parte de la disipación de energía, que se atribuye a la ruptura de enlaces entre partículas (el número de enlaces es menor para altas velocidades de cizalla) (Garate, 2014).

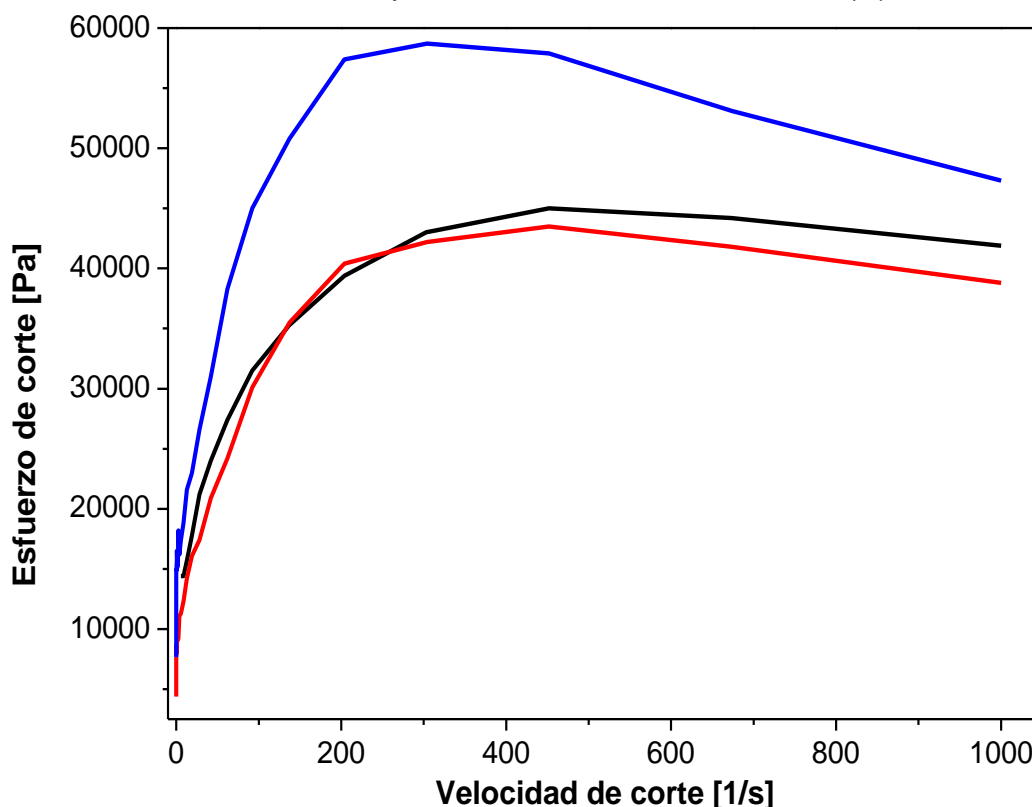


Figura 33. Esfuerzo de corte vs Velocidad de corte, composición 35 % agua-30 % glicerol (----) TS1-35A-30G-0A, (- - - -) TS6-35A-30G-3A, (- - - -) TS7-35A-30G-5A.

La Figura 33 muestra los reogramas esfuerzo de corte vs velocidad de corte, en este se puede apreciar con mayor claridad el comportamiento pseudoplastico de las muestras, por lo que se deduce que los valores de n (índice de

comportamiento de flujo) para estas son menores a 1. Las muestras necesitaron un esfuerzo inicial para que fluyeran, este esfuerzo como puede observarse fue mayor para la muestra TS7-35A-30G-5A que contienen más porcentaje de ácido acético (5 %), es decir, que la muestra TS7-35A-30G-5A necesita un mayor esfuerzo inicial para poder fluir.

Como pudo verse en la Figura 32, tanto para las muestras acetiladas, como para la que no contenía ácido acético, la viscosidad disminuyó conforme el esfuerzo de corte aumentaba, lo que indica que estas muestras presentan un comportamiento tixotrópico (Cruz y Col., 2016). En la Figura 33 es más evidente este comportamiento, ya que, el comportamiento tixotrópico tiene la tendencia a hacerse constante con el tiempo hasta llegar a un esfuerzo cortante de equilibrio, ya que va perdiendo la resistencia a fluir a la velocidad de corte aplicada; debido al rompimiento de la estructura de la red formada por la amilosa, amilopectina y las moléculas de agua, que son las fuerzas intermoleculares que controlan el movimiento de esta red y se pierden durante la cizalladura, lo que ocasiona la disminución del esfuerzo de corte y por consiguiente la disminución de la viscosidad (Javanmard y Col., 2012).

Como se mencionó anteriormente la muestra TS7-35A-30G-5A que contiene 5 % de ácido acético presentó un mayor esfuerzo de corte a comparación de la TS6-35A-30G-3A que fue modificada al 3 % de ácido acético y TS1-35A-30G-0A que no contiene ácido acético, esto puede explicarse debido a que la muestra modificada al 5 % no mostro grandes cambios en la viscosidad (Figura 32), incluso a mayor velocidad de corte tuvo una viscosidad mayor a la muestra sin acetilar, por ende se explica que necesita un mayor esfuerzo para poder fluir. En cambio, la muestra modificada al 3 % de ácido acético, si presento una disminución considerable de la viscosidad, lo que coincide al necesitar un esfuerzo de corte menor y muy similar al de la muestra sin acetilar, esta reducción de viscosidad en las muestras acetiladas puede haber ocurrido debido a la reducción de los enlaces intermoleculares con moléculas de agua y almidón sin modificar debido al carácter hidrófobo de los grupos acetilo (Ačkar y Col., 2015).

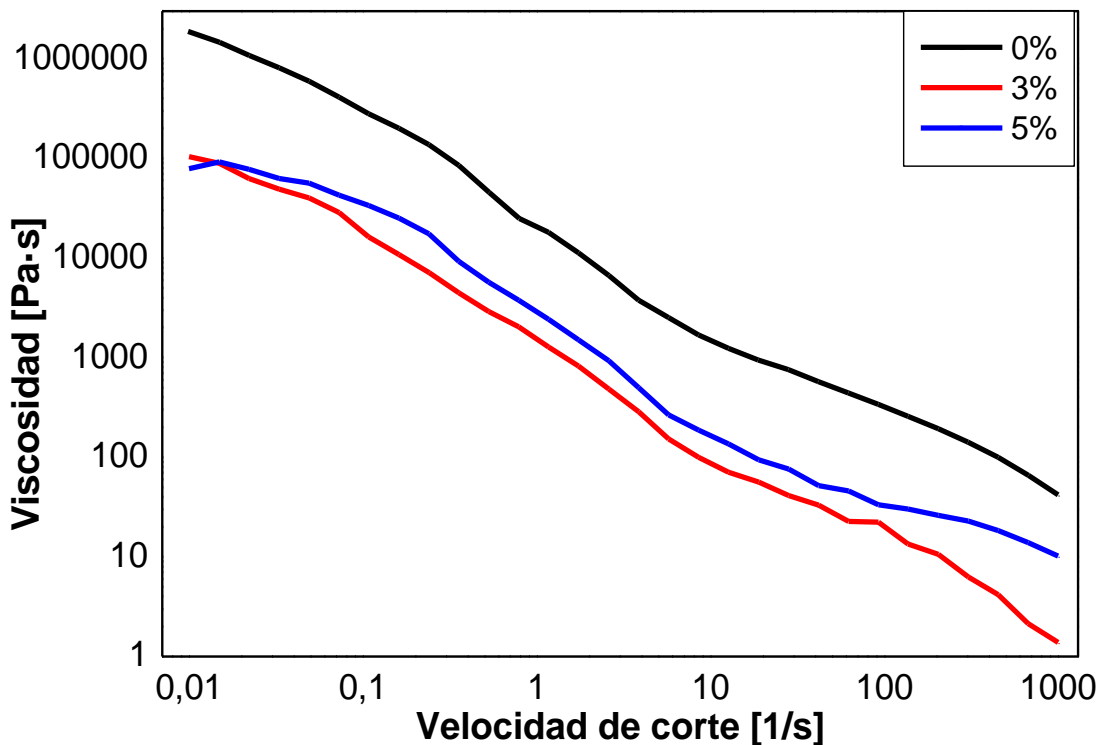


Figura 34. Variación de (Γ) vs ($\dot{\gamma}$) de almidón de yuca, composición 30 % agua-35 % glicerol (----) TS2-30A-35G-0A, (- - - -) TS4-30A-35G-3A, (- · - ·) TS5-30A-35G-5A.

El análisis reológico para las muestras compuestas por 30 % agua-35 % glicerol se muestran en la Figura 34, en la cual se presenta el gráfico de la variación de la viscosidad (Γ) vs velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) para dichas muestras.

Como puede observarse los resultados fueron muy similares a los obtenidos en las muestras anteriores, sin embargo, la muestra TS2-30A-35G-0A que está compuesta por 30 % agua-35 % glicerol y que no contiene ácido acético mostro una viscosidad mayor a la muestra TS1-35A-30G-0A, probablemente por el aumento de la capacidad de retener agua y al desarrollo de estructuras más organizadas (Ancona y col., 1997). Las muestras TS4-30A-35G-3A y TS5-30A-35G-5A que contienen 3 y 5 % de ácido acético respectivamente, mostraron una disminución en la viscosidad. Esta reducción de viscosidad en las muestras acetiladas puede haber ocurrido debido a la reducción de los enlaces intermoleculares con moléculas de agua y almidón sin modificar debido al carácter hidrófobo de los grupos acetilo (Ačkar y Col., 2015). La viscosidad disminuyo conforme se aumenta la velocidad de corte, esto se presentó en todas las muestras, este comportamiento confirma que estas muestras analizadas al igual que las anteriores presentan un comportamiento de un fluido no newtoniano, pseudoplastico. Con este comportamiento se aprecia que el esfuerzo de corte tiene una tendencia al estado de equilibrio (Figura 32) a medida que la velocidad de corte aumenta, esto debido a que la estructura formada por la amilosa, amilopectina y agua durante la cizalladura se rompe (Bhandari y Col., 2002; Nguyen y Col., 1998), y hay un reordenamiento de la estructura que ocasiona que la viscosidad puede llegar a ser constante con el tiempo. Otra

razón para la disminución de la viscosidad del sistema con el aumento de la velocidad de corte es la disminución de parte de la disipación de energía, que se atribuye a la ruptura de enlaces entre partículas (el número de enlaces es menor para altas velocidades de cizalla) (Garate, 2014).

En cuanto a la disminución de la viscosidad con respecto al esfuerzo de corte, se entiende que las muestras presentan un comportamiento de fluido tixotrópico, es decir, la muestra va perdiendo resistencia a fluir con respecto a la velocidad de corte sometida, debido al rompimiento de la estructura de la red formada por la amilosa, amilopectina y las moléculas de agua, que son las fuerzas intermoleculares que controlan el movimiento de esta red se pierden durante la cizalladura, lo que ocasiona la disminución del esfuerzo de corte y por consiguiente la disminución de la viscosidad (Javanmard et al., 2012).

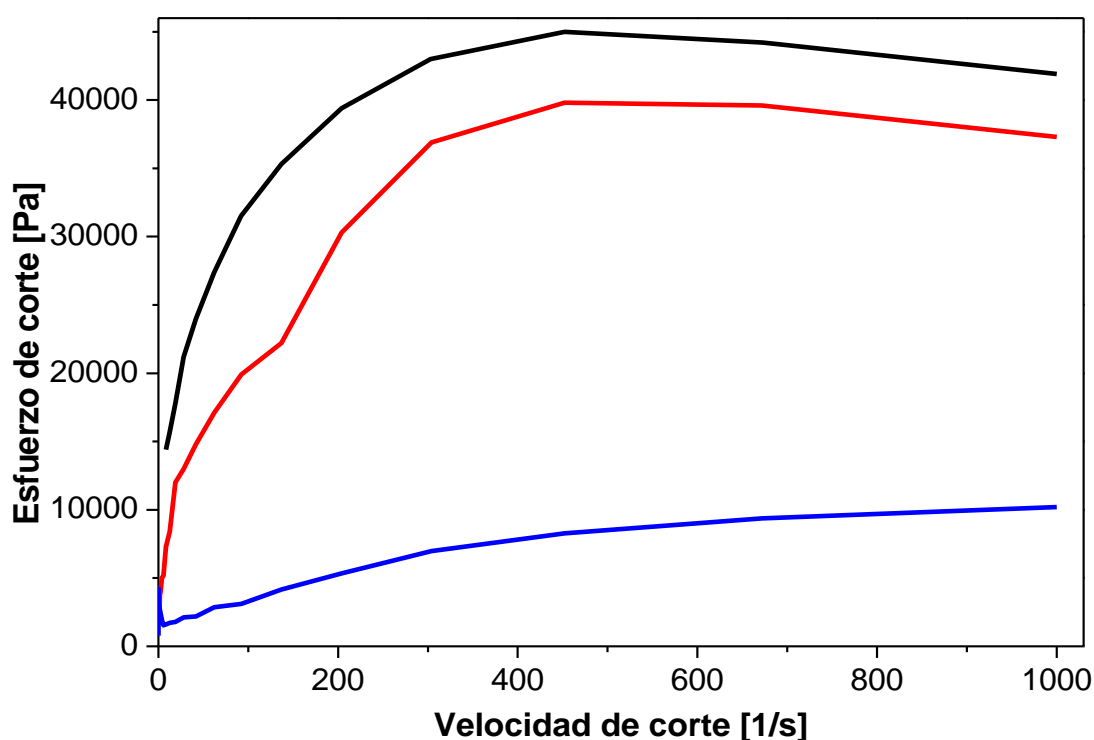


Figura 35. Esfuerzo de corte vs Velocidad de corte, composición 30 % agua-35 % glicerol (----) TS2-30A-35G-0A, (---) TS4-30A-35G-3A, (-.-) TS5-30A-35G-5A.

Por último, en la Figura 35 se encuentran los reogramas, de la variación del esfuerzo de corte vs velocidad de corte, en este gráfico es más evidente el comportamiento pseudoplástico de las muestras, por lo que se deduce que presentan valores de n menores a 1. Este comportamiento es atribuido al rompimiento de la estructura del almidón modificado durante la cizalladura, ya que la velocidad de rompimiento es mayor que la de reordenamiento de las moléculas de almidón cuando es sometido a altas velocidades de corte (Bhandari y Col., 2002). Los comportamientos de las muestras fueron similares, sin embargo, se pudo apreciar que la muestra TS2-30A-35G-0A (sin ácido acético) requirió mayor esfuerzo cortante, esto debido a que es más viscosa que las muestras acetiladas, comprobando lo obtenido en la Figura 34, donde se aprecia

con mayor claridad las diferencias en la viscosidad. Contrario a la muestra sin ácido acético en su contenido, la muestra TS5-30A-35G-5A, modificada al 5 % de ácido acético requirió un menor esfuerzo de corte, es decir, las muestras necesitaron un esfuerzo inicial para fluir, en este caso el esfuerzo requerido en la muestra TS5-30A-35G-5A fue menor, lo cual se observa en la Figura 35, ya que TS5-30A-35G-5A modificada al 5 % presentó un comportamiento muy cercano al de un fluido newtoniano, su relación entre esfuerzo y velocidad de corte es casi lineal y comienza prácticamente en cero. Debido a esto podría explicarse que la caída de la viscosidad en la muestra modificada con 5 % de ácido acético no presenta una pendiente tan marcada en comparación con las otras muestras (Figura 34), es decir, para que un fluido sea newtoniano debe cumplir que la viscosidad no varíe con la velocidad ni el esfuerzo de cizalla, sean nulas las dos diferencias de esfuerzos normales y que el esfuerzo sea nulo inmediatamente después de que cese la cizalla (Bengoechea, 2006). Este comportamiento se debe probablemente al bajo contenido de agua en relación al del glicerol y por ende estas muestras tienen un GS menor en comparación a las otras formulaciones, ya que las muestras acetiladas al 3 y 5 % mostraron una disminución importante de la viscosidad en comparación a la muestra sin acetilar TS2-30A-35G-0A (Figura 34).

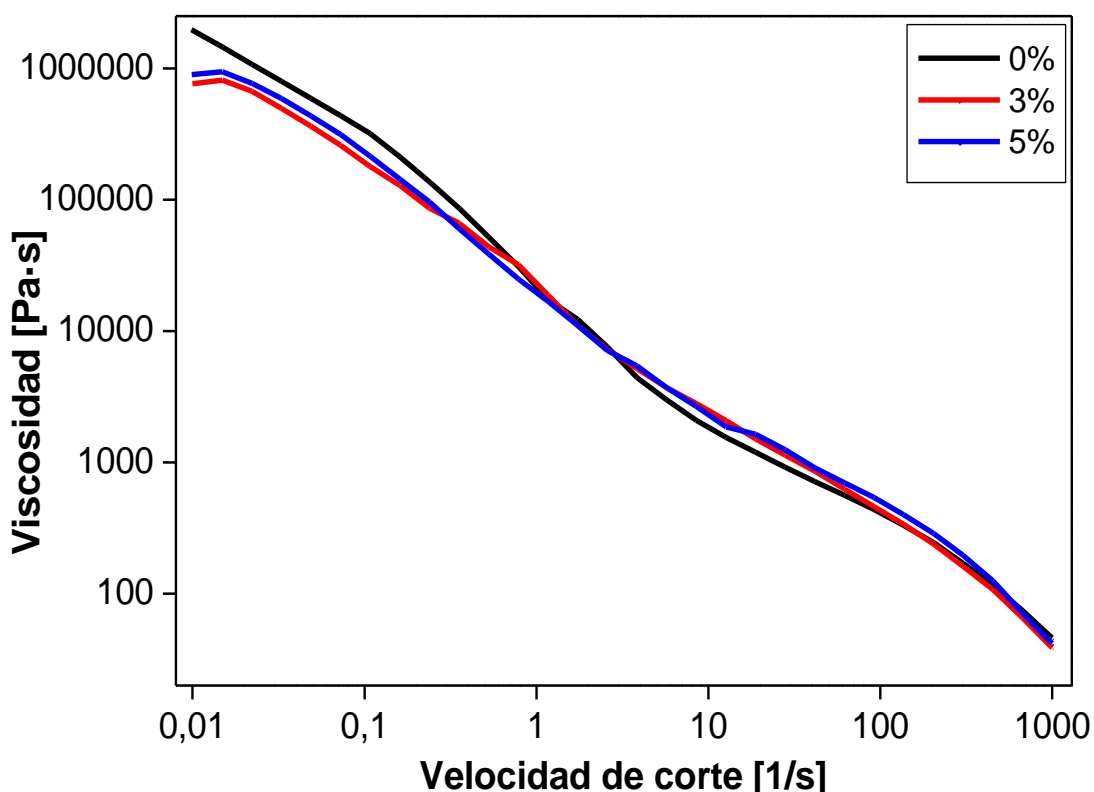


Figura 36. Variación de (η) vs $(\dot{\gamma})$ de almidón de yuca, composición 30 % agua-30 % glicerol (----) TS3-30A-30G-0A, (- - - -) TS8-30A-30G-3A, (- · - ·) TS9-30A-30G-5A.

Para finalizar, se le realizó el mismo análisis a las muestras compuestas por 30 % agua-30 % glicerol, esto con la finalidad de determinar el comportamiento de la viscosidad, así como su comportamiento como fluido. En la Figura 36 se

presenta la variación de la viscosidad (η) vs velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) para dichas muestras.

Como se puede observar en todas las muestras analizadas se obtuvo el mismo comportamiento, el caso de la composición 30 % agua-30 % glicerol no fue la excepción, ya que la muestra TS3-30A-30G-0A que no contiene ácido acético presento una ligera mayor viscosidad comparada con sus muestras acetilados, como se recordara esto mismo paso con todas las anteriores, confirmando así que la acetilación del almidón afecta la viscosidad, esto posiblemente es debido a la ruptura de los enlaces glucosídicos del almidón y por consiguiente se redujo el peso molecular de los componentes estructurales lo que provoco la disminución de la capacidad de hinchamiento de los gránulos. En los diversos análisis realizados se observó que este grupo de muestras presentan resultados muy similares entre ellas, esto atribuido a que los porcentajes de sus componentes son similares.

En la Figura 36 se observa como la viscosidad disminuye conforme en esfuerzo de corte aumenta, lo que indica que presentan un comportamiento tixotrópico, es decir, la muestra va perdiendo resistencia a fluir con respecto a la velocidad de corte sometida, debido al rompimiento de la estructura de la red formada por la amilosa, amilopectina y las moléculas de agua, que son las fuerzas intermoleculares que controlan el movimiento de esta red se pierden durante la cizalladura, lo que ocasiona la disminución del esfuerzo de corte y por consiguiente la disminución de la viscosidad (Javanmard et al., 2012).

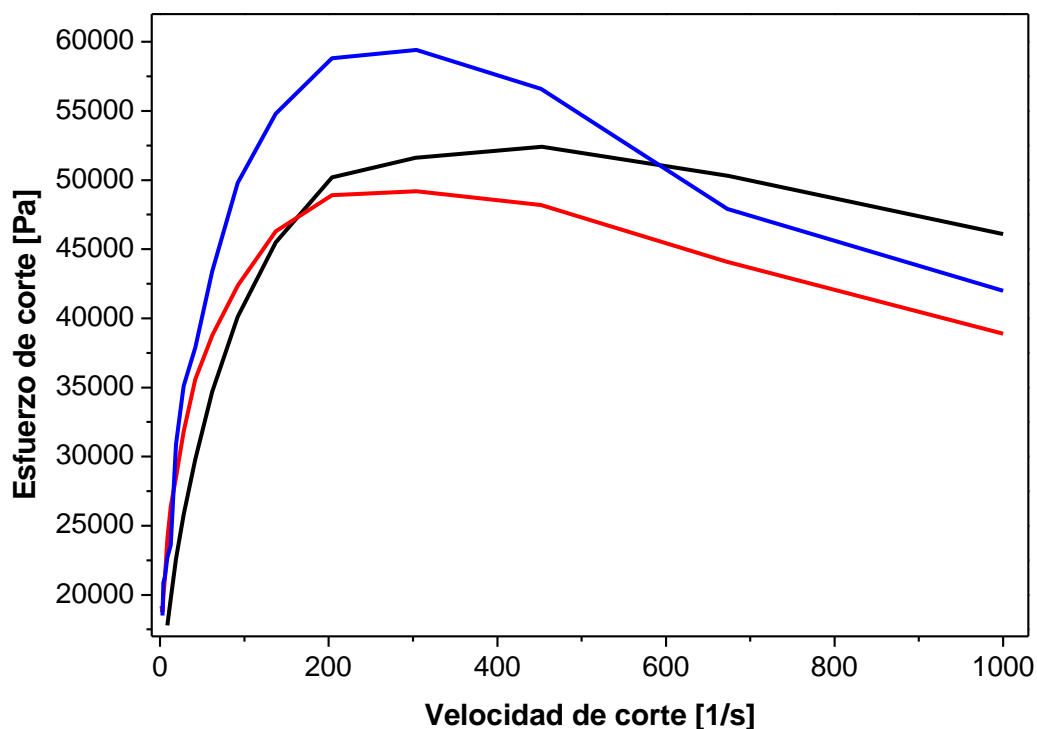


Figura 37. Esfuerzo de corte vs Velocidad de corte, composición 30 % agua-30 % glicerol (----) TS3-30A-30G-0A, (- - - -) TS8-30A-30G-0A, (- · - ·) TS9-30A-30G-0A.

Por otro lado, en la Figura 37 se encuentran los reogramas, graficando esfuerzo de corte vs velocidad de corte, como se puede observar, se tienen un comportamiento no newtoniano, pseudoplástico, valores de n menores a 1. Este comportamiento se debe al rompimiento de la estructura en el almidón durante la cizalladura, la velocidad de rompimiento es mayor que la de reordenamiento de las moléculas.

En conclusión, las Figuras 33, 35 y 37 se observa la variación del esfuerzo de corte vs velocidad de corte. La Figura 33 presenta los resultados obtenidos para las muestras compuestas por 35 % agua-30 % glicerol variando la concentración de ácido acético en 0, 3 y 5 %, en el caso de la Figura 35 se observan los resultados de las muestras compuestas por 30 % agua-35 % glicerol con las mismas variaciones en el contenido de ácido acético y por último la Figura 37 contiene las muestras compuestas por 30 % agua-30 % glicerol. A pesar de tener diferentes composiciones se pudo apreciar que todas las muestras analizadas presentaron el mismo comportamiento no newtoniano – pseudoplástico, es decir, el porcentaje de agua o glicerol no afectó el comportamiento de estas. Sin embargo, las muestras de la Figura 35, son las que presentaron un menor esfuerzo de corte, incluso la muestra que fue modificada al 5 % de ácido acético presentó comportamiento más newtoniano, esto podría deberse a los GS de sustitución, ya que, al contener un porcentaje menor de agua en comparación al glicerol, debido a eso el ácido acético tuvo menores posibilidades de incorporarse a la estructura debido a la baja cantidad de grupos OH disponibles, ocasionando cambios en la viscosidad y menores esfuerzos de corte.

En cuanto a las Figuras 32, 34 y 36 se observó la variación de la viscosidad vs la velocidad de corte. La Figura 32 contiene los resultados de las muestras compuestas por 35 % agua-30 % glicerol, la Figura 34 las compuestas por 30 % agua-35 % glicerol y por último la Figura 36 las del 30 % agua-30 % glicerol, en ellas se observa el mismo efecto para las tres composiciones, las muestras que no contienen ácido acético son las que presentaron una mayor viscosidad, mientras que las muestras modificadas al 3 % de ácido acético son las que más cambios en la viscosidad presentaron ya que todas presentaron una viscosidad menor comparadas con su muestra blanco, es decir la muestra sin acetilar, en cambio las muestras modificadas al 5 % mostraron viscosidades más altas que las obtenidas por las muestras al 3 % algunas incluso muy parecidas a las muestras sin acetilar, esto se debe a que al aumentar GS la pasta de almidón se vuelve más estable y, por ende, se aumenta la viscosidad y al presentar un GS menor, los grupos acetilos introducidos (que son pocos) no impiden la reorganización de las cadenas de almidón. En conclusión un menor GS ocasiona una menor viscosidad y al aumentar el GS la viscosidad aumenta debido a que el almidón se vuelve más estable con la inserción de los grupos acetilo (Rivas y col., 2009).

3.9 REOLOGÍA CAPILAR

La reología permite describir el comportamiento de un material ante un esfuerzo, esto suele ser complejo debido a que cada uno reacciona de diferente forma requiriendo o no de un nivel de esfuerzo inicial para fluir. Se realizó el análisis de reología capilar con la finalidad de determinar y comprobar el comportamiento de las muestras de almidón termoplástico acetilado. Se calcularon los parámetros reológicos: índice de consistencia (k) e índice de comportamiento de flujo (n), mediante la aplicación del modelo matemático de la “Ley de Potencia”, también se cuantifico el esfuerzo de deformación (τ) y la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$). Por último, se determinó el comportamiento de la viscosidad conforme la velocidad de corte aumenta.

A continuación, se muestra el grafico perteneciente a las muestras compuestas por 35 % agua-30 % glicerol, para el cual se calculó el esfuerzo de corte [dimas * cm⁻²] y el gradiente de velocidad [1/s] de la cual se realiza un reograma log ($\dot{\gamma}$) vs. log (τ), Figura 38. En la tabla 12 se muestran los valores del índice de comportamiento (n) y los valores para el índice de consistencia (k) de cada muestra, obtenidos mediante la gráfica de la Figura 38 tomando en cuenta la ecuación que corresponde a la Ley de Potencia aplicada para fluidos pseudoplásticos, los datos presentaron un R^2 mayor de 0.99 lo que significa un buen ajuste del modelo a los datos.

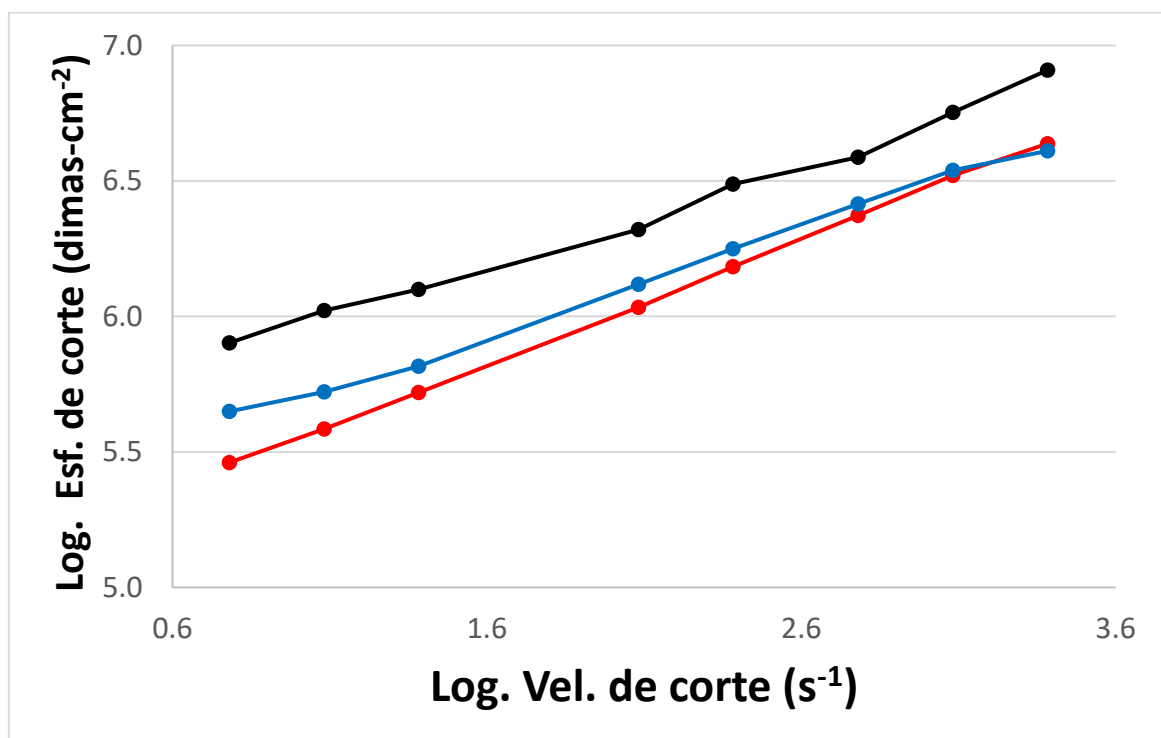


Figura 38. Reograma log ($\dot{\gamma}$) vs. log (τ); composición 35 % agua-30 % glicerol (-----) TS1-35A-30G-0A, (-----) TS6-35A-30G-3A, (- - - -) TS7-35A-30G-5A.

Tabla 13. Valores de n y k de las muestras 35 % agua-30 % glicerol.

Muestra	Índice de comportamiento (n)	índice de consistencia (k)	R^2
TS1-35A-30G-0A	0.3745	390121.603	0.9909
TS6-35A-30G-3A	0.4592	123168.599	0.9995
TS7-35A-30G-5A	0.3911	204597.348	0.9961

Como se puede observar en la Tabla 13, los valores de n fueron menores a 1, este parámetro indica el grado de desviación con relación al comportamiento newtoniano que presentan los fluidos, es decir, mientras más se aleje el valor de n de la unidad más pronunciadas serán las características no newtonianas del fluido. Cuando el valor de n es menor que el de la unidad, el fluido es no newtoniano, y cuando este valor es menor a 0.7 es pseudoplástico (Panchi, 2013), comprobando de esta manera lo determinado por reología oscilatoria, es decir, se confirma un comportamiento pseudoplástico en las muestras analizadas. Este comportamiento de las pastas de almidón modificado como se mencionó anteriormente es atribuido al mecanismo de rompimiento de la estructura de la pasta de almidón durante la cizalladura, ya que la velocidad de rompimiento de la pasta de almidón es mayor que la reordenamiento de las moléculas de almidón a altas velocidades de corte (Bhandari y Col., 2002). Della Valle y Col., 1995 reportan valores de n para almidón de papa entre 0.4 – 0.5. Los valores de n encontrados para las masas fundidas de harina de yuca fueron menores, comparados con los valores de los almidones, lo que indica que estos materiales son menos sensibles al cambio de la velocidad de corte. Esto se puede explicar en el componente fibroso de la harina que permanece estable durante la extrusión y de esta forma disminuye el tratamiento mecánico ejercido sobre la masa, es decir, no existe una degradación de las macromoléculas.

En la Figura 39 se observan los resultados obtenidos por reología capilar sobre la viscosidad para las muestras 35 % agua-30% glicerol, en la cual se muestra la dependencia de la viscosidad con la velocidad de corte. Las muestras presentaron un comportamiento característico de adelgazamiento por corte, es decir, presentaron una menor viscosidad a medida que se incrementaba la velocidad de corte, esto debido a la degradación por fricción de las moléculas (amilosa y amilopectina) que componen el almidón. A los distintos contenidos de agua estudiados se presentó una gelatinización parcial del almidón (hinchamiento), lo que facilitó la degradación de las moléculas en cadenas de glucosa de menor tamaño que desarrollan menor viscosidad (Vergnes y Villemaire, 1987). En resumen, la disminución en la viscosidad puede estar relacionada con la ocurrencia de dos fenómenos simultáneos, una mayor gelatinización del gránulo de almidón, lo que se traduce en un mayor grado de hinchamiento, y mayor facilidad de degradación por fricción de las moléculas por efecto de la velocidad de corte (Vergnes y Villemaire, 1987). Esta disminución en la viscosidad confirma también el comportamiento tixotrópico, es decir, las

muestras van perdiendo la resistencia a fluir a la velocidad de corte aplicada; debido al rompimiento de la estructura de la red formada por la amilosa, amilopectina y las moléculas de agua, que son las fuerzas intermoleculares que controlan el movimiento de esta red y se pierden durante la cizalladura, lo que ocasiona la disminución del esfuerzo de corte y por consiguiente la disminución de la viscosidad (Javanmard y col., 2012).

Otro aspecto que se aprecia en la viscosidad es que la muestra TS6-35A-30G-3A con 3 % de ácido acético en su contenido presenta menor viscosidad que la muestra TS6-35A-30G-3A con 5 % de ácido acético, esto se debe a que al aumentar GS la pasta de almidón se vuelve más estable y, por ende, se aumenta la viscosidad. Contrario a estos resultados, se ha observado que en almidón acetilado de plátano presenta menor viscosidad que el nativo dado que los grupos acetilos introducidos impiden la reorganización de las cadenas de almidón (Rivas y col., 2009).

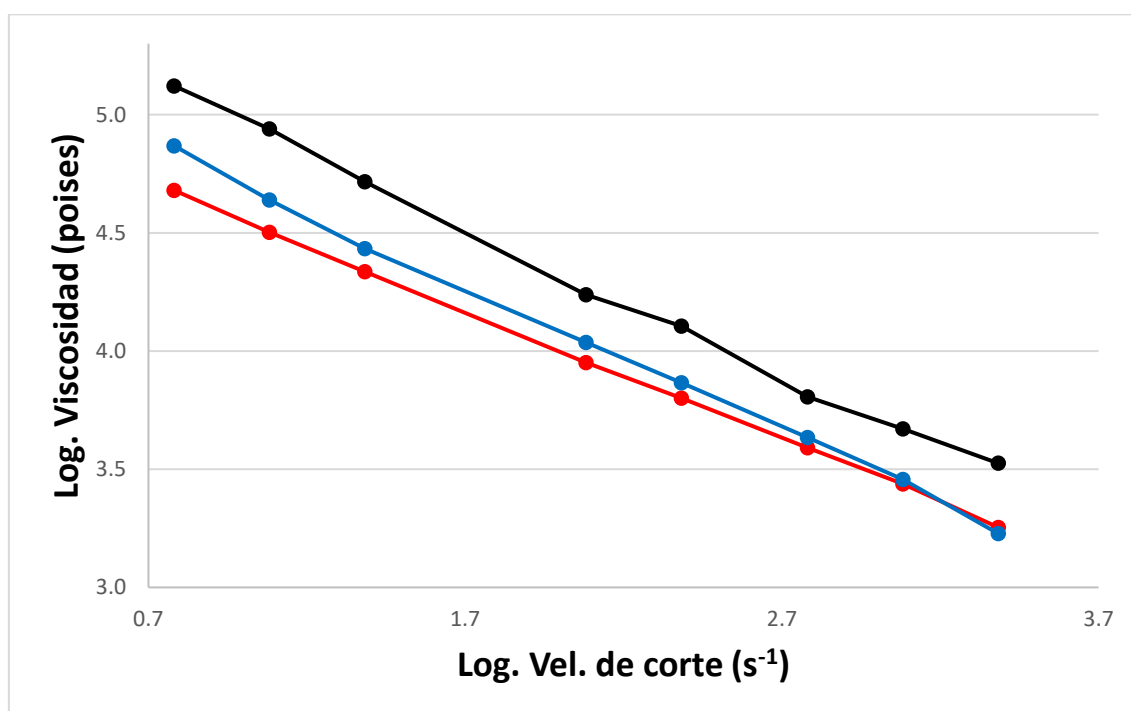


Figura 39. Reograma log. Viscosidad vs log. Vel. de corte; Composición 35 % agua-30 % glicerol (----) TS1-35A-30G-0A, (-----) TS6-35A-30G-3A, (----) TS7-35A-30G-5A.

En el caso de las muestras compuestas por 30 % agua-35 % glicerol, de igual manera se calculó el esfuerzo de corte [$\text{dimas} \cdot \text{cm}^{-2}$] y el gradiente de velocidad [1/s], se realizó un reograma log ($\dot{\gamma}$) vs. log (τ) el cual se muestra en la Figura 40, a partir de estos datos se calculó el índice de comportamiento (n) y los valores para el índice de consistencia (k) de cada muestra (Tabla 14), al igual que los datos de las muestras anteriores se ajustaron al modelo de Ley de Potencia presentando un R^2 mayor de 0.98.

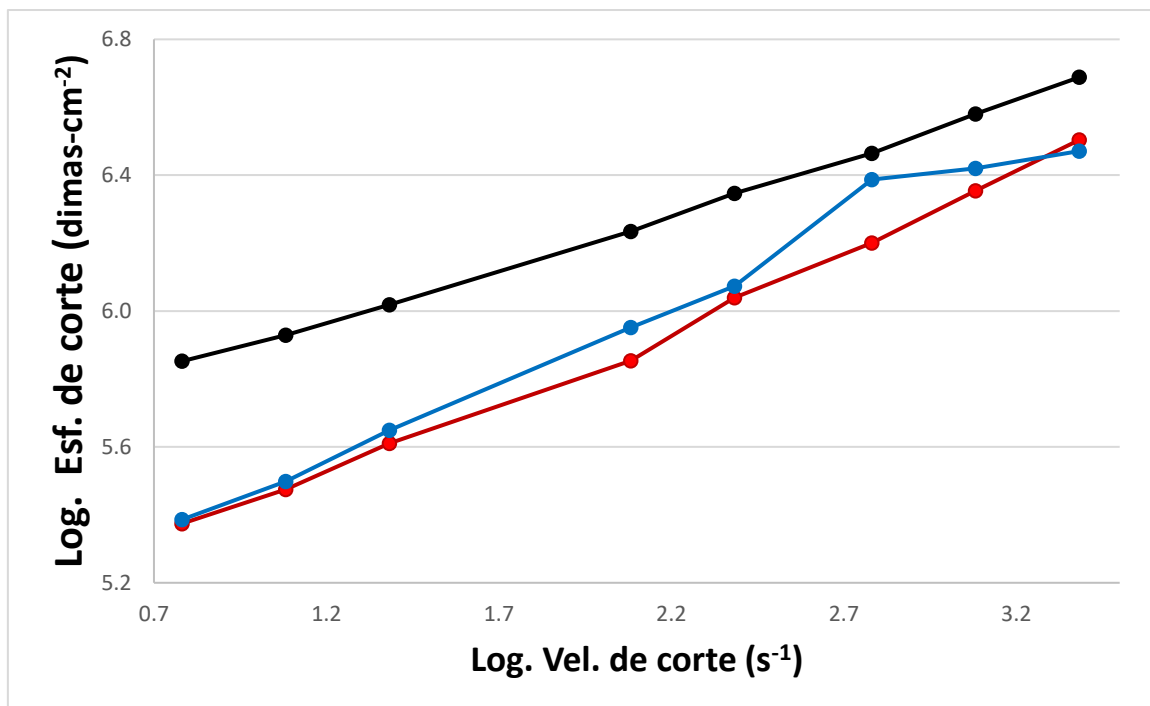


Figura 40. Reograma log ($\dot{\gamma}$) vs. log (τ); composición 30 % agua-35 % glicerol (----) TS2-30A-35G-0A, (----) TS4-30A-35G-3A, (----) TS5-30A-35G-5A.

Tabla 14. Valores de n y k de las muestras 30 % agua-35 % glicerol.

Muestra	Índice de comportamiento (n)	índice de consistencia (k)	R^2
TS2-30A-35G-0A	0.3221	29353839	0.9981
TS4-30A-35G-3A	0.4341	9891347.46	0.9958
TS5-30A-35G-5A	0.4467	10427567.6	0.9855

En la Tabla 14 se observa que los valores de n para estas muestras son menores a 1, cuando el valor de n es menor a 0.7 se considera que presenta un comportamiento pseudoplástico (Panchi, 2013). Este comportamiento es atribuido al rompimiento de la estructura del almidón modificado durante la cizalladura, ya que la velocidad de rompimiento es mayor que la de reordenamiento de las moléculas de almidón cuando es sometido a altas velocidades de corte (Bhandari y Col., 2002).

En la Figura 41 se muestran los cambios en la viscosidad, se puede observar nuevamente la disminución de la viscosidad con el aumento de la velocidad de corte, esto debido a la degradación por fricción de las moléculas (amilosa y amilopectina) que componen el almidón. Con la disminución de la viscosidad con respecto a la velocidad de corte se comprueba que las muestras presentan un comportamiento tixotrópico, las muestras pierden resistencia a fluir con respecto a la velocidad de corte a la que es sometida, esto debido a que la red formada por amilosa, amilopectina y agua se rompe durante la cizalladura, provocando

así la disminución de la viscosidad (Javanmard y col., 2012). Tanto para estas muestras como las anteriores se pudo observar mayores esfuerzos de corte para las muestras TS1-35A-30G-0A y TS2-35A-30G-0A que no contienen ácido acético, esto debido a que son más viscosas que las acetiladas. El mayor índice de consistencia (k) fue para TS2-35A-30G-0A, seguido por las muestras TS5-35A-30G-5A y TS4-35A-30G-3A, el índice de consistencia es una medida indirecta de la viscosidad. A medida que k aumenta el fluido se hace más espeso o viscoso.

Finalmente, se observa nuevamente que la muestra TS4-35A-30G-3A con 3 % de ácido acético y con menor GS en comparación de las otras, presenta una menor viscosidad y que al ir aumento el GS la viscosidad aumenta debido a que el almidón se vuelve más estable con la inserción de los grupos acetilo (Rivas y col., 2009).

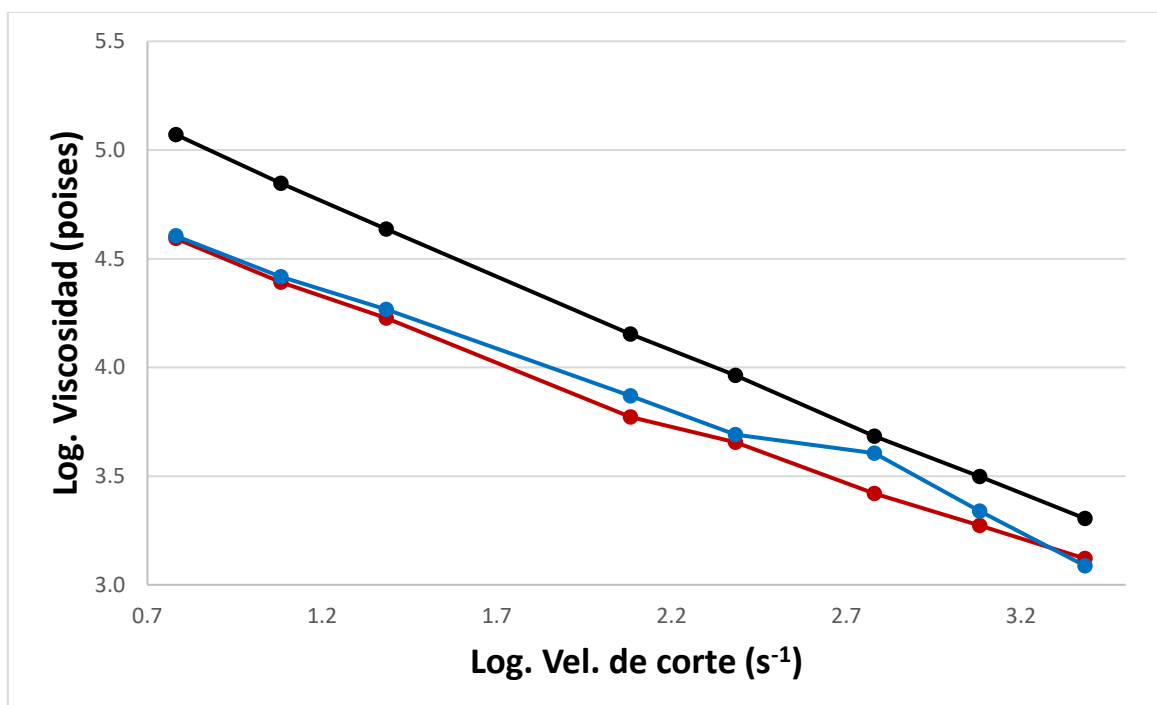


Figura 41. Reograma log. Viscosidad vs log. Vel. de corte; composición 30 % agua-35 % glicerol (----) TS2-30A-35G-0A, (- - - -) TS4-30A-35G-3A, (- - - -) TS5-30A-35G-5A.

Para las muestras compuestas por 30 % agua-30% glicerol se realizó el mismo procedimiento que para las anteriores. En la Figura 42 se muestra el reograma log ($\dot{\gamma}$) vs. log (τ). También se calcularon los valores para el índice de comportamiento (n) y para el índice de consistencia (k), los cuales se encuentran reportados en la Tabla 15.

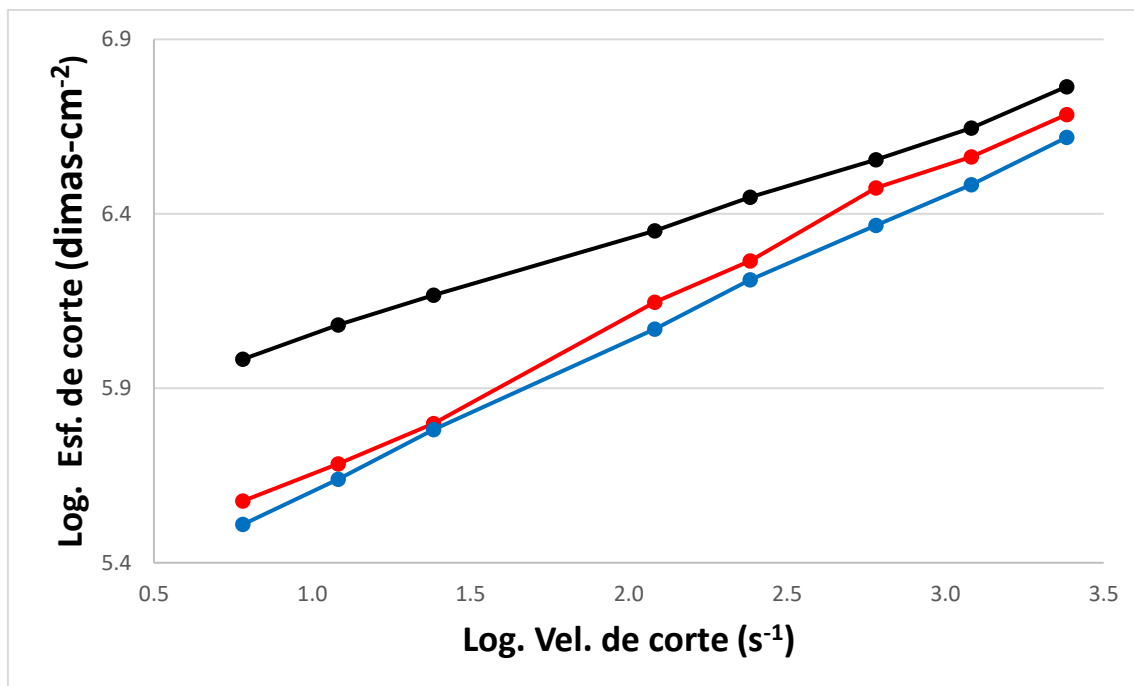


Figura 42. Reograma $\log(\dot{\gamma})$ vs. $\log(\tau)$; composición 30 % agua-30 % glicerol (----) TS3-30A-30G-0A, (-----) TS8-30A-30G-3A, (- - - -) TS9-30A-30G-5A.

Tabla 15. Valores de n y k de las muestras 30 % agua-30 % glicerol.

Muestra	Índice de comportamiento (n)	índice de consistencia (k)	R^2
TS3-30A-30G-0A	0.2909	40067480.00	0.9982
TS8-30A-30G-3A	0.4388	14995335.3	0.9977
TS9-30A-30G-5A	0.4244	14060155.9	0.9996

En la Tabla 15 se puede observar que las muestras 30 % agua-30 % glicerol muestran valores de n similares a las anteriores, confirmando así, un comportamiento pseudoplástico para todas las muestras, esto se deduce a que presentan valores de n menores a 0.7. Este comportamiento se debe al rompimiento de la estructura en el almidón durante la cizalladura, la velocidad de rompimiento es mayor que la de reordenamiento de las moléculas.

En la Figura 43 se muestra el comportamiento de la viscosidad con respecto a la velocidad de corte. Se puede observar el comportamiento característico de adelgazamiento por corte, es decir, la viscosidad de estas disminuye conforme la velocidad de corte aumenta. Como ya se mencionó anteriormente, la disminución de la viscosidad puede estar relacionada con la ocurrencia de dos fenómenos simultáneos, una mayor gelatinización del gránulo de almidón, lo que se traduce en un mayor grado de hinchamiento, y mayor facilidad de degradación por fricción de las moléculas por efecto de la velocidad de corte (Vergnes y Villemaire, 1987). Este comportamiento de la viscosidad a su vez indica que presentan tixotropía, esto sucede debido a que la estructura formada por la

amilosa, la amilopectina y el agua se rompen durante la cizalladura, ocasionando que las muestras pierdan resistencia a fluir provocando la disminución de la viscosidad.

En el caso del índice de consistencia (k), la muestra TS3-30A-30G-0A presento el valor más alto, confirmando que las muestras sin acetilar presentan una mayor viscosidad en comparación a las acetiladas. En el caso de TS8-30A-30G-3A y TS9-30A-30G-3A, el índice es muy similar y a diferencia de los casos anteriores, la viscosidad disminuye conforme el porcentaje de ácido acético, es decir, la muestra con el 5 % de ácido acético presento menor viscosidad, esto es atribuido a que presentan un GS bajo, estos grupos acetilos introducidos impiden la reorganización de las cadenas de almidón (Rivas y col., 2009). La Tabla 8 contiene GS en la cual se observa que TS8-30A-30G-3A y TS9-30A-30G-3A presentaron GS similares, así como también los valores más bajos, lo que explica la disminución de la viscosidad, así como los valores de k similares entre estas.

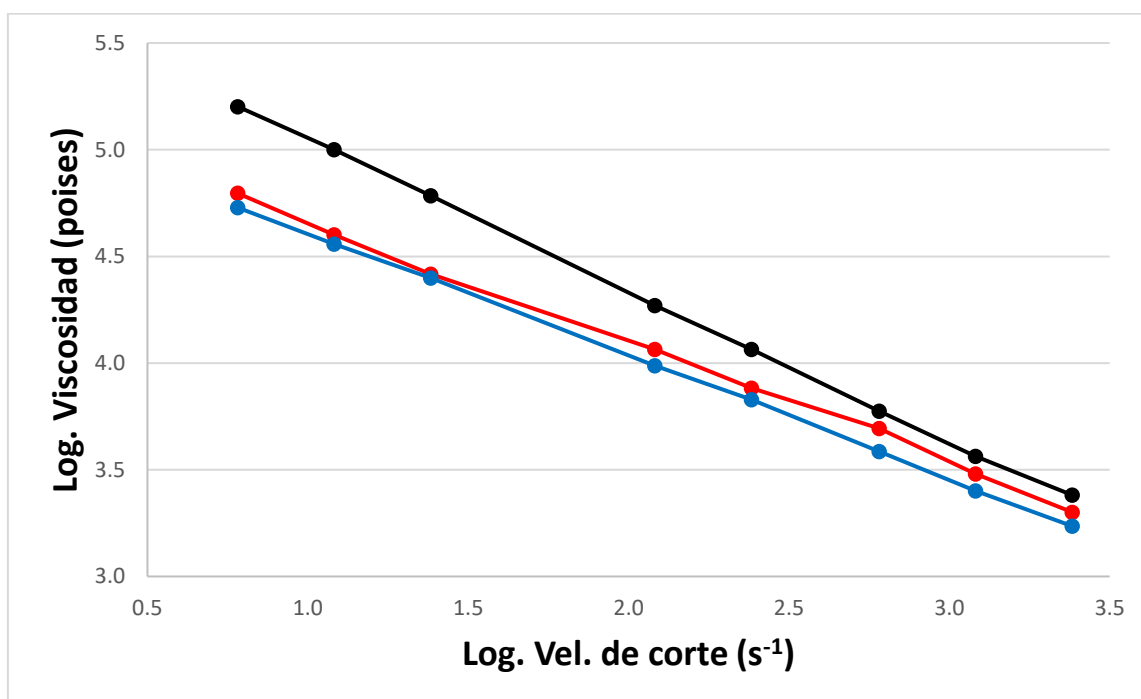


Figura 43. Reograma log. Viscosidad vs log. Vel. de corte; composición 30 % agua-30 % glicerol (----) TS3-30A-30G-0A, (- - - -) TS8-30A-30G-3A, (- · - ·) TS9-30A-30G-5A.

3.10 PROPIEDADES MECÁNICAS

En la Tabla 16 se muestran los parámetros de las propiedades mecánicas de las muestras acetiladas de almidón de yuca compuestas por 35 % agua-30 % glicerol. Como se puede observar el módulo de elasticidad y la resistencia a la ruptura de las muestras acetiladas disminuyeron en comparación con la muestra TS1-35A-30G-0A, la cual no contiene ácido acético, esto puede deberse al contenido de humedad alto, proporcionado por el porcentaje de agua y glicerol que contienen. La muestra TS1-35A-30G-0A es la que presenta una mayor resistencia a la ruptura, así como un mayor módulo de elasticidad, pero una menor elongación, haciéndola más rígida y frágil que las acetiladas. En promedio el valor más alto para la resistencia a la ruptura fue de 3.738 MPa correspondiente a la lámina TS1-35A-30G-0A. Sin embargo, al compararlo con el valor que presenta el polietileno de baja densidad (10 MPa), es bajo lo que pondría en duda su posible uso como material de empaque.

En el caso de la elongación, la muestra TS7-35A-30G-5A presenta un mayor porcentaje de elongación lo que la hace más flexible en comparación a las otras. Esto es debido a que, en los materiales poliméricos el porcentaje de elongación (% E) depende de la flexibilidad de su cadena molecular, en este caso para la obtención de las láminas, el almidón fue sometido a un tratamiento térmico y agitación mecánica durante el proceso de gelificación, provocando la destrucción de la estructura cristalina del granulo de almidón, formándose una estructura nueva de carácter amorfo. Este cambio de estructura favoreció la impregnación del glicerol en la matriz lo que disminuyó las interacciones, tanto intra como intermoleculares entre las moléculas de almidón, debido a la formación de puentes de hidrogeno entre grupos hidroxilo de las macromoléculas de almidón y el glicerol. Este fenómeno contribuye a un reordenamiento de las cadenas del almidón que causa el incremento de la flexibilidad de las películas de almidón. Por lo tanto, el valor de % E de las láminas aumentó mientras que la resistencia a la ruptura disminuyó debido a que el agua y el glicerol incrementaron la movilidad de la cadena polimérica (Pardo, Aperador, y Sanabria, 2012). Han sido reportados resultados similares como el de Hu y col. (2009) y el de Rodríguez y col. (2006).

A partir de estos resultados se puede concluir que a mayor contenido de ácido acético menor es la resistencia a la ruptura y el módulo de elasticidad, pero mayor elongación, este resultado es el que se esperaba, ya que con la modificación del almidón se pretendía mejorar sus propiedades mecánicas haciéndolo más flexible. Esto puede deberse a que las muestras acetiladas presentan grupos acetilo, que interactúan con los grupos OH de las cadenas de almidón favoreciendo el espacio entre las cadenas de polímero. Por lo tanto, una disminución en las fuerzas intramoleculares entre las cadenas de almidón, aumentando su movilidad y la flexibilidad de la película (Maran y col., 2013).

En cuanto al módulo de elasticidad, el valor más alto lo presenta la lámina TS1-35A-30G-0A (sin acetilar), esto indica que presenta una mayor rigidez y fragilidad lo cual se puede comprobar mediante la Tabla 16, en la cual se observa que dicha lámina presenta mayor resistencia a la ruptura en comparación de las otras dos formulaciones.

Tabla 16. *Propiedades mecánicas de las muestras por 35 % agua-30 % glicerol.*

Muestra	Espesor (mm)	Carga máxima (N)	Resistencia a la ruptura (N/mm ²)	Módulo de elasticidad (N/mm ²)	Elongación (%)	Estrés en el rendimiento (N/mm ²)
TS1-35A-30G-0A	1.321	28.821	3.738	49.635	0.513	3.727
TS6-35A-30G-3A	1.053	17.278	2.625	36.429	0.626	2.566
TS7-35A-30G-5A	1.093	13.482	2.025	28.562	0.651	1.997

A continuación, en la Tabla 17 se muestran los valores para las propiedades mecánicas de las muestras compuestas por 30 % agua-35 % glicerol. Como se puede observar, nuevamente la muestra sin acetilar TS2-30A-35G-0A presento mayor resistencia a la ruptura, que las muestras acetiladas. Este comportamiento se debió al efecto plastificante del glicerol; ya que los plastificantes reducen las interacciones entre las cadenas adyacentes de los biopolímeros, lo que conduce a la movilidad creciente y, por lo tanto, a la flexibilidad de las películas (Bergo y Sobral, 2007). Sin embargo, los resultados obtenidos sobre el módulo de elasticidad fueron totalmente diferentes a los anteriores, ya que como puede observarse, la muestra que presento el módulo de elasticidad menor fue la TS2-30A-35G-0A, es decir, la que no contiene ácido acético, de manera que esta es la más flexible. En este caso a medida que se aumentó el contenido de ácido acético, se obtuvo un material más rígido, duro y frágil, esto se atribuye a que esta contiene una mayor cantidad de glicerol, es decir, las muestras con mayor proporción de glicerol presentaron un incremento en el módulo de elasticidad, mientras que con el 30 % de plastificante fueron las más blandas y más extensibles, pero con valores muy bajos de la tensión de rotura (menos resistentes). Resultados similares fueron reportados por Requena (2015) para películas de almidón de maíz.

Las muestras acetiladas TS4-30A-35G-3A y TS5-30A-35G-3A, presentaron bajos valores en las propiedades mecánicas, ya que presentan un incremento en el módulo de elasticidad, lo cual nos dice que estas muestras son más frágiles y por ende menos flexibles, esto pudo ser ocasionado por una inmiscibilidad de la mezcla a causa de los gránulos de almidón y un porcentaje mayor de

plastificante, esta inmiscibilidad de los componentes se puede comprobar mediante el análisis SEM, ya que como se pudo observar en la Figura 26, las láminas compuestas por 30 % agua-35% glicerol mostraron una superficie menos homogénea con una mayor cantidad de imperfecciones y grietas, debido a la acción del glicerol, ya que al estar presente en mayor cantidad, podría conferirle mayor estabilidad térmica, lo cual puede comprobarse en la Tabla 11 en la cual se muestran las temperaturas de transición vítrea, las cuales fueron mayores para las muestras con mayor contenido de glicerol, esto aunado a la acción del ácido acético provocaría un efecto similar a una encapsulación de la superficie granular, lo que impidió la gelatinización completa de los gránulos. La presencia de grietas en las láminas podrían ser un factor que origina pérdida en las propiedades mecánicas, evidenciándose con un aumento en el módulo de elasticidad de las muestras acetiladas, posiblemente por causa de fallas internas (Navia y col., 2015; Prachayawarakorn y col., 2013). Otro resultado que explica la rigidez en las muestras, se encuentra en la Tabla 7, la cual contiene los resultados obtenidos para el ángulo de contacto, en la cual se puede observar que las muestras acetiladas presentaron menor ángulo de contacto que la que no contienen ácido acético, es decir tienen un menor carácter hidrófobo, lo que pudo haber contenido la plastificación de las cadenas y otorgar mayor rigidez, lo que desencadenó en un porcentaje menor de elongación (Paz y col., 2016).

En conclusión, las muestras con mayor contenido de glicerol, presentaron menor flexibilidad, así como una mayor rigidez y fragilidad a las láminas de almidón modificado, ya que estas presentaron mayor elongación gracias a la modificación química que permite una mayor movilidad de las cadenas poliméricas y, por tanto, una mayor flexibilidad.

Tabla 17. Propiedades mecánicas de las muestras por 30 % agua-35 % glicerol.

Muestra	Espesor (mm)	Carga máxima (N)	Resistencia a la ruptura (N/mm ²)	Módulo de elasticidad (N/mm ²)	Elongación (%)	Estrés en el rendimiento (N/mm ²)
TS2-30A-35G-0A	1.003	19.921	3.275	38.644	0.557	3.239
TS4-30A-35G-3A	1.056	18.441	2.850	44.195	0.472	2.819
TS5-30A-35G-5A	0.979	16.996	2.838	46.753	0.464	2.802

Por último, en la Tabla 18 se muestran los resultados sobre las propiedades mecánicas obtenidas para las muestras compuestas por 30 % agua-30 % glicerol. Como se puede observar, se obtuvieron resultados muy similares a los

anteriores, ya que la muestra sin acetilar TS3-30A-30G-0A presento los valores más altos en cuanto a la resistencia a la ruptura y el módulo de elasticidad, lo cual indica que es la lámina con mayor rigidez. En este caso, esto puede atribuirse al bajo contenido de plastificante y agua, ya que hay menos grupos hidroxilos que pudieran ser sustituidos por los grupos acetil, también la poca interacción intra e intermolecular entre las moléculas de almidón, debido a una existencia menor de puentes de hidrogeno entre grupos hidroxilo de las macromoléculas de almidón y el glicerol. La muestra TS8-30A-30G-3A presenta una reducción considerable con respecto a la no acetilada en cuanto a la resistencia a la ruptura y el módulo de elasticidad, lo cual indicaría que esta debería ser más flexible, sin embargo, presento una elongación menor, esto podría explicarse a que como se observó en la Tabla 8, esta muestra presento el valor más bajo en cuanto a grados de sustitución, esto ocasionado precisamente por la escasa cantidad de grupos hidroxilos para sustituir. Sin embargo, al comparar el porcentaje de elongación de estas muestras con las anteriores, se observa que las muestras compuestas por 30 % agua-30 % glicerol presentan un porcentaje mayor, lo cual las hace más flexibles, esto se le atribuye en especial al efecto que tuvo el ácido acético en este grupo de muestras, ya que mediante el análisis SEM (Figura 27) se observó que la superficie de las láminas acetiladas presentaron menor cantidad de imperfecciones, así como de grietas y arrugas mostrando una superficie prácticamente libre de imperfecciones. Estas rugosidades son provocadas por el efecto del ácido acético, ya que este disminuye la viscosidad en las muestras debido a la reducción de los enlaces intermoleculares con moléculas de agua y almidón sin modificar debido al carácter hidrófobo de los grupos acetilo (Ačkar y Col., 2015). Estos cambios en la viscosidad se comprobaron mediante el análisis reológico (Figura 35), en el cual se observó que las muestras acetiladas no presentaron cambios tan grandes en cuanto a la viscosidad, esto debido a que la muestra TS8-30A-30G-3A y TS9-30A-30G-5A son las que presentaron un grado de sustitución muy bajo (Tabla 6) esto provocado por la falta de grupos OH disponibles para sustituir, es por eso que, al tener un grado de sustitución bajo, no afecta en gran cantidad a la viscosidad, es decir, la viscosidad en estas muestras no sufre grandes cambios, debido a esto la superficie presenta menos defectos (Benítez y Col., 2019), como se vio anteriormente la presencia de estos defectos en la superficie afecta significativamente las propiedades mecánicas, lo cual explica que el no presentarlos, beneficio a un mejor porcentaje de elongación y con esto una mejor flexibilidad del material.

Tabla 18. Propiedades mecánicas de las muestras por 30 % agua-30 % glicerol.

Muestra	Espesor (mm)	Carga máxima (N)	Resistencia a la ruptura (N/mm ²)	Módulo de elasticidad (N/mm ²)	Elongación (%)	Estrés en el rendimiento (N/mm ²)
TS3-30A-30G-0A	1,035	24,152	3,988	61,394	0,570	3,971
TS8-30A-30G-3A	1,010	17,252	2,638	45,793	0,546	2,609
TS9-30A-30G-5A	1,343	31,613	3,750	60,884	0,709	3,745

Con base en los resultados obtenidos se puede concluir que la modificación del almidón contribuye a mejorar las propiedades mecánicas. Es importante mencionar que si bien la acetilación, es decir, el grado de sustitución es un factor importante para mejorar las propiedades térmicas, morfológicas y estructurales del almidón, para el caso de las propiedades mecánicas la influencia de este es menor, ya que como se mencionó anteriormente, el ácido acético solo influyó en la viscosidad de las muestras, ya que al disminuirla genera superficies más irregulares, afectando de esta manera la flexibilidad del material, sin embargo las muestras con 35 % agua-30 % glicerol presentaron superficies con defectos pero no se vieron afectadas las propiedades mecánicas debido a la presencia del agua y el plastificante. Por esta razón, se evidencia que el factor más importante para el mejoramiento de las propiedades mecánicas es el porcentaje de plastificante, en este caso de glicerol, ya que las muestras que presentaron mejores resultados fueron las que menor porcentaje de glicerol contenían, es decir, las del 30 % y caso contrario, las que contenían mayor porcentaje (35 %) fueron las muestras menos flexibles y más rígidas, demostrando que al aumentar el contenido de glicerol en las formulaciones el porcentaje de elongación de las láminas disminuye.

Debido a esto, las muestras compuestas por 35 % agua-30 % glicerol son las que presentaron resultados más consistentes, ya que se puede observar que el módulo de elasticidad disminuye conforme el grado de acetilación aumenta, y al disminuir el modelo de elasticidad y la resistencia a la ruptura, el porcentaje de elongación aumenta, es decir, se obtiene un material más flexible. Los plastificantes, concretamente el glicerol, se sitúan entre las cadenas poliméricas disminuyendo esfuerzo de fractura, dando lugar a laminas con menor resistencia mecánica, pero con mayor extensibilidad (Fabra y col., 2008).

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron nueve muestras de almidón de yuca acetilado mediante extrusión reactiva, tres de ellas compuestas por 35 % agua-30% glicerol variando el porcentaje de ácido acético entre ellas (0, 3, 5 %). El otro grupo de muestras compuestas por 30 % agua-35 % glicerol y por ultimo las de 30 % agua-30 % glicerol, variando igualmente el contenido de ácido acético en 0, 3 y 5 % entre ellas.

El método de acetilación por extrusión reactiva permitió acetilar el almidón de yuca, lo cual se demostró mediante el análisis FT-IR, se pudo observar que, a mayor porcentaje de ácido acético en las muestras, las bandas correspondientes a grupos acetilo mostraron mayor intensidad, esto fue más claro en las muestras 35 % agua-30 % glicerol, ya que se observa claramente el aumento en la intensidad de las bandas a 1715 y a 1260 cm^{-1} conforme aumenta el porcentaje de acetilación, debido a que tienen una cantidad mayor de grupos OH que pueden ser reemplazados por los grupos acetil.

Otro análisis utilizado para comprobar la modificación del almidón de yuca mediante acetilación, fue determinar el grado de sustitución (GS) para cada muestra. Como se pudo observar en las diversas técnicas de caracterización realizadas, el GS es de suma importancia debido a que influyo en el mejoramiento de muchas propiedades del almidón, como por ejemplo a medida que el GS aumentó, las muestras presentaron una mejora en el carácter hidrófobo, esto se puede observar en las compuestas de 30 % agua-35 % glicerol, ya que estas presentaron mejores resultados al obtener ángulos de contacto mayores en comparación a las otras composiciones, siendo estas mismas las que presentaron porcentajes más altos en cuanto a los GS, es decir, la muestra TS7-35A-30G-5A fue la que obtuvo un mayor ángulo de contacto (67.56°) y a su vez mayor grado de sustitución (50.60 %).

En cuanto a propiedades como la viscosidad y defectos en la superficie de las láminas, también fueron afectadas por el grado de acetilación. Sin embargo, es importante recordar que el factor más importante, es la cantidad de plastificante presente en las muestras, ya que mediante el análisis SEM se pudo observar que las muestras con mayor contenido de glicerol, mostraron una cantidad mayor de gránulos sin gelatinizar, así como defectos (grietas y corrugación) en la superficie. En cuanto a los cambios en la viscosidad fueron comprobados mediante reología, en la cual nuevamente se observa que las muestras compuestas por 30 % agua-35 % glicerol, fueron de las que presentaron menor grado de sustitución y son las que muestran cambios en la viscosidad más marcados, aunque también se le atribuye al contenido de glicerol ya que se ha demostrado que mayor proporción de glicerol afecta las propiedades reológicas y mecánicas. Mediante reología se determinó el comportamiento no newtoniano - pseudoplastico para las muestras.

Y por último en cuanto a propiedades mecánicas, la composición 35 % agua-30 % glicerol, mostro los resultados esperados, ya que la muestras TS7-35A-30G-5A modificada al 5 % de ácido acético presentó un mayor porcentaje de elongación lo que la hace más flexible en comparación a las otras, esto se debe a que las muestras acetiladas presentan grupos acetilo, que interactúan con los grupos OH de las cadenas de almidón favoreciendo el espacio entre las cadenas de polímero. Por lo tanto, una disminución en las fuerzas intramoleculares entre las cadenas de almidón, aumentando su movilidad y la flexibilidad de la película. Para el caso de las muestras compuestas por 30 % agua-35 % glicerol presentaron bajos valores en las propiedades mecánicas, ya que presentan un incremento en el módulo de elasticidad, lo cual nos dice que estas muestras son más frágiles y por ende menos flexibles, esto pudo ser ocasionado por una inmiscibilidad de la mezcla a causa de los gránulos de almidón y un porcentaje mayor de plastificante. Las muestras 30 % agua-30 % glicerol presentaron los valores más altos en cuanto a la resistencia a la ruptura y el módulo de elasticidad, lo cual indica que es la lámina con mayor rigidez. En este caso, esto puede atribuirse al bajo contenido de plastificante y agua, ya que hay menos grupos hidroxilos que pudieran ser sustituidos por los grupos acetil.

Con base a los resultados obtenidos a partir de los análisis realizados, se puede concluir que la composición 35 % agua-30 % glicerol es la más factible para la mejora de las propiedades del almidón, ya que con esta composición se obtuvo un GS alto, lo que permitió en especial a la muestra modificada al 5 % tener mejores resultados en todos los análisis, ya que el análisis FT-IR comprobó una acetilación del material, presentó un incremento en el ángulo de contacto, es decir, aumentó su carácter hidrófobo, una mejora en la estabilidad térmica, en cuanto a las propiedades mecánicas fueron las muestras que mayor flexibilidad obtuvieron. Con estos resultados se comprueba que la acetilación del almidón es un método eficaz para el mejoramiento de las propiedades físicas y mecánicas, lo que abriría el camino para el uso de este material en ámbitos no solo alimenticios.

5. BIBLIOGRAFÍA

- A. Echte. (1993). manual of technical polymer chemistry. *Publishing association*. 74–83.
- Ačkar, D., Babić, J., Jozinović, A., Miličević, B., Jokić, S., & Miličević, R. (2015). Starch modification by organic acids and their derivatives: A review. *Molecules*, *20*(10), 19554–19570.
- Adebowale, K., & Lawal, O. (2003). Functional properties and retrogradation behaviour of native and chemically modified starch of mucuna bean (*Mucuna pruriens*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *83*, 1541–1546.
- Aguilera, M., & Parada, J. (2011). Microstructure, mechanical properties, and starch digestibility of a cooked dough made with potato starch and wheat gluten. *LWT - Food Science and Technology*, *44*(8), 1739–1744.
- Aguirre, M. (2018). *Efecto de la succinatación del almidón de yuca en la compatibilidad de la mezcla de almidón termoplástico y polietileno de baja densidad*. Instituto Tecnológico de los mochos.
- Agustín Vázquez, D., Ibarra Sixto, A., L de Sá Madariaga, J. M., Martínez, S., Sáez, R., & Julián, I. (2000). *Diccionario de ciencias* (primer edi; Complutense, Ed.). España.
- Ancona, B., Guerrero, C., & Hernandez, E. (1997). Acetylation and characterization of *Canavalia ensiformis* starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *45*, 378–382.
- Angulo, J. (2018). Cómo las bacterias descomponen almidón en nuestros intestinos.
- Aradilla, D.; Pujol, R.; Estrany, F. (2012). Polímeros biodegradables: una alternativa de futuro a la sostenibilidad del medio ambiente. *COGITI*.
- Araneda, M. (2015). Hidratos de carbono (carbohidratos). características y propiedades.
- Area, M.; Rico, M.; Montero, B.; Barral, L.; Bouza, R.; López, J; Ramírez, C. (2019). Corn starch plasticized with isosorbide and filled with microcrystalline cellulose: Processing and characterization. *Carbohydrate Polymers*, *206*(November 2018), 726–733. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.055>
- Arenas, C., & Pedraza, D. (2017). *Evaluación del proceso de modificación de almidón de papa mediante acetilación y oxidación, para su aplicación como excipiente en la industria farmacéutica a nivel laboratorio*. Proyecto Integral de Grado para optar al título de ingeniero químico. Universidad de América. Recuperado de : <https://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/6043/1/6111689-201-1-IQ.pdf>
- Atichokudomchai, N., Shobsngob, S., & Varavinít, S. (2000). Morphological properties of acid-modified tapioca starch. *Starch/Stärke*, *52*:8-9, 283–289.
- Avérous, L., & Halley, P. J. (2009). Biocomposites based on plasticized starch. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, *6*, 329–343.

- 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-Dergal, S. (2006). *Química de los alimentos* (4th ed.). Mexico. Pearson.
- Bastioli, C. (2001). production of biobased packaging, Starch/Stärke. *Global Status*, 53 (8), 351–355.
- Bedoya, M., & Cardona, N. (2009). *Estudio comparativo de modelos reológicos para lodos de perforación*. Universidad Nacional de Colombia.
- Beltrán Rico, M., & Marcilla Gomis, A. (2012). *Tecnología de polímeros: procesado y propiedades*. Universidad de Alicante.
- BeMiller, J., & Whistler, R. (2009). Starch Chemistry and Technology. *The Effects of Brief Mindfulness Intervention on Acute Pain Experience: An Examination of Individual Difference*, 1(Oxford, UK.).
- Bengoechea, C. (2006). *Estudio reológico de emulsiones alimentarias estabilizadoras con proteínas vegetales*. Tesis para obtener el grado de doctor en Ciencias Químicas. Universidad de Sevilla. Recuperado de: https://idus.us.es/bitstream/handle/11441/15859/I_T-1317.pdf?sequence=-1
- Benítez, M., Aldapa, C., Rosas, J., Hernández, E., & Fonseca, H. (2019). Effect of amylose content and chemical modification of cassava starch on the microencapsulation of Lactobacillus pentosus. *LWT - Food Science and Technology*, 105, 110–117.
- Berceinas, J. D. O., & Juárez, A. (2004). Ordenamiento de los sólidos. *In Ciencia e Ingeniería de Los Materiales.*, 66(4), 521–527.
- Bergo, P., & Sobral, P. (2007). Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. *Food Hydrocolloids*, 21(8), 1285-1289.
- Betancourt, C., Mello, R., & Castellanos, L. (2016). características de la glicerina generada en la producción de biodiesel, aplicaciones generales y su uso en el suelo. *Cultivos Tropicales*, 37, 7–14.
- Bhandari, P., Singhal, R., & Kale, D. (2002). Effect of succinylation on the rheological profile of starch pastes. *Carbohydrate Polymers*, 47, 365–371.
- Bhosale, R.; Singhal, R. (2006). Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivative of waxy corn and amaranth starches. *Carbohydrate Polymers*, 66, 521 y 527.
- Breitenbach, J. (2002). Melt extrusion: from process to drug delivery technology. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 54(2), 107–117. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(02\)00061-9](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(02)00061-9)
- Calderon, A. (2019). *Modificación química del almidón de maíz por acetilación y succinación empleando el proceso de extrusión*. Universidad Autónoma de Sinaloa.
- Carrascal, J. (2013). Acetilación de almidón de Arracacia xanthoriza y evaluación de su aplicación como posible auxiliar farmacéutico. Tesis para obtener el grado de Magister en Ciencias Farmaceuticas. *Universidad Nacional de Colombia*. Recuperado de: <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/21181/juanjosecarrasc>

- alsanchez.2013.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Carrascal, J. J. (2013). Acetilación del almidón de arracacia xanthorrhiza y evaluación de su aplicación como posible auxiliar farmacéutico. *Universidad Nacional de Colombia Facultad Ciencias*, 1–21.
- Cereda, M. (2002). *Agricultura: Tuberosas Amiláceas Latino Americanas*. (Sao Paulo:). Sao Paulo. Fundação Cargill. 540.
- Champe, L. (2011). *Modificación del almidón de arracacha (Arracacia xanthorrhiza brancoft) por métodos oxidativos para uso alimentario*. Universidad Nacional del Centro del Perú.
- Chen, P., Long, Y., Simon, G., Xingxun, L., Dean, K., & Ling, C. (2011). Estructuras internas y transiciones de fase de los gránulos de almidón durante la gelatinización. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1975–1983.
- Colthup N., D. L. H. y W. S. E. (1990). Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. *Academic Press, New York, USA*.
- Colussi, R., El Halal, S., Zanella, V., Bartz, J., Gutkoski, L., & Zavareze, E. (2015). Acetylation of rice starch in an aqueous medium for use in food. *Food Science and Technology*, 62, 1076–1082.
- Cooke, D., & Gidley, M. (1992). Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinization: origin of the enthalpic transition. *Carbohydrate Research*, 227, 103–112.
- Cruz, G., Ribotta, P., Ferrero, C., & Iturriaga, L. (2016). Physicochemical and rheological characterization of Andean tuber starches: Potato (*Solanum tuberosum* ssp. *Andigenum*), Oca (*Oxalis tuberosa* Molina) and Papalisa (*Ullucus tuberosus* Caldas). *Starch/Stärke*, 68(11–12), 1084–1094.
- Cuevas, Z. (2017). *Obtención y caracterización de almidones termoplásticos obtenidos a partir de almidones injertados con poliésteres biodegradables. Tesis para obtener el grado de Doctor en ciencias Materiales Poliméricas*. Centro de Investigación Científica de Yucatán. Recuperado de: https://cicy.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1003/466/1/PCM_D_Tesis_2017_Cuevas_Zujey.pdf
- Cyras, B., & Vázquez, A. (2003). *Relación entre la estructura y las propiedades de películas de almidón químicamente modificado*. Universidad Nacional de Mar del Plata.
- Cyras, V., Tolosa, M., & Vazquez, A. (2006). Relationship between structure and properties of modified potato starch biodegradable films. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 4313–4319.
- Davidson, J. (1992). The Rheology of Starch-based Materials in Extrusion Processes. *Food Extrusion Science and Technology*, 263–276.
- Delcour, J. A., & Hosney, R. C. (2010). *Principles of Cereal Science and Technology* (MN: AACC I; S. Paul, Ed.).
- Della, V. D. (2007). *Efecto del nivel de acetilación en las características morfológicas y moleculares del almidón de plátano (Musa paradisiaca L)*.
- Della Valle, G., Boche, Y., Colonna, P., & Vergnes, B. (1995). The Extrusion Behaviour of Potato Starch. *Carbohydr Polymer*, 28(3), 255–264.

- Di Gioia, L.; Guilbert, S. (1999). Corn protein-based thermoplastic resins: Effect of some polar and amphiphilic plasticizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *47*, 1254–1261.
- Dos santos, K., Lopes, N., Costa, T., Brandelli, A., Rodrigues, E., & Flores, S. (2018). Characterization of active biodegradable films based on cassava starch and natural compounds. *Food Packaging and Shelf Life*, *16*, 138–147.
- Elidet, M. (2013). *Extracción, caracterización y modificación de almidón de plátano (musa sapientum) variedad Roatán, producto de desecho post-cosecha de la zona de vega de Alatorre Veracruz*. Tesis para obtener el grado de Ingeniero en Ciencia y Tecnología de Alimentos. Universidad Veracruzana. Recuperado de: <http://repositorio.uaaan.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/45225/K%2065487%20Amador%20LLanas%2C%20C3%A9sar%20Yair.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Ellis, R. p, Cochrane, M. P., Dale, M. F., Duffus, C. M., Lynn, A., Morrison, I. M., ... tiller, S. A. (1998). Starch Production and Industrial Use. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *77*, 289–311.
- Elomaa, M., Asplund, M., Soininen, T., Laatikainen, P., Peltonen, R., & Hyvärinen, S. (2004). Determination of the degree of substitution of acetylated starch by hydrolysis, ¹H NMR and TGA/IR. *Carbohydrate Polymers*, *57*, 261–267.
- Espín, S., Villacrés, E., & Brito, B. (2004). Caracterización Físico-Química, Nutricional y Funcional de Raíces y tubérculos Andinos. In *Raíces y Tubérculos Andinos: Alternativas Para La Coservación y Uso Sostenible En El Ecuador*, (Quito, Ecuador), 91–116.
- Estelrich, R. (2019). Los hidratos de carbono más largos.
- Fabra, M., Talens, P., & Chiralt, A. (2008). Tensile properties and water vapor permeability of sodium caseinate films containing oleic acid–beeswax mixtures. *Journal of Food*, *85*(3), 317–478.
- Fenneman, O. (2000). *Química de Los Alimentos* (2nd, ilustra ed.; S. A. Acibia, Editorial, Ed.).
- Flores-Gorosquera, E., García-Suárez, F. J., Flores-Huicochea, E., Núñez-Santiago, M. C., González-Soto, R. A., & Bello-Pérez, L. A. (2004). Rendimiento del proceso de extracción de almidón a partir de frutos de plátano (*Musa paradisiaca*). Estudio en planta piloto. *Acta Científica Venezolana*, *55*(1), 86–90.
- Flores, D. (2009). *Elaboración de materiales biodegradables base sacarosa*.
- Fonseca, H. A.; Soriano, F.; Yañez, R.; González, P.; Hernández, F.; Aguirre, J.; Ávila, C.; Rodríguez, J. (2019). Effects of multiphase transitions and reactive extrusion on in situ thermoplasticization/succination of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, *225*(August), 115250. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115250>
- Fonseca, A., Soriano, F., Yañez, R., Gonzalez, P., Hernandez, F., Aguirre, J., ... Rodriguez, J. (2019). Effects of multiphase transitions and reactive extrusion

- on in situ thermoplasticization /succination of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 225, 3–4.
- Fritz, H. G.; Seidenstucker, T.; Bolz, U. y Juza, M. (1994a). Study on production of thermoplastics and fibers based mainly on biological materials. *Agro Ind Research Division*, 392.
- Fritz, H. G.; Seidenstucker, T.; Bolz, U. y Juza, M. (1994b). Study on production of thermoplastics and fibers based mainly on biological materials. *Agro Ind Research Division*, 392 p.
- Frost, K.; Kaminski, D; Kirwan, G.; Lascaris, E. (2009). Crystallinity and structure of starch using wide angle X-ray scattering. *Carbohydrate Polymers*, 78, 543–548.
- Garate, R. (2014). *Cambios en las propiedades Reológicas y en el rendimiento de extracción de materia grasa de la palta Hass (Persea Americana Mill) durante su maduración en condiciones de refrigeración y ambiente*. Tesis para obtener el grado de Ingeniero en Alimentos. Universidad de Chile. Recuperado de : <http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/130085/Cambios-en-las-propiedades-reologicas-y-en-el-rendimiento-de-extraccion-de-materia.pdf?sequence=1>
- Garcia, A. y C. (2015). *Extracción y modificación por extrusión de almidón de sorgo*. Universidad Autónoma de Yucatan.
- García, N., Famá, L., Dufresne, A., Aranguren, M., & Goyanes, S. (2009). A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches. *Food Research International*, 42(8), 976–982.
- Ghanbari, Abbas, T. T., Ashori, Alireza, A. S., & Mashkour, M. (2018). Preparation and characterization of thermoplastic starch and cellulose nanofibers as green nanocomposites: Extrusion processing. *International Journal of Biological Macromolecules*, 112, 442–447.
- Golachowski, A. (2003). *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities. Food Science and Technology*, 6, 399.
- Gomez, I., & Arroyo, X. (2013). Difracción de Rayos X (DRX).
- Gong Q, Wang L Q, T. K. (2006). Preparation and Properties of Biodegradable Planting Containers Made with Straw and Starch Adhesive. *Carboh. Polym*, 64, 501.
- Gonzalez, G., & Hinestroza, J. (2018). *Técnicas de Caracterización*. Universidad Tecnológica de Panama.
- Guan, J.; Hanna, A. M. (2004). Extruding foams from corn starch acetate and native corn starch. *Biomacromolecules*, 5, 2329–2339.
- Guerra-Della Valle, D., L. A. Bello-Pérez, R. A. González-Soto, J. Solorza-Feria, and G. A.-V. (2008). Experimental studies of the acetylation of plantain starch. *Rev. Mex. Ing. Quím.*, 7, 283–291.
- Hu, G., Chen, J., & Gao, J. (2009). Preparation and characteristics of oxidized potato starch films. *Carbohydr. Polym*, 76(2), 291–298.
- Hulleman, S., Janssen, F., & Feil, H. (1998). The role of water during

- plasticization of native starches. *Polymer*, 39, 2043–2048.
- Ibáñez, C. A. (2004). *Los sistemas terrestres y sus implicaciones medioambientales*. (Ministerio).
- Jane, Kasemsuan, Leas, Zobel, y R. (1994). Anthology of starch granule morphology by scanning electron-microscopy. *Starch*, 46, 121–129.
- Javanmard, M., Chin, N., Yusof, Y., & Endan, J. (2012). Application of sago starch as a gelling agent in jam. *CyTA - Journal of Food*, 10(4), 275–286.
- Kalpakjian, S., Schmid, S. R., & Sánchez García, G. (2002). *Manufactura, ingeniería y tecnología* (Pearson Ed).
- Kaur, L., Singh, N., & Singh, J. (2004). Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. *Carbohydrate Polymers*, 55(22), 211–223.
- Knutzon, C. A.; Grove, M. J. (1994). Rapid method for estimation of amylose in maize starches. *Cereal Chemistry*, 71, 469.
- Kumar, A.Ashwin; K., K. (2011). Properties of Biodegradable Polymers and Degradation for Sustainable Development. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 164–167.
- Kunitz, M. (1928). Syneresis and Swelling of Gelatin. *The Journal of General Physiology*, 289.
- Lafuente, G. (2017). *Glicerol: Síntesis Y Aplicaciones*. Universidad Nacional de Educación a Distancia máster. Recuperado de: http://e-spacio.uned.es/fez/eserv/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Glafuente/Lafuente_Aranda_Gustavo_TFM.pdf
- Lai, L., & Kokini, J. (1991). Physicochemical Changes and Rheological Properties of starch during Extrusion (A Review). *Biotechnologie Program*, 7, 251-266.
- Lee, H., & Yoo, B. (2011). Effect of hydroxypropylation on physical and rheological properties of sweet potato starch. *Food Science and Thechnology*, 44, 765–770.
- Li, J., Yeh, A., & Fan, L. (2007). Gelation characteristics and morphology of corn starch/soy protein concentrate composites during heating. *Journal of Food Engineering*, 78(4), 1240–1247.
- Lopez-Rubio, A., Flanagan, B. M., Gilbert, E. P., & Gidley, M. J. (2008). A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: A combined XRD and NMR study. *Biopolymers*, 89(9), 761–768. <https://doi.org/10.1002/bip.21005>
- LOPEZ, O., ZARITZKY, N. and GARCIA, M. (2010). Physicochemical characterization of chemically modified corn starches related to rheological behavior, retrogradation and film forming capacity. *Journal of Food Engineering*, 100, 160–168.
- Ma, X.F.; Yu, J. G.; Wang, N. (2007). Fly ash-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 67, 32–39.
- Majdzadeh-Ardakani, K., Navarchian, A. H., & Sadeghi, F. (2009). Optimization of mechanical properties thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Carbohydrates Polymers*.

- Mano, J., Koniarova, F., & Reis, R. (2003). Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14, 127–135.
- Mano J.F., Koniarova D., R. R. L. (2003). Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *Journal of Materials Science*, 14, 127-135.
- Maran, J., Sivakumar, V., Sridhar, R., & Thirugnanasambandham, K. (2013). Development of model for barrier and optical properties of tapioca starch based edible films. *Carbohydrate Polymers*, 92(2), 1335–1347.
- Martínez, P., Peña, F., Gómez, Y., & Vargas, G. (2019). Propiedades físico-químicas, funcionales y estructurales de almidones nativos y acetilados obtenidos a partir de la papa (*Solanum tuberosum*) var. 'única.' *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 85(Lima), 345.
- Matteini, M., & Moles, A. (1984). *Ciencia y restauración: Método de investigación*. Editorial Nerea, S.A.
- Miladinov, V.; Hanna, M. (2000). Starch esterification by reactive extrusion. *Industrial Crops and Products*, 11, 51–57.
- Montero, L. (2012). *Métodos físico-químicos de caracterización de las fibras de polilactida*. Universidad Politecnica de Catalunya.
- Murrieta-Martínez, C., Soto-Valdez, H., Pacheco-Aguilar, R., Torres-Arreola, W., Rodríguez-Felix, F., Ramírez-Wong, B., ... Márquez-Ríos, E. (2019). Effect of different polyalcohols as plasticizers on the functional properties of squid protein film (*Dosidicus Gigas*). *Coatings*, 9(2). <https://doi.org/10.3390/COATINGS9020077>
- Nafchi, A.; Moradpour, M. ., & Saeidi, M.; Alias, A. (2013). Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. *Starch/Staerke*, 65(1–2), 61–72. <https://doi.org/10.1002/star.201200201>
- Navia, D., Ayala, A., & Villada, H. (2015). Biocompuestos de Harina de Yuca obtenidos por termocompresión. *Efecto de Las Condiciones de Proceso, Información Tecnológica*, 26(5), 55–62.
- Nguyen, Q., Jensen, C., & Kristensen, P. (1998). Experimental and modelling studies of the flow properties of maize and waxy maize starch pastes. *Chemical Engineering Journal*, 70, 165-171.
- Nicholson, J. (2012). *The Chemistry of Polymers* (4 edición). UK: Royal Society of Chemistry.
- Norton, I.; Spyropoulos, F.; Cox, P. (2011). Practical food rheology: an interpretive approach. *Wiley-Blackwell*, 320.
- Oliveira, J. T. (2008). Hydrogels from polysaccharide-based materials: Fundamentals and applications in regenerative medicine. *Natural-Based Polymers for Biomedical Applications*, 485–514.
- Ollé C.; Jagus R, G. L. (2014). Effect of natamycin, nisin and glycerol on the physicochemical properties, roughness and hydrophobicity of tapioca starch edible films. *Materials Science and Engineering C*, 40, 281–287.
- Olsen, E. D. (1990). *Métodos Ópticos de Análisis*. (3a ed; Reverté., Ed.). México.

- Panchi, A. (2013). *Determinación de parámetros reológicos en bebidas de frutas con diferentes concentraciones de sólidos solubles mediante el uso del equipo universal TA -XT2i*. Universidad Técnica de Ambato.
- Parada, J. (2017). ¿Qué es la amilopectina y la amilosa?
- Pardo, O., Aperador, W., & Sanabria, W. (2012). Efecto de la modificación del almidón de arracacha y la concentración del plastificante sobre las propiedades mecánicas de películas biodegradables. *Prospect*, 10(1), 37–43.
- Paredes, O., Agama, E., Ottenhof, M., Farhat, I., Ortiz, J., & Bello, L. (2004). Efecto de la nixtamalización sobre las características moleculares del almidón de variedades pigmentadas de maíz. *Interciencia*, 29(11), 643–649.
- Paz, S., Albán, P., & Villada, H. (2016). Efecto de aditivo masterbatch en película biodegradable de almidón termoplástico de yuca y ácido poliláctico. *Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(1), 110–118.
- Pereña, M. (2015). Caracterización mecánica de Polímeros: Propiedades mecanodinámicas. *Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros*, 7(Madrid), 192–194.
- Pérez, E., & Schultz, F. (2005). Characterization of some properties of starches isolated from *Xanthosoma sagittifolium* (tannia) and *Colocassia esculenta* (taro). *Carb. Polym.*, 60, 139-145.
- Perez, J. (2012). Difracción de rayos X. Introducción 1. *Universidad Politecnica de Cartagena*, 31. Retrieved from https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf
- Pierce, P. (1982). *Rheological Measurement* (John Wiley). New York.
- Pornsuksomboon, K., Holló, B., Szécsényi, K., & Kaewtatip, K. (2016). Properties of baked foams from citric acid modified cassava starch and native cassava starch blends. *Carbohydrate Polymers*, 136, 107–112.
- Prachayawarakorn, J., Chaiwatyothin, S., Mueangta, S., & Hanchana, A. (2013). Effect of jute and kapok fibers on properties of thermoplastic cassava starch composites. *Materials and Design*, 47, 309–315.
- Prieto-Méndez, J., Trejo-Cárdenas, C. L., Prieto-García, F., Méndez-Marzo, M. A., Bello-Pérez, L. A., & Román-Gutiérrez, A. D. (2010). Acetilación y caracterización del almidón de cebada. In *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales* (Vol. 6).
- Prieto, J. (2009). Degradación física del almidón de cebada (*Hordeum sativum* Jess). Correlación entre la gelatinización y el tamaño de gránulos. *Multiciencias*, 9, 115–125.
- Rajá, K., Morris, V., & Orford, P. (1994). Modified properties of lintnerized cassava and maize starches. *Carbohydrate Research.*, 24, 85–90.
- Requena, R. (2015). *Propiedades mecánicas de films de almidón obtenidos por moldeo por compresión. efecto de los plastificantes*. Universidad politecnica de Valencia.
- Reyes, J. (2017). *Evolucion morfologica, estructural y molecular de los granulos filamentosos de almidon de platano durante el desarrollo del fruto*. Instituto

- Politecnico Nacional.
- Rincón, M.A., Rached, B.L., Aragoza, L.E., 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.
- Rivas, M., Zamudio, P., & Bello, L. (2009). Efecto del grado de acetilación en las características morfológicas y fisicoquímicas del almidón de plátano. *Rev. Mex. Ing. Quím.*, 8(3), 291-297.
- Rodríguez, A. (2010). *Estudio del ángulo de contacto y de la mojabilidad a alta temperatura de fases líquidas en la sinterización de metales.*
- Rodríguez, E., Sandoval, A., & Fernández, A. (2007). Evaluación de la retrogradación del almidón en harina de yuca precocida. *Revista Colombiana de Química*, 36, 14–16.
- Rodríguez, M., Osés, J., Ziani, K., & Maté, J. (2006). Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International.*, 39(8), 840–846.
- Roncero, M. (2010). Determinación de la cristalinidad y de la accesibilidad de las fibras de celulosa mediante diferentes técnicas. *Cristalinidad.*
- RUIZ, G. (2006). Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir de almidón de yuca. *Ingeniería y Ciencia*, 2, 5–28.
- Ruíz, V. (1998). *Síntesis de Copolímeros en Bloque de Nylon-6-Poliéster Mediante Extrusión Reactiva.*
- S. Garg, A. K. J. (2011). Effect of propylation of starch with different degrees of substitution on the properties and characteristics of starch-low density polyethylene blend films. *Journal of Applied Polymer Science*, 122, 2197–2208.
- Sabín Fernández, J. D. (2007). *Estabilidad coloidal de nanoestructuras liposómicas.* Universidad de Santiago de Compostela.
- Salcedo, G., Rodríguez, M., & Figueroa, J. (2016). Efecto de la acetilación en las propiedades estructurales y funcionales de almidones de yuca (*Manihot esculenta* Crantz) y name (*Dioscorea alata* cv. Diamante 22). *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 15(3), 787–796.
- Sanchez, C. (2017). Glicerol. agente hidratante para el rendimiento.
- Santos, B. (2016). Transición vítrea.
- Sensi, S. (2020). Plásticos de Cáñamo: ¿Qué Son Y Cómo Se Hacen?
- Shi, Y., & Seib, P. (1992). Structure of Four Waxy Starches Related to Gelatinization and Retrogradation. *Carbohydrate Research*, 227(0), 131–145.
- Sierra Alonso, I., Gómez Ruiz, S., Pérez Quintanilla, D., & Morante Zarcero, S. (2010). *Análisis instrumental: algunas herramientas de enseñanza-aprendizaje adaptadas al Espacio Europeo de Educación Superior.* (Netbiblo). España.
- Singh, J., Kaur, L., & McCarthy, O. (2007). Factors influencing the physicochemical, morphological, thermal and rheological properties of some

- chemically modified starches for food applications - A review. *Food Hydrocolloids*, 21, 1–22.
- Singh Sandhu K, Singh N, L. S. (2007). A comparison of native and acid thinned normal and waxy corn starches, physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. *Food Science and Technologic-Leb*, 40, 1527–1536.
- Sívoli, L., Pérez, E., & Rodríguez, P. (2012). Análisis estructural del almidón nativo de yuca (*Manihot esculenta* C.) empleando técnicas morfométricas, químicas, térmicas y reológicas. *Fac. Agron.*, 29, 293–313.
- Sriroth, K., Santisopasri, V., Petchalanuwat, C., Kurotjanawong, K., Piyachomkwan, K., & Oates, G. (1999). "Cassava starch granule structure-function properties: influence of time and conditions at harvest on four cultivars of cassava starch". *Carbohydrate Polymers*, 38, 161–170.
- Steffe, J. (1992). Yield stress: Phenomena and measurement. *In Advances in Food Engineering*, 363.
- Stergiou, P., Foukis, A., Filippou, M., Koukouritaki, M., Parapouli, M., Theodorou, L., & Papamichael, E. (2013). Advances in lipase-catalyzed esterification reactions. *Biotechnology Advances*, 1846–1859.
- Stevens, E. (2002). Green plastics: an introduction to the new science of biodegradable plastics. *Journal of Chemical Education*, 238 p.
- Tester, R., & Debon, S. (2000). Annealing of starch: a review. *International Journal of Biological Macromolecules.*, 27, 1–12.
- Thiebaud, S., Aburto, J., Alric, L., Borredon, E., Bikiaris, D., Prinos, J., & Panayiotou, C. (1997). Propiedades de los ésteres de ácidos grasos del almidón y sus mezclas con LDPE. *Applied Polymer Science*, 65(4), 705–721.
- Torres, F. (2000). Reología de polímeros: parte I. nociones básicas y modelos reológicos. *Revista de Química*, 1.
- Tupa, M. (2019). *Modificación organocatalítica de almidón para la obtención sostenible de derivados de alto valor agregado*. UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.
- Tupa, V. (2019). *Modificación organocatalítica de almidón para la obtención sostenible de derivados de alto valor agregado*. Universidad de Buenos Aires.
- Uribe, A., Lopez, B., Muñiz, J., & Marroquin, K. (2018). *Fluido base acuoso de naturaleza arcillosa de acuerdo a su composición reológica y tixotrópica para el aprovechamiento de agua de mar*. Instituto Politecnico Nacional.
- Van Soest, J. J. G. (1996). Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. *Carbohydr. Polym*, 29 (3), 225–232.
- Vergnes, B., & Villemaire, J. (1987). Rheological Behaviour of Low Moisture Molten Maize Starch. *Rheologica Acta*, 26(3), 570-576.
- Waddell, J. M. (1979). Achieving Quality and Reliability in Memories. *New Electron*, 12(5), 57–67.
- Wang, X., Li, X., Chen, L., Xie, F., Yu, L., & Li, B. (2011). Preparation and

- characterisation of octenyl succinate starch as a delivery carrier for bioactive food components. *Food Chemistry*, 126(3), 1218–1225.
- Weerapoprasit, C. Prachayawarakorn, J. (2019). Characterization and properties of biodegradable thermoplastic grafted starch films by different contents of methacrylic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 123, 657–663.
- White, J. L. (1990). Twin Screw Extrusion. *The Chemical Engineering Journal*, 20(1), 82–83.
- Wurzburg, B. (1964). Acetylation. *En Methods in Carbohydrate Chemistry*, 4.
- Xie, F.; Yu, L.; Liu, H.; Chen, L. (2006). Starch modification using reactive extrusion. *Starch/Stärke*, 58, 131–139.
- Xu, Y. X., Dzenis, Y. and Hanna, M. A. (2005). Water solubility, thermal characteristics and biodegradability of extruded starch acetate foams. *Industrial Crops and Products*, 21, 361-368.
- Xu Y., M. V. y H. M. A. (2004). Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution. *Cereal Chemistry*, 81.
- Yuryev, V.; Nemirosvkaya, E.; Maslova, T. (1995). Phase state of starch gels at different water contents. *Carbohydr. Polym*, 26 (1), 43–46.
- Zilli, D., Chilotte, C., Escobar, M., Bekeris, V., Rubiolo, R., Cukierman, L., & Goyanes, S. (2005). Magnetic properties of multi walled carbon nanotube–epoxy composites. *Polymer*, 46(16), 6090–6095.
- Zobel, H. F. (1998). Molecules to granules: A comprehensive starch review. *Starch*, 40(2), 41–50.

Apéndice 1. Técnicas de Caracterización

1.1 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia de infrarrojo es la técnica para el análisis químico y la determinación estructural que se basa en las vibraciones moleculares que se producen en la región del infrarrojo del espectro electromagnético, donde cada grupo funcional presenta frecuencias características de absorción. Las frecuencias más interesantes están en el intervalo que va desde 2.5 hasta 16 μm ; sin embargo, en espectroscopia infrarroja es común utilizar la longitud de onda, y en este caso el intervalo es $4,000\text{-}625\text{ cm}^{-1}$ (Agustín col., 2000).

La radiación infrarroja se subdivide en tres zonas que, comenzando desde el límite con la zona visible, son:

- Infrarrojo cercano, entre $4,000$ y $12,500\text{ cm}^{-1}$
- Infrarrojo medio, entre 400 y $4,000\text{ cm}^{-1}$
- Infrarrojo lejano, entre 10 y 400 cm^{-1}

Esta técnica espectroscópica mide la absorción de la radiación por vibraciones fotónicas de alta frecuencia (en la región óptica), que también son sensibles a la presencia de determinados grupos funcionales, como el hidróxilo (-OH), el metilo (-CH₃), el imido (-NH) y el amido (-NH₂), cada uno de estos grupos absorbe la radiación infrarroja a una frecuencia característica, que depende del medio (Lopez y col., 2008).



Figura 1. Equipo de análisis FT-IR

1.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico mide la variación porcentual en el peso de un material al ser sometido a un calentamiento, variación que es producto de las eventuales descomposiciones que experimenta dicho material como consecuencia del desprendimiento de compuestos gaseosos (Matteini y Moles, 1984). En la Figura 2 se muestra el equipo utilizado para análisis termogravimétrico.

La curva termogravimétrica o curva de descomposición térmica, es un tipo de gráfica donde se representa la variación de la masa (generalmente en porcentaje de pérdida de masa) en función de la temperatura o el tiempo. Para una muestra dada, la variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y composición de la misma (Sierra y col., 2010).



Figura 2. Equipo de Análisis Termogravimétrico (TGA)

1.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido, comúnmente conocida como DSC, acrónimo en inglés “Differential Scanning Calorimetry”, mide la capacidad calorífica en función de la temperatura, es una técnica de análisis térmico bien establecida que detecta y controla las transiciones conformacionales y transiciones de fase inducidas térmicamente en función de la temperatura. Durante la exploración de temperatura, dependiendo de la complejidad del material, se pueden observar muchos picos o puntos de inflexión (uno a varios) que reflejan las transiciones inducidas térmicamente. La dirección del pico corresponde a la naturaleza de la transición, ya que es absorbente de calor (endotérmicas) o liberador de calor (exotérmicas) (Montero, 2012).

En la Figura 3 se muestra el equipo utilizado para realizar los análisis DSC. A partir de esta función es posible, si el sistema macromolecular está bien definido, determinar los parámetros termodinámicos asociados a la transición inducida por la temperatura: cambios en entalpía (H), de entropía (S), de energía de Gibbs (G) y de la capacidad calorífica (Cp), asociadas con cambios de fase o transiciones de segundo orden. En el caso del almidón permite conocer las temperaturas de gelatinización y transición vítrea (Tg) del mismo, relacionadas con los cambios de orden-desorden (Fernández, 2007).

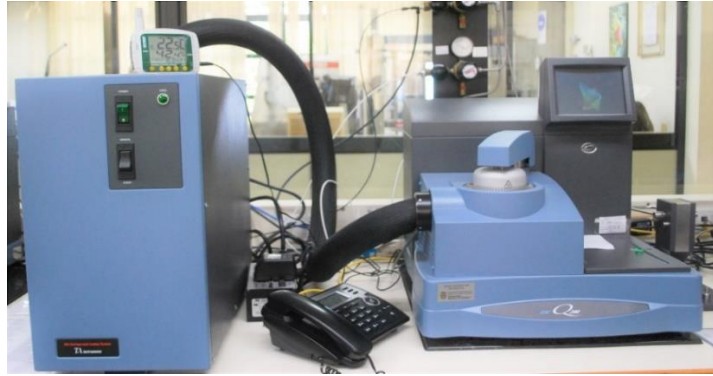


Figura 3. Equipo para análisis de calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM, por Scanning Electron Microscope) es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen (Ibáñez, 2004). En la figura 4 se muestra un microscopio electrónico de barrido.

Los SEM poseen una gran profundidad de campo, que permite enfocar a la vez gran parte de la muestra. También producen imágenes de alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil ya que la mayoría de los MEB sólo requieren que estas sean conductoras. La muestra generalmente se recubre con una capa de carbono o una capa delgada de un metal, como el oro, para darle carácter conductor. Posteriormente, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de los electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital (Gonzalez & Hinstroza, 2018).



Figura 4. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

1.5 DIFRACCION DE RAYOS X

Los rayos x son un tipo de radiación electromagnética que presenta una alta energía y longitudes de onda muy cortas, las longitudes de onda son del orden de espacios atómicos de los sólidos. Cuando un rayo de luz incide sobre un material sólido, una porción de este rayo se dispersará en todas las direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ion que está dentro del camino del haz (Berceinas y Juárez, 2004). El análisis de rayos X muestra las regiones cristalinas y amorfas de los gránulos de almidón. Es decir, las características estructurales de los almidones nativos, así como los cambios en su microestructura después de un tratamiento hidrotérmico (Singh y col., 2007).

La difracción ocurre cuando la longitud de onda de la radiación es comparable con los espacios característicos dentro del objeto que causa la difracción. Así, para obtener patrones de difracción de capas de átomos, necesitamos utilizar radiación con una longitud de onda comparable con los espacios entre las capas. La separación entre capas de átomos en un cristal es de alrededor de 100 pm y por lo tanto debe utilizarse radiación electromagnética de esa longitud de onda, que corresponde a la región de los rayos x (Gomez & Arroyo, 2013).



Figura 5. Difractor de rayos X (DRX)

1.6 PROPIEDADES MECÁNICAS

La mecánica de los materiales estudia las relaciones entre las cargas externas aplicadas a un cuerpo deformable y la intensidad de las fuerzas internas que actúan dentro del cuerpo. Esta disciplina de estudio implica también calcular la deformación del cuerpo y proveer un estudio de la estabilidad del mismo cuando está sometido a fuerzas externas, por lo que se analizan sus propiedades mecánicas (Pereña, 2015). Entre las pruebas para medir las propiedades químicas se encuentran:

- Ensayo de tensión-deformación
- Resistencia al impacto
- Resistencia al rasgado



Figura 6. Equipo para pruebas mecánicas (tensión/deformación)

1.7 REOLOGÍA

La reología estudia los fenómenos relacionados con la deformación de los materiales. En general, todos los cuerpos sufren deformaciones, y por lo tanto fluyen al ser sometidos a un esfuerzo mecánico (Torres, 2000). En algunas ocasiones estos fenómenos son más evidentes, se dan en el caso de materiales líquidos y semi-líquidos, como el agua, la miel, aceite, etc. Esta ciencia estudia la deformación y el flujo de los materiales. En estos estudios se observa el comportamiento de un material, cuando se le aplica una deformación, debido a esto la reología es muy importante para entender el comportamiento de una sustancia, para así saber cómo debe ser transportada y mezclada durante el procesamiento. (Norton y Col., 2011)

El método de medición para el comportamiento reológico, usualmente puede ser dividido en dos categorías: las medidas fuera del proceso, en la cual se utilizan instrumentos como reómetros capilares o rotacionales, y la otra es la denominada como las medidas en línea con la producción, la cual se caracteriza por acoplar en reómetro a la salida del extrusor. El realizar las medidas fuera del proceso tiene la ventaja de trabajar en condiciones experimentales estrictamente controladas, el reómetro capilar es el instrumento más usado para determinar las propiedades reológicas de los materiales extruidos; en dicho equipo, el material a estudiar es obligado a fluir a través de un canal o boquilla, con ayuda de un pistón que produce la presión (Davidson, 1992).



Figura 7. a) Reómetro capilar. b) Reómetro modular y compacto de oscilación

1.7.1 VISCOSIDAD

La viscosidad es una propiedad importante de los líquidos que describe la resistencia del líquido al flujo y está relacionada con la fricción interna en el líquido. El tipo más común de comportamiento de flujo es el flujo de cizallamiento en el que las capas de líquido se mueven cada una en relación con la otra, en respuesta a una fuerza de cizallamiento. Esta fuerza externa adopta la forma de una tensión de cizallamiento que se define como la fuerza que actúa sobre el área de una unidad de líquido y da como resultado un gradiente de velocidad en todo el espesor de la muestra, denominado tasa de cizallamiento. La viscosidad de cizallamiento o viscosidad dinámica relacionada con este proceso se obtiene de la relación entre la tensión de cizallamiento y la tasa de cizallamiento (Garate, 2014), como se ilustra en la Figura 8.

Esfuerzo de corte $\sigma = F / A$ (Pa)

Esfuerzo de corte $\gamma = x / h$

Velocidad de corte $\dot{\gamma} = dy / dt$ (s⁻¹)

Viscosidad $\eta = \sigma / \dot{\gamma}$ (Pa.s)

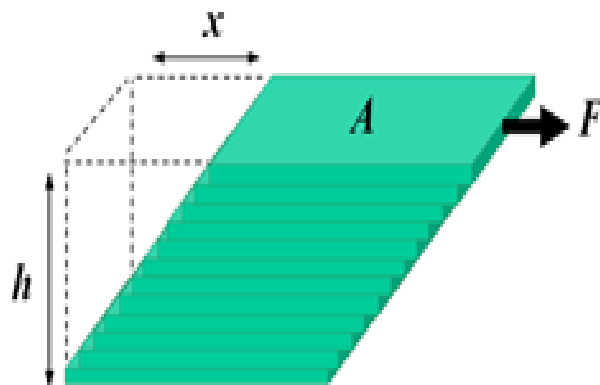


Figura 8. Bloque sometido a una fuerza tangencial.

Determinando la variación del valor del esfuerzo de corte a diferentes velocidades de corte, se pueden conocer las propiedades reológicas de los fluidos y, por consiguiente, el tipo de fluido, estos pueden ser:

- Fluidos newtonianos
- Fluidos pseudoplástico
- Fluidos dilatantes
- Fluido plástico de Binham

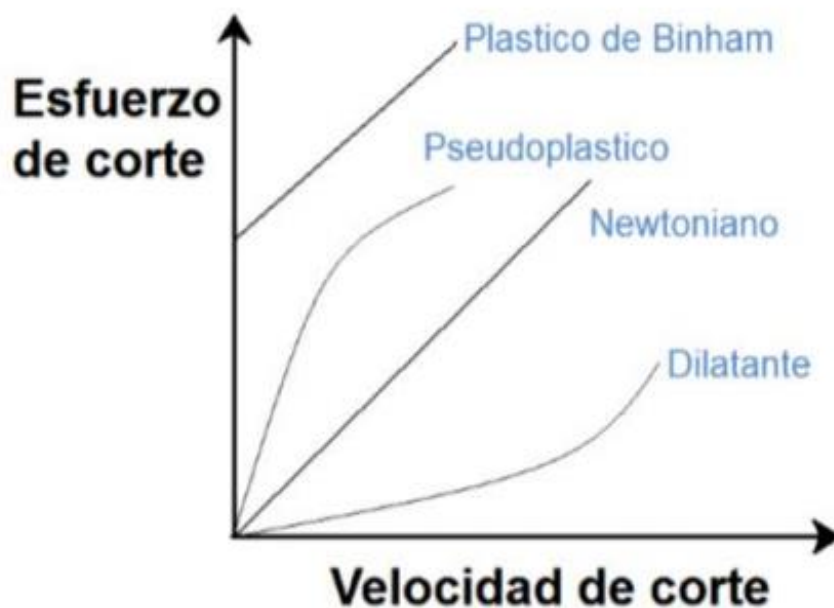


Figura 9. Curvas de comportamiento de flujo

Fluidos newtonianos: Se caracterizan porque la relación del esfuerzo de corte y la velocidad de corte es constante, esto es, su viscosidad es constante si permanecen fijas la temperatura y la presión (Figura 9). Como ejemplos de estos se tiene el agua, la mayor parte de las soluciones acuosas, alcoholes, etc.

Fluidos pseudoplástico: En estos la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de corte (Figura 9), ejemplos de este tipo son soluciones de látex y algunas soluciones de jabón.

Fluidos dilatantes: El valor de la viscosidad aumenta, al aumentar la velocidad de corte (Figura 9), ejemplos, resinas vinílicas y engrudo de almidón.

Fluido plástico de Bingham: El comportamiento de estos fluidos bajo diferentes valores de esfuerzo de corte, se caracterizan por dos parámetros: la viscosidad plástica y el punto de cedencia (Uribe y Col., 2018).

1.7.2 TIXOTROPÍA MOLECULAR

La viscosidad aparente además de variar con la velocidad de cizalla, esta puede variar con el tiempo de aplicación de la cizalla. Si se produce un descenso continuo de la viscosidad en condiciones isotérmicas, y ésta se recupera tras un determinado tiempo de reposo, este fenómeno es llamado tixotropía. La tixotropía presupone siempre algún proceso molecular o microscópico para cambiar la consistencia. La mayoría de las sustancias tixotrópicas son de naturaleza coloidal, con tendencia a formar geles. La tixotropía se puede explicar como una consecuencia de la agregación de las partículas suspendidas. Si la suspensión está en reposo, la agregación puede dar lugar a la formación de una red espacial y la suspensión desarrolla una estructura interna (Steffe, 1992).

La principal razón para la disminución de la viscosidad del sistema con el aumento de la velocidad de cizalla es la disminución de parte de la disipación de energía, que se atribuye a la ruptura de enlaces entre partículas (el número de enlaces es menor para altas velocidades de cizalla).

1.8 ÁNGULO DE CONTACTO

El ángulo de contacto mide el ángulo que forma un líquido al entrar en contacto con un sólido. Cuando las fuerzas de adherencia son muy altas el ángulo es menor de 90° ya que el líquido se ve 'atraído' por el sólido y se extiende. En el caso del agua se denomina superficies hidrófilas. En el caso de que las fuerzas de atracción sean muy bajas la superficie tenderá a 'repeler' el líquido y el ángulo será mayor de 90° , en el caso del agua se le llama hidrófobas.

De forma general, se define el ángulo de contacto como el ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con una superficie sólida. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación existente entre las fuerzas adhesivas del líquido y del sólido y las fuerzas cohesivas del propio líquido. Cuando una fase líquida y una fase sólida entran en contacto, forman una interfase común. La mojabilidad de un determinado sólido por un líquido viene determinada por el ángulo de contacto θ . Cuando $\theta < 90^\circ$ se dice que el líquido moja al sólido o que el sistema moja. El sistema no moja cuando $\theta > 90^\circ$;

en este caso, el líquido no moja al sólido. Un caso extremo ocurre cuando θ se aproxima a cero, entonces el líquido se expande sobre el sólido y se dice que el mojado es perfecto (Rodríguez, 2010).

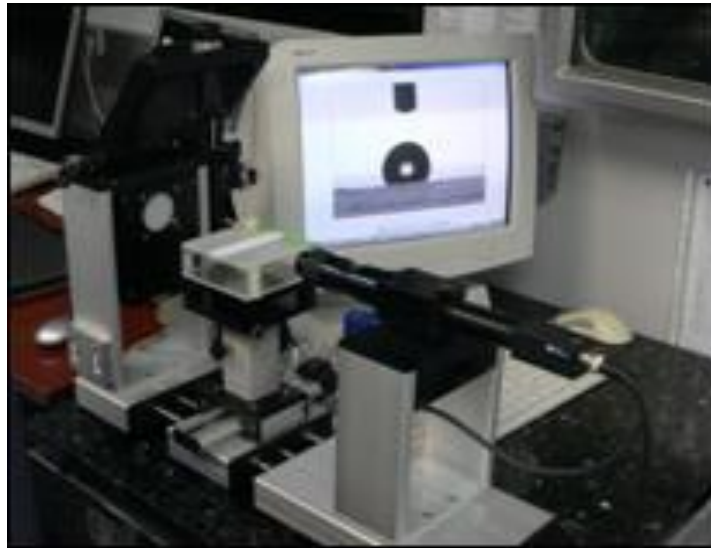


Figura 10. Goniómetro, utilizado para determinar el ángulo de contacto.