



Instituto Politécnico Nacional

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
UNIDAD QUERÉTARO**

POSGRADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

**OBTENCIÓN DE UN MATERIAL TERMOPLÁSTICO
BIODEGRADABLE A PARTIR DE ALMIDÓN Y QUITOSANO**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA

Q. A. Javier de Jesús Dorantes Adame

Directores de Tesis:

**Dr. Gonzalo Velazquez
de la Cruz**

**Dra. Heidi Andrea Fonseca
Florida**



Querétaro, Qro. Junio de 2020



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS
Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS

México, D.F. a 12 de noviembre de 2018

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-Qro. en su sesión ordinaria No. 181109 celebrada el día 9 del mes de noviembre conoció la solicitud presentada por el alumno:

Dorantes Adame Javier de Jesús
Apellido paterno Apellido materno Nombre (s)

Con registro: B 1 8 0 9 0 1

Aspirante de: Maestría

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

Obtención de un material termoplástico biodegradable a partir de almidón y quitosano

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

Obtener un material termoplástico biodegradable a partir de quitosano y almidón de maíz gelatinizado en medio ácido, utilizando técnicas de vaciado en placa y termoformado

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:

Dr. Gonzalo Velázquez de la Cruz. CICATA-IPN-QRO

Dra. Heidi Andrea Fonseca Florido. CIQA, Saltillo, Coahuila.

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:

CICATA-IPN-QRO y CIQA, Saltillo, Coahuila.

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Directores de Tesis

Signature of Dr. Gonzalo Velázquez de la Cruz
Dr. Gonzalo Velázquez de la Cruz
(nombre y firma)

Aspirante
Signature of Javier de Jesús Dorantes Adame
Javier de Jesús Dorantes Adame
(nombre y firma)

Signature of Dra. Heidi Andrea Fonseca Florido
Dra. Heidi Andrea Fonseca Florido
(nombre y firma)
Presidente del Colegio
Signature of Dr. Alejandro Alfredo Lozano Guzmán
Dr. Alejandro Alfredo Lozano Guzmán
Stamp: SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO, INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, CIQA, UNIDAD QUERETARO, DIRECCIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14
REP 2017

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Querétaro siendo las 12:00 horas del día 30 del mes de junio del 2020 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de: CICATA-IPN QRO para examinar la tesis titulada:

Obtención de un material termoplástico biodegradable a partir de almidón y quitosano					del alumno:
Apellido Paterno:	Dorantes	Apellido Materno:	Adame	Nombre (s):	Javier de Jesus

Número de registro: B 1 8 0 9 0 1

Aspirante del Programa Académico de Posgrado: Maestría en Tecnología Avanzada

Una vez que se realizó un análisis de similitud de texto, utilizando el software antiplagio, se encontró que el trabajo de tesis tiene un 17 % de similitud. **Se adjunta reporte de software utilizado.**

Después que esta Comisión revisó exhaustivamente el contenido, estructura, intención y ubicación de los textos de la tesis identificados como coincidentes con otros documentos, concluyó que en el presente trabajo **SI NO SE CONSTITUYE UN POSIBLE PLAGIO.**

JUSTIFICACIÓN DE LA CONCLUSIÓN:

En el análisis de similitud del documento de tesis no se encontraron frases completas idénticas a otras fuentes. Los porcentajes más altos de similitud que se detectaron corresponden a palabras aisladas de uso común en el área de estudio o al formato común que se utiliza para citar las referencias en la sección de bibliografía.

Es responsabilidad del alumno como autor de la tesis la verificación antiplagio y del Director o Directores de tesis el análisis del % de similitud para establecer el riesgo o la existencia de un posible plagio.

Finalmente y posterior a la lectura, revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR SUSPENDER NO APROBAR** la tesis por **UNANIMIDAD o MAYORÍA** en virtud de los motivos siguientes:

El trabajo desarrollado, así como la comprensión y discusión de la información obtenida se considera que se cumple con los requisitos para proceder a sustentar el examen de grado al cual aspira.

COMISIÓN REVISORA DE TESIS

Director de Tesis
Dr. Gonzalo Velázquez de la Cruz

Dra. Ma. Guadalupe del Carmen Méndez Montealvo

Dr. Martín de Jesús Nieto Pérez

2º Director de Tesis
Dra. Heidi Andrea Fonseca Florido (CIQA)
EXTERNO

Dra. Evs González Jasso

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
Dr. Alejandro Alfredo Lozano Guzmán
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE
PROFESORES
DIRECCIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de Querétaro, Qro. el día 30 del mes de Junio del año 2020, el que suscribe Javier de Jesús Dorantes Adame alumno del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada, con número de registro B180901, adscrito al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, Unidad Querétaro, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Gonzalo Velázquez de la Cruz y de la Dra. Heidi Andrea Fonseca Florido y cede los derechos del trabajo titulado “OBTENCIÓN DE UN MATERIAL TERMOPLÁSTICO BIODEGRADABLE A PARTIR DE ALMIDÓN Y QUITOSANO”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones gajavierj@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Q.A. Javier de Jesús Dorantes Adame

Agradecimientos

A mi querida compañera de vida Angélica, por su paciencia y cariño, por ayudarme a enfrentar todas las dificultades del camino. A mis hijos Amélie y Javier por motivarme y darme fuerzas para seguir adelante, los amo con todo el corazón.

A mis padres Petra y Javier por todo su apoyo, consejos y cariño, sé que sin ustedes nada de esto sería posible, infinitas gracias.

A mis hermanos Adrián, Karina y Damaris por los momentos amenos que siempre vivimos.

A la doctora Heidi Andrea Fonseca Florido por su invaluable guía, consejos y amistad.

Al doctor Gonzalo Velázquez de la cruz por su apoyo, asesoramiento y por la confianza brindada para la realización de este proyecto.

A la Dra. Guadalupe Méndez Montealvo, Dra. Eva Gonzáles Jasso y al Dr. Martín de Jesús Nieto Pérez por sus observaciones y comentarios realizados a este trabajo

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el otorgamiento de la beca para la obtención del grado

Al Instituto Politécnico Nacional por brindarme la oportunidad de pertenecer a una de las instituciones educativas mas prestigiosas del país

Al CICATA-QRO por brindarme las mejores herramientas durante mi formación.

A mis amigos Araceli, Edith y Helio por hacer más amena la maestría.

A los doctores Roberto Yáñez Macías y Uriel Sierra por su apoyo técnico en el laboratorio de LANIAUTO y Materiales Grafénicos, respectivamente.

A la Lic. María Guadalupe Méndez Padilla por su apoyo en el análisis de TGA

Al personal técnico Juan Francisco Zendejo Rodríguez y Jesús Gilberto Rodríguez Velázquez de la Planta Piloto 1 del Centro de Investigación en Química Aplicada por su apoyo y enseñanza en el extrusor y la cámara de mezclado.

Dedicatoria

A mis hijos Amélie y Javier, para que siempre luchen por sus sueños, se esfuercen día a día y den lo mejor de ustedes para alcanzar sus metas, los límites no existen y seguro estoy que llegarán muy lejos.

RESUMEN

El desarrollo y la producción de materiales biodegradables hechos a base de almidón han sido estimulados por la escasez de petróleo y el creciente interés en generar menos residuos que ocasionan graves daños al medio ambiente. El uso de almidón como materia prima para la producción de plásticos biodegradables conlleva diferentes ventajas como: alta disponibilidad, bajo costo y renovabilidad, sin embargo, el uso de almidones nativos en aplicaciones industriales es limitado, debido principalmente a su afinidad por el agua y a las propiedades mecánicas y térmicas deficientes. Para resolver este problema, el almidón generalmente se mezcla con otro tipo de materiales, los cuales mejoran sus propiedades. El quitosano es un polímero que se ha reportado como agente reforzante en matrices elaboradas a base de almidón, este material cuenta con diferentes ventajas como: biodegradabilidad, renovabilidad, propiedades antimicóticas y antimicrobianas; no obstante, la principal desventaja de este material es su escasa solubilidad en agua. En el presente trabajo se elaboraron películas de almidón de yuca adicionadas con quitosano, el cual se incorporó a concentraciones del 5 y 10% dentro de la formulación. Los materiales fueron procesados utilizando la técnica de mezclado por fundido. Para mejorar la miscibilidad entre ambos materiales, el quitosano fue sometido a un proceso de solubilización previo al procesamiento térmico, en donde se variaron diferentes parámetros como la proporción de agua utilizada (relación quitosano: agua 1:3 y 1:5), así como el tiempo de solubilización (12 y 24 horas). Las películas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), análisis mecánico para la determinación de la tensión a la fractura y módulo de Young, evaluación de las propiedades térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Finalmente se evaluó la permeabilidad al vapor de agua (PVA) y el ángulo de contacto al agua.

El análisis por FTIR demostró la interacción entre ambos polímeros, dicha interacción se relacionó con la aparición de una banda a 1722 cm^{-1} asociada al grupo amino proveniente del quitosano.

ABSTRACT

The development and production of biodegradable materials from starch have been stimulated by the shortage of oil and the growing interest in generating less waste that causes serious environmental damage. Using starch as a raw material to produce biodegradable plastics entails several advantages such as high availability, low cost, and renewability; however, the use of native starches in industrial applications are limited, mainly due to its affinity for water and inefficient mechanical and thermal properties. To solve this problem, starch is usually mixed with other materials, which improve its properties. Chitosan is a polymer that has been reported as a reinforcing agent in starch-based matrices. This material has different advantages such as biodegradability, renewability, antifungal, and antimicrobial properties; however, the main disadvantage of this material is its low solubility in water.

In the present work, cassava starch films were prepared adding concentration of 5 or 10 % of chitosan into the formulation. The materials were processed using the melt mixing technique. To improve the miscibility between both materials, the chitosan was subjected to a solubilization process prior to thermal processing, where different parameters were varied such as the proportion of water (chitosan: water ratio 1: 3 and 1: 5), as well as the solubilization time (12 and 24 hours). The films were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), mechanical analysis to determine the fracture stress and Young's modulus, evaluation of thermal properties by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Finally, the water vapor permeability (PVA) and the water contact angle were also evaluated.

Analysis by FTIR demonstrated the interaction between both polymers. This interaction was related to the appearance of a band at 1722 cm^{-1} associated with the amino group from chitosan.

Tabla de contenido

I. Introducción	1
II. Antecedentes	3
2. Generalidades del almidón	3
2.1 Gránulo de almidón	6
2.2 Componentes menores	8
2.3 Tratamientos hidrotérmicos del almidón	9
2.3.1 Gelatinización	9
2.3.2 Gelación	9
2.3.3 Retrogradación	10
2.4 Fuentes de almidón	11
2.5 Almidón de yuca	11
2.6 Almidones modificados	12
2.6.1 Modificación química	13
2.6.2 Tipos de modificación química	13
2.6.3 Modificación física	16
2.6.4 Tipos de modificaciones físicas	16
2.6.5 Aplicaciones del almidón modificado	18
2.6.5.1 Aplicación en la industria no alimentaria	18
3. Polímeros biodegradables a partir de fuentes renovables	19
3.1 Materiales biodegradables elaborados a base de polisacáridos	20
4. Quitina y quitosano	20
4.1 Quitina	20
4.2 Quitosano	22
4.3 Fuentes de quitina y quitosano	22
4.4. Propiedades fisicoquímicas del quitosano	23
4.4.1 Grado de desacetilación	23
4.4.2 Solubilidad	24
4.4.3 Propiedades antimicrobianas	24
4.5 Mezclas de almidón y quitosano	25
5. Métodos para la elaboración de películas	28
5.1 Casting	28
5.2 Extrusión	28
5.3 Termocompresión	29

5.4 Mezclado por fundido	30
6. Técnicas empleadas para la caracterización de películas	31
6.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	31
6.2 Difracción de rayos X (DRX)	32
6.3 Propiedades mecánicas.	32
6.4 Propiedades térmicas.....	33
6.5 Permeabilidad a gases y vapor de agua	34
III. Justificación.....	35
IV. Objetivos	36
4.1 Objetivo general	36
4.2 Objetivos específicos	36
V. Hipótesis	37
VI. Materiales y Métodos	38
6.1 Materiales.....	38
6.2 Métodos.....	38
6.2.1 Diseño experimental.....	38
6.2.2 Caracterización de materiales	39
6.2.2.1 Difracción de rayos X	39
6.2.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	39
6.3 Acondicionamiento previo de los materiales	40
6.4 Procesado de los materiales mediante mezclado por fundido	41
6.5 Molienda y secado	42
6.6 Elaboración de películas por termocompresión.....	42
6.7 Caracterización de películas de almidón de yuca y quitosano	43
6.7.1 Difracción de rayos X	43
6.7.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	43
6.7.3 Calorimetría diferencial de barrido	43
6.7.4 Análisis termogravimétrico (TGA).....	43
6.7.5 Ángulo de contacto al agua	43
6.7.6 Pruebas mecánicas	44
6.7.7 Permeabilidad al vapor de agua (PVA)	45
6.8 Análisis estadístico	46
VII. Resultados y discusión	47
7.1 Difracción de rayos X	47

7.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	51
7.3 Propiedades térmicas.....	55
7.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	55
7.3.2 Análisis Termogravimétrico	59
7.4 Propiedades Mecánicas	63
7.4.1 Tensión a la fractura.....	63
7.4.2 Módulo de Young	65
7.5 Permeabilidad al Vapor de Agua (PVA)	67
7.6 Ángulo de contacto al agua	70
VIII. Conclusiones	73
IX. Bibliografía	75

Índice de figuras

Figura 1. Estructura lineal de la amilosa con enlaces α -1,4 (A) y estructura ramificada de la amilopectina con enlaces α -1,4 y α -1,6 (B)(Chen et al., 2015)	4
Figura 2. Micrografías de almidones: (a) maíz; (b) maíz ceroso; (c) papa; (d) trigo; (e) sorgo; (f) maíz dulce; (g) amaranto; (h) maíz alto en amilosa(Jane, 2009).....	6
Figura 3. A) estructura interna del anillo de crecimiento de un gránulo de almidón (Zeeman et al., 2010).....	8
Figura 4. Representación de los cambios que se originan en una mezcla de almidón y agua durante el calentamiento, enfriamiento y almacenamiento.Tomado y modificado de (Goesaert et al., 2005).	10
Figura 5. Reacción de acetilación del almidón(Mina et al., 2011)	15
Figura 6. Estructura de la quitina (A) y quitosano (B) (Rinaudo, 2006).	21
Figura 7. Técnica de vertido en placa para la elaboración de biopelículas (Ali Khan et al., 2018).	28
Figura 8. Representación esquemática del procesamiento térmico del almidón mediante mezclado por fundido (Castillo et al., 2019).....	30
Figura 9. Tipos de radiación infrarroja (Mondragón Cortez, 2015).....	31
Figura 10. Metodología para el acondicionamiento de materiales	40
Figura 11. Metodología para el procesado de materiales mediante mezclado por fundido.	41
Figura 12. Forma y medidas de las muestras para análisis mecánico	44
<i>Figura 13. Esquema del sistema utilizado para la determinación de PVA</i>	<i>45</i>
Figura 14. Patrón de difracción de rayos X de CS, TCS, CH y TCH	48
Figura 15. Patrón de difracción de rayos X de películas de CS y CH solubilizado por 12 h.	49
Figura 16. Patrón de difracción de rayos X de películas de CS y CH solubilizado por 24 h.	51
Figura 17. Espectros de FTIR de quitosano y almidón termoplástico (TCH y TCS).	52
Figura 18. Espectros de FTIR de películas de almidón y quitosano solubilizado durante 12 horas (A) y 24 h (B).	53
Figura 19 Termograma de DSC de TCS y de la mezcla de CS y CH solubilizado 12 h (A) y 24 h (B).	56
Figura 20. Termograma de TGA y DTG de TPS y las mezclas de CS y CH solubilizado 12 h (A y B) y 24 h (C y D).	60
Figura 21. Gráfico de superficie respuesta para la fuerza a la tensión de películas elaboradas con CS y CH solubilizado 12 (A) y 24 h (B).	64
Figura 22. Gráfico de superficie respuesta para el módulo de Young de películas elaboradas con CS y CH solubilizado 12 (A) y 24 h (B).	66
Figura 23. Gráfico de superficie respuesta para la permeabilidad al vapor de agua en películas elaboradas con CS y CH solubilizado 12 h.	68
Figura 24. Gráfico de superficie respuesta para la permeabilidad al vapor de agua en películas elaboradas con CS y CH solubilizado 24 h.	69
Figura 25. Gráfico de superficie respuesta para el ángulo de contacto al agua en películas elaboradas con CS y CH solubilizado 12 h (A) y 24 h (B).	71

Índice de tablas

Tabla 1. Fuentes de quitina y quitosano (Mathur & Narang, 1990)	23
Tabla 2. Aplicaciones de materiales elaborados a base de almidón y quitosano..	27
Tabla 3 Diseño experimental para la elaboración de películas de almidón de yuca y quitosano.....	38
Tabla 4. Condiciones de termocompresión para la elaboración de las películas. .	42
Tabla 5. Temperatura y entalpía de fusión de TCS y de las películas elaboradas a partir de CS y CH.	58
Tabla 6. Temperatura de degradación y porcentaje de pérdida de peso de TPS y de películas elaboradas a base de CS y CH.....	61

I. Introducción

De acuerdo con las estimaciones de la ONU (2019), cada minuto se compran un millón de botellas de plástico y, al año, se usan 500,000 millones de bolsas. Casi una tercera parte de todos los envases de plástico se desechan en los sistemas de alcantarillado y ocho millones de toneladas se acumulan en los océanos cada año, amenazando a la vida marina. Actualmente en México se producen 300 millones de toneladas de plásticos al año de las cuales solo se recicla el 3% (Santillán, 2018). Es por esto que actualmente en México han surgido leyes que buscan prohibir o disminuir el consumo de materiales plásticos derivados del petróleo, como las que se abordan en el documento SAPI-ISS-20-19 (Cámara de Diputados, 2019).

Como consecuencia de la creciente necesidad de generar alternativas para mitigar el impacto ambiental provocado por los plásticos sintéticos que tienden a prevalecer en los ecosistemas, ocasionando un grave daño al medio ambiente, los materiales biodegradables a base de polímeros naturales han surgido como una alternativa viable. Entre los biopolímeros más prometedores, se destacan el almidón y el quitosano, el primero es un polisacárido compuesto por amilosa y amilopectina, las cuales son moléculas compuestas por unidades de glucosa unidas mediante enlaces α -1,4 y α -1,6, las principales ventajas del almidón se centran en su abundancia, biodegradabilidad y bajo costo. Por su parte, el quitosano es un biopolímero que se obtiene a partir de la desacetilación de la quitina, consiste en glucosamina unida acetil D-glucosamina por enlaces glicosídicos β -1,4, sus principales ventajas son: poseer actividad antibacteriana y antimicótica, además de ser biodegradable y no tóxico. La principal desventaja de este biopolímero es ser insoluble en agua, lo cual limita sus aplicaciones.

La mezcla de polímeros biodegradables con diferentes características permite potenciar y mejorar el desempeño de los materiales obtenidos, al incorporar algunas ventajas como transparencia, resistencia mecánica y barrera al vapor de agua; sin embargo, debido a la naturaleza de cada polímero, estos pueden resultar incompatibles y sus propiedades pueden ser afectadas de manera significativa.

Actualmente existen reportes sobre el uso de la mezcla almidón-quitosano para la elaboración de películas mediante casting (vaciado en placa), sin embargo, este método de procesamiento no puede ser escalable a nivel industrial y una de sus principales desventajas es el uso de una gran cantidad de solventes. Dentro de las técnicas de procesamiento de polímeros más eficientes a nivel industrial, se encuentra la extrusión o el mezclado por fundido, diversos autores han evaluado el comportamiento de la mezcla almidón-quitosano utilizando estas técnicas procesamiento, reportando baja o nula miscibilidad entre ambos polímeros.

Por lo anterior en el presente trabajo se propone mejorar la miscibilidad entre dos materiales incompatibles como son el almidón y quitosano utilizando técnicas de mezclado por fundido y termocompresión, además de la aplicación de un proceso de solubilización al quitosano basado en tiempo de solubilización (12 y 24 horas) y variando la relación quitosano:agua (1:3 y 1:5). De esta manera se pretende obtener un material con potenciales aplicaciones, teniendo como ventaja el uso de materiales de procedencia natural, los cuales proporcionan el carácter biodegradable en comparación con su contraparte sintética.

II. Antecedentes

2. Generalidades del almidón

De los cultivos como el maíz, papa, arroz y trigo se aísla almidón, que constituye un componente importante de la dieta humana y gran parte de los alimentos que consume la población mundial proceden de ellos (Maarel et al., 2002). La función principal del almidón es servir como reserva de energía y como fuente de carbono para la biosíntesis de macromoléculas. A medida que las plantas maduran, el almidón a menudo se acumula en órganos de almacenamiento como el endospermo, cotiledones de semillas, frutos, tallos, raíces y tubérculos (Manthey, 2015).

La mayor parte del almidón producido en el mundo se deriva del maíz, pero también se producen en grandes cantidades otros tipos de almidón como la yuca, la batata, la papa y el almidón de trigo (Singh et al., 2010). Independientemente de la fuente botánica, el almidón está compuesto por dos polisacáridos, la amilosa y la amilopectina (Figura 1) las cuales tienen como unidad monomérica a la D-glucosa. La estructura de la D-glucosa puede representarse en forma de cadena abierta o de anillo. La configuración del anillo se denomina piranosa, es decir, D-glucopiranosa que se une por enlaces glucosídicos α -1,4 y α -1,6. Al formar estos enlaces, el carbono número 1 (C1) de una molécula de D-glucopiranosa reacciona con el carbono número 4 (C4) o el carbono número 6 (C6) de una molécula de D-glucopiranosa adyacente. Debido a que el grupo aldehído en un extremo de un polímero de almidón siempre está libre, los polímeros de almidón siempre tienen un extremo reductor. El otro extremo del polímero se denomina extremo no conductor. El enlace glucosídico permite que algunos polímeros de almidón formen estructuras helicoidales (Thomas y Atwell, 1999).

La amilosa es considerada un polisacárido lineal formada por unidades de D-Glucosa unidas por enlaces α -1,4, sin embargo, en algunos almidones se ha reportado la existencia de ramificaciones, que se unen mediante enlaces α -1,6 (Biliaderis, 1991). La amilopectina es considerada un polisacárido altamente ramificado, las unidades de D-Glucosa se encuentran unidas por enlaces α -1,4 y los puntos de ramificación se encuentran unidos principalmente por enlaces α -1,6 (Biliaderis, 1991).

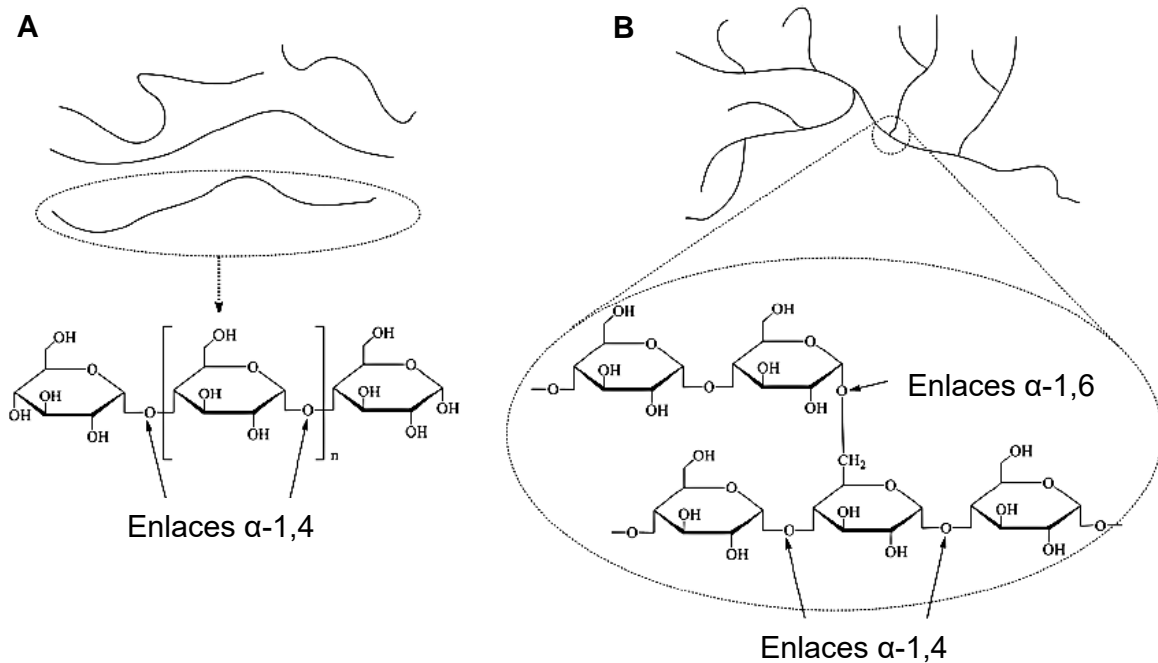


Figura 1. Estructura lineal de la amilosa con enlaces α -1,4 (A) y estructura ramificada de la amilopectina con enlaces α -1,4 y α -1,6 (B)(Chen et al., 2015)

Dependiendo del contenido en amilosa y amilopectina, los almidones pueden ser clasificados en diferentes grupos como: almidones cerosos (waxy) que presentan poco contenido en amilosa, alrededor de 1-2%; los almidones normales con un contenido de entre 17-24% de amilosa y los almidones ricos en amilosa cuyo contenido supera el 70% de este polímero (Moore et al., 1984)

El almidón es una materia prima de alto valor comercial, se utiliza en el 53.1 % de la industria alimentaria (por ejemplo, alimentos y bebidas) y en el 37.8 % de las industrias no alimentarias (por ejemplo, las industrias del plástico) o del detergente el 10.4 %, la industria del papel el 16.3 % y los productos de fermentación el 11.1 %) (Global Strategic Business Report, 2012).

Se espera que las aplicaciones industriales que utilizan almidón sigan en aumento. Como resultado, el consumo mundial de almidón aumentó de aproximadamente 68 millones de toneladas en 2010 a 89 millones de toneladas en 2018 (31.1% de aumento). En la actualidad existe una creciente tendencia a utilizar el almidón con fines no alimentarios; por ejemplo, Smith (2008) utilizó almidón como fuente de materia prima para la elaboración de biocombustibles por su relativa facilidad para convertirse en azúcares fermentables. En el sector de la construcción, por ejemplo, los almidones se utilizan como aditivos en el cemento y el yeso (Ferrández-García et al., 2012).

Siguiendo esta tendencia, una aplicación del almidón distinta a los fines alimentarios, es su uso como material biodegradable para la producción de bioplásticos. Diversos autores han utilizado el almidón como materia prima para la producción de este tipo de materiales; por ejemplo, Chiralt et al. (2018) reportaron el uso de almidón de yuca y quitosano como material reforzante para la elaboración de películas adicionadas con aceites esenciales. Sus resultados muestran que las películas elaboradas fueron menos rígidas y se mejoró su flexibilidad. Además, la adición de aceites esenciales permitió obtener películas con actividad antibacteriana, resultando así una posible aplicación en la industria de los alimentos.

2.1 Gránulo de almidón

Los almidones aislados de diferentes fuentes botánicas presentan una morfología característica de gránulos (Figura 2) los cuales varían en forma, incluyendo esférica, ovalada, poligonal, de disco (lenticular) y alargada mientras que los tamaños se encuentran de $<1 \mu\text{m}$ a $100 \mu\text{m}$ de diámetro dependiendo de la fuente botánica (Jane, 2009). La biosíntesis del gránulo se inicia en el hilum y el gránulo de almidón crece por aposición. Los gránulos de almidón son compactos con estructuras semicristalinas y tienen una densidad de aproximadamente 1.5 g/cm^3 . Debido a esta estructura semicristalina estable, los gránulos de almidón no son solubles en agua a temperatura ambiente (Jane, 2009).

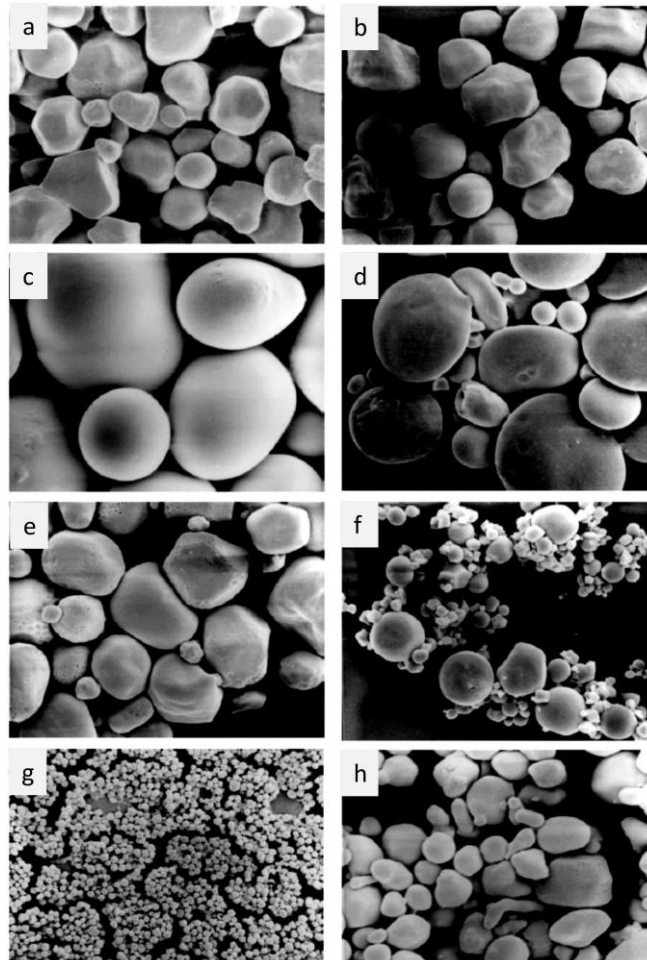


Figura 2. Micrografías de almidones: (a) maíz; (b) maíz ceroso; (c) papa; (d) trigo; (e) sorgo; (f) maíz dulce; (g) amaranto; (h) maíz alto en amilosa (Jane, 2009).

Los gránulos de almidón presentan una organización muy compleja. Dicha complejidad está basada en algunas variaciones, como por ejemplo en su composición (contenido de lípidos, proteínas, α -glucanos, humedad, y la presencia de grupos fosfatos) y en su estructura (variabilidad entre regiones cristalinas y amorfas). Respecto a la cristalinidad presente en los gránulos de almidón, la región amorfa está conformada principalmente por moléculas de amilosa asociadas con cadenas de amilopectina, mientras que la región cristalina está constituida principalmente por las cadenas de amilopectina.

Una mayor proporción de amilopectina da como resultado una mayor cristalinidad dentro del gránulo de almidón (Cheetham & Tao, 1998). La estructura de la amilopectina está organizada radialmente de tal manera que los extremos libres (no reductores) de las cadenas apuntan hacia la periferia. Pares de cadenas adyacentes forman hélices dobles que se agrupan en conjuntos organizados, dando lugar a capas concéntricas y cristalinas (lamelas) dentro del gránulo. Estas láminas se alternan con láminas amorfas formadas por las regiones de amilopectina que contienen los puntos de ramificación. La organización laminar se repite con una periodicidad de 9 a 10 nm. Esta estructura semicristalina constituye la mayor parte de la matriz del gránulo de almidón (Zeeman et al., 2010). Existen diferentes tipos de estructuras cristalinas presentes en el gránulo de almidón: tipo A, tipo B y tipo C. El almidón que se encuentra en los granos de cereales tiene una estructura cristalina tipo A compuesta por cristales densamente compactos con pocas moléculas de agua asociadas.

La estructura cristalina tipo B es común en los gránulos de almidón que se encuentran en tubérculos y raíces. En esta estructura los cristales son menos compactos y contienen más moléculas de agua asociadas. Los almidones con estructura cristalina tipo C se encuentran a menudo en leguminosas. Esta estructura contiene cristales tipo A y tipo B, donde el tipo B se encuentra en el centro del gránulo, mientras que el tipo A forma la capa externa (Manthey, 2015).

La mayoría de los gránulos contienen "anillos de crecimiento" concéntricos (Figura 3) que son visibles mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (Pilling & Smith, 2003). Estos anillos tienen periodicidades de varios cientos de nanómetros. Se cree que reflejan la organización de las láminas cristalinas/amorfas alternas en bloques casi esféricos, que varían periódicamente en diámetro (entre 20 y 500 nm) a medida que se deposita el gránulo (Gallant et al., 1997).

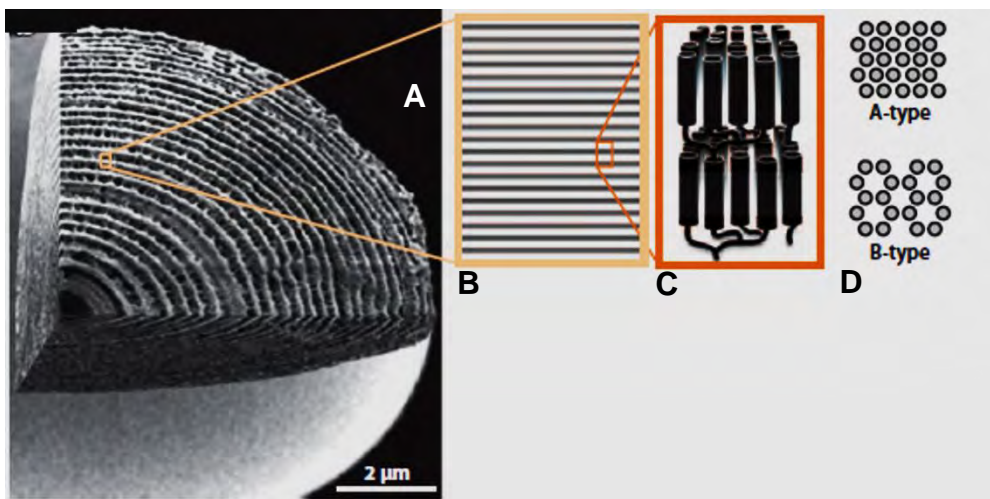


Figura 3. A) estructura interna del anillo de crecimiento de un gránulo de almidón B) Láminas cristalinas y amorfas alternas con 9 nm de periodicidad. C) Láminas cristalinas compuestas de hélices dobles de amilopectina alineada. D) Disposición de hélices (Zeeman et al., 2010).

2.2 Componentes menores

Las proteínas, los lípidos, la humedad y las cenizas (minerales y sales) también están presentes en los gránulos de almidón en cantidades muy pequeñas. La humedad se equilibra típicamente hasta un 12% en el almidón. El contenido de ceniza, aunque variable, suele ser inferior al 0.5% (base seca). En general, los almidones de tubérculos y de raíces contienen menos lípidos y proteínas que los almidones de cereales. Las pequeñas cantidades de lípidos y proteínas residuales

pueden influir en el perfil de sabor del almidón. En comparación con la mayoría de los almidones de cereales, el almidón de tapioca y de papa son considerados de sabor muy suave debido a las pequeñas cantidades de lípidos y proteínas presentes. Aunque algunas fuentes de almidón son inherentemente "más limpias" con respecto a su contenido de lípidos y proteínas, en la mayoría de los casos los niveles de estos componentes están directamente relacionados con el proceso utilizado para aislar los gránulos.

2.3 Tratamientos hidrotérmicos del almidón

2.3.1 Gelatinización

El calentamiento de los gránulos en un excedente de agua promueve el hinchamiento (por la absorción de agua), además se da lugar a la lixiviación de fracciones solubles (amilosa principalmente) y, si son aplicadas fuerzas de cizalla, se llega a una completa ruptura de los gránulos, esta transición irreversible es denominada gelatinización (Fennema, 1993). El proceso de gelatinización produce cambios estructurales en el gránulo de almidón. Estos cambios se llevan a cabo en un rango de temperatura establecido para cada fuente botánica de almidón, debido a la naturaleza específica de cada uno, como forma, tamaño, contenido de amilosa, amilopectina, lípidos y minerales (Schirmer et al., 2015).

2.3.2 Gelación

La gelificación puede caracterizarse como el proceso mediante el cual las moléculas de almidón dispersas en un medio acuoso comienzan a asociarse y formar estructuras de red tridimensional (Biliaderis, 2009). Esta asociación se da principalmente por la amilosa, la cual, al solubilizarse durante el proceso de gelatinización, tiende a reasociarse con ella misma mediante dobles hélices. En general, los geles de almidón más fuertes están asociados con un mayor contenido de amilosa (Ishiguro, 2000). La gelificación de almidón aporta características de calidad importantes en muchos sistemas de alimentos procesados, incluidos productos horneados y extruidos, sopas, etc. (Biliaderis, 1991).

2.3.3 Retrogradación

Cuando los gránulos de almidón son calentados en presencia de agua y posteriormente son enfriados, puede existir una reasociación entre las cadenas desorganizadas de amilosa y amilopectina, lo que da origen a una estructura ordenada en un proceso denominado retrogradación (Figura 4) (Wang et al., 2015). Durante el proceso de retrogradación del almidón ocurren una serie de cambios físicos, como el incremento de la viscosidad y turbidez, formación de gel, exudación de agua y el aumento en el grado de cristalinidad, con la formación de polimorfos cristalinos tipo B (Hoover et al., 2010).

Por lo tanto, el desarrollo a largo plazo del gel está determinado por la retrogradación de la amilopectina y la cristalinidad en los sistemas de almidón (Miles et al., 1985).

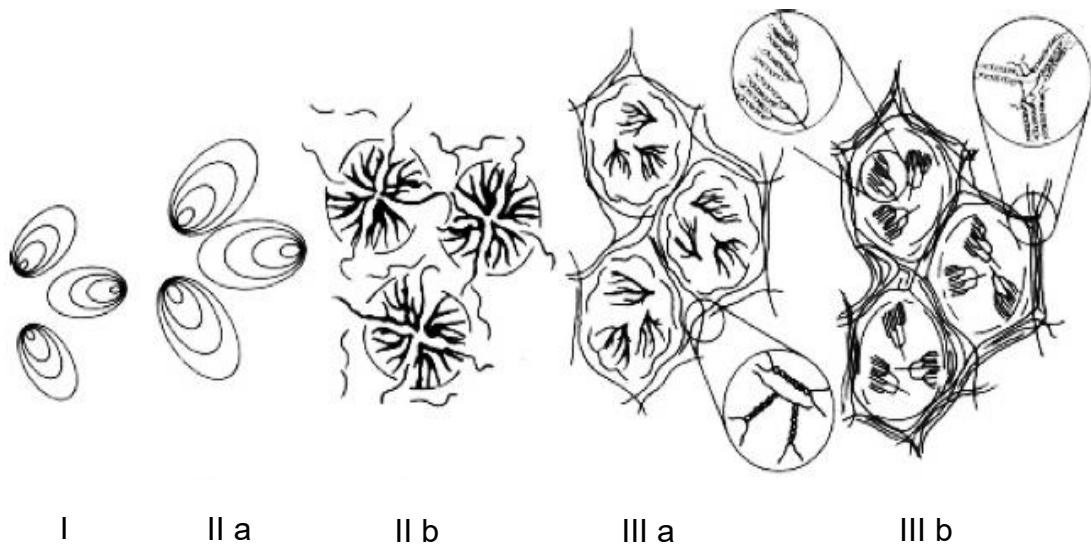


Figura 4. Representación de los cambios que se originan en una mezcla de almidón y agua durante el calentamiento, enfriamiento y almacenamiento. (I) gránulos de almidón nativo, (II) absorción de agua en los gránulos (a) y lixiviación de la amilosa con interrupción parcial de los gránulos (b), formación de una pasta de almidón; (III) retrogradación: formación de una red de amilosa (gelificación / retrogradación de amilosa) durante el enfriamiento de la pasta de almidón (a) y formación de moléculas de amilopectina ordenadas o cristalinas (retrogradación de amilopectina) durante el almacenamiento (b). Tomado y modificado de (Goesaert et al., 2005).

2.4 Fuentes de almidón

La industria está constantemente buscando nuevas fuentes de almidón con propiedades funcionales únicas que puedan adaptarse a los nichos de mercado (Manthey, 2015). Si bien el maíz, el trigo, el arroz y la yuca son fuentes importantes de almidón a nivel mundial, actualmente se están explorando nuevos cultivos que puedan proveer a la industria con este importante recurso. Hay algunas otras fuentes de almidón que no se han explotado.

Entre ellos se incluye el bambú (*Guadua flabellata*), que es un cultivo perenne que se cultiva principalmente como fuente de celulosa. Sin embargo, la caña del cultivo tiene casi un 20% de almidón que se puede extraer fácilmente. La pimienta negra (*Piper nigrum*), se cultiva en Asia y África y es un arbusto perenne trepador ramificado. El rendimiento anual de pimienta seca es de 100 ± 300 kg / ha y las semillas contienen más del 40% de almidón, pero no se ha encontrado ninguna aplicación. La calabaza búfalo (*Cucurbita foetidissima*) produce raíces que pueden ser muy grandes, incluso hasta 75 kg. Las raíces contienen un 15% de almidón (Moorthy, 2004). En el caso de la producción de plásticos biodegradables a partir de almidón, diversos autores han reportado el uso de almidones no convencionales. Por ejemplo, (Ginting et al., 2016) mencionan el uso de almidón de semillas de Durián (*Durio zibethinus*).

2.5 Almidón de yuca

Este almidón es obtenido de las raíces de la yuca y puede representar hasta el 80% del peso seco de la raíz (Olomo & Ajibola, 2006). Los nombres de la planta de yuca varían según la región: yuca (América Central), mandioca o yuca (Brasil y Colombia) y tapioca (India y Malasia). En Norteamérica y Europa, el nombre yuca está relacionado principalmente a las raíces de la planta, sin embargo, al almidón y otros productos procesados se conocen como tapioca. La planta forma parte de la familia de las euforiáceas (*Euphorbiaceae*). Anteriormente, se conocían dos especies comestibles de yuca pertenecientes al género *Manihot*, *Manihot ultissima* Phol y *Manihot palmata*, basándose principalmente en la existencia de alto y bajo

contenido de cianuro en las raíces (o también conocida como yuca "amarga" y "dulce"), respectivamente. Recientemente, ambas clases de yuca amarga y dulce fueron clasificadas como la misma especie de *Manihot esculenta* (Breuninger et al., 2009).

La yuca es un arbusto perenne reconocido por su facilidad de plantación y su bajo requerimiento de insumos. La planta puede crecer en todos los tipos de suelo, pero la formación de raíces es mejor en suelos sueltos como margas arenosas ligeras y/o arenas limosas (Breuninger et al., 2009). La yuca se considera generalmente una fuente de carbohidratos, riboflavina, tiamina y ácido nicotínico. Se espera que el uso mundial de la yuca alcance los 290 millones de toneladas en 2020, siendo África el principal productor con más del 60% de la producción total (Westby, 2001) En África, más del 80% de la yuca producida se destina a la alimentación humana, como fuente importante de calorías, con más del 50% en diversas formas procesadas.

2.6 Almidones modificados

La utilización industrial de almidones nativos es limitada debido a sus propiedades como la insolubilidad en agua fría y su tendencia a retrogradarse fácilmente y sufrir sinéresis y, por lo tanto, formar pastas y geles inestables. La modificación del almidón no solo disminuye la retrogradación, las tendencias de gelificación de las pastas y la sinéresis del gel, sino que también mejora la claridad y textura. Otro objetivo de la modificación del almidón es estabilizar los gránulos de almidón durante el procesamiento y conseguir que el almidón pueda ser utilizado para diversas aplicaciones en la industria. La funcionalidad del almidón puede modificarse mediante técnicas físicas, químicas, enzimáticas, biotecnológicas o sus combinaciones (Ashogbon & Akintayo, 2014).

2.6.1 Modificación química

La modificación química implica la incorporación de nuevos grupos funcionales en la molécula de almidón, lo que da como resultado una modificación en sus propiedades fisicoquímicas. Las modificaciones químicas facilitan la formación de enlaces intra e intermoleculares en ubicaciones aleatorias en el gránulo de almidón para lograr su estabilización (Ashogbon & Akintayo, 2014). Cabe destacar que la presencia de un gran número de grupos hidroxilos en el polímero de almidón proporciona sitios activos para llevar a cabo las sustituciones químicas. Las propiedades químicas y funcionales logradas por los almidones modificados dependen, entre otros factores, de la fuente de almidón, las condiciones de reacción (concentración de reactivo, pH, tiempo de reacción y la presencia de catalizadores), tipo de sustituyente, grado de sustitución (DS) y la distribución de sustituyentes en la molécula de almidón. Las diferencias microestructurales afectan al proceso de modificación química. La estructura superficial de los gránulos de almidón, como poros y canales, que abarca la superficie exterior e interior, conducen a la formación de la denominada superficie específica. Los canales que se abren hacia el exterior del gránulo proporcionan una superficie accesible mucho mayor para los reactivos químicos hacia el interior del gránulo. En ausencia de canales internos, el reactivo también puede difundirse hacia la matriz del gránulo a través de la superficie externa (Bemiller & Lafayette, 1997). A continuación, se describen algunos tipos de modificación química, más comúnmente utilizados:

2.6.2 Tipos de modificación química

- Hidrólisis ácida del almidón

La modificación de almidones usando ácidos minerales como HCl o H₂SO₄ es un método de modificación común con un gran potencial de aplicaciones. Dependiendo de la viscosidad o el grado de conversión deseados, la suspensión concentrada de almidón se trata a una temperatura inferior a la temperatura de gelatinización durante un período de tiempo específico (Thirathumthavorn & Charoenrein, 2005).

La división del gránulo de almidón por hidrólisis ácida comienza desde la superficie del gránulo hacia el interior, en donde las regiones amorfas del gránulo son más susceptibles que las regiones cristalinas (Jenkins & Donald, 1998) Los almidones tratados con ácido manifiestan numerosas propiedades, como mayor solubilidad, menor tendencia a retrogradarse, menor poder de hinchamiento y mayor temperatura de gelatinización (Xiong & Fei, 2017).

- **Almidón acetilado**

La acetilación del almidón (Figura 5) es un método de modificación química común durante el cual parte de los grupos hidroxilo de la molécula de glucosa se reemplaza por un grupo acetilo lo que da como resultado una estructura molecular modificada. Estos almidones se producen mediante el uso de ácido acético anhídrido y un catalizador alcalino como el hidróxido de sodio (Bello-Pérez et al., 2010).

Los almidones acetilados realizan diferentes funciones dependiendo del grado de sustitución (DS). Los almidones que tienen un DS bajo de aproximadamente 0.01–0.2 pueden actuar como adhesivos, espesantes, texturizantes, formadores de película, estabilizadores y aglutinantes, y también encuentran numerosas aplicaciones en la industria alimentaria en productos horneados, salsas, alimentos congelados, rellenos para pasteles enlatados, alimentos para bebés, bocadillos y aderezos para ensaladas. Se ha reportado que los almidones acetilados con DS intermedio (0.2–1.5) y DS alto (1.5–3.0) tienen una alta solubilidad en acetona y cloroformo, y por lo tanto pueden usarse como material termoplástico (Luo & Shi, 2012).

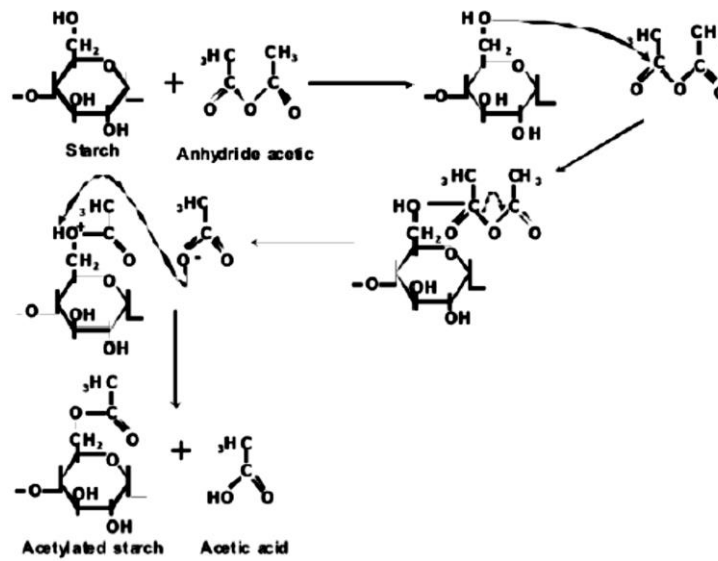


Figura 5 Reacción de acetilación del almidón(Mina et al., 2011)

- **Almidón entrecruzado**

La reticulación es un método de modificación química usando diferentes agentes de entrecruzamiento como el trimetafosfato de sodio (STMP), el tripolifosfato de sodio (STPP), la epiclorohidrina (ECH) y el cloruro de fosforilo (POCl_3). Esta técnica mejora las propiedades funcionales, en la congelación-descongelación y la estabilidad en frío de la molécula de almidón (Luo & Shi, 2012). Del mismo modo, que en otros métodos de modificación química, la reticulación de los almidones también se ve afectada por diversos factores incluyendo la fuente del almidón, la composición y concentración del reactivo, el pH, el grado de sustitución, la temperatura y el tiempo de reacción (Chung et al., 2004). Estos almidones son adecuados para espesar y estabilizar sistemas alimentarios como sopas, salsas, alimentos para bebés, rellenos de frutas, pudines y alimentos fritos (Luo & Shi, 2012).

2.6.3 Modificación física

En las modificaciones físicas de los almidones se utilizan tratamientos físicos que no dan lugar a la modificación de las unidades de D-glucopiranosas de las moléculas del polímero de almidón. Los tratamientos físicos generalmente producen cambios sólo en la estructura general y en los arreglos del empaquetamiento de las moléculas dentro de los gránulos, pero tales cambios pueden tener impactos significativos sobre las propiedades del almidón, los atributos de sus pastas y geles, e incluso en su digestibilidad. Las modificaciones físicas son de interés para la industria alimentaria porque no se utilizan reactivos químicos y, como resultado, el producto no necesita ser etiquetado como almidón modificado. Los tratamientos físicos más utilizados en la actualidad son los tratamientos térmicos (BeMiller & Huber, 2015).

2.6.4 Tipos de modificaciones físicas

- **Almidón pregelatinizado**

Los almidones pregelatinizados o también conocidos como PGS, se refieren a los almidones que se preparan por gelatinización y secado. La destrucción de la estructura granular es el principal evento físico que conduce a la fragmentación completa y a la ausencia de birrefringencia. Las principales propiedades de los PGS son una mayor absorción y solubilidad en agua. Sus propiedades funcionales dependen mucho de la cocción, las fuentes botánicas y las condiciones de secado (Ashogbon & Akintayo, 2014).

- **Tratamiento de calor-humedad (HMT)**

La técnica de HMT involucra la agitación de los gránulos de almidón a bajos niveles de humedad, pero a altas temperaturas (entre 80 y 140 °C) (Jacobs & Delcour, 1998). Los cambios inducidos por HMT a menudo dan como resultado almidones con formas granulares intactas aunque se disminuye la solubilidad, la capacidad de hinchamiento, lixiviación de amilosa y la viscosidad máxima (Xiong & Fei, 2017).

- **Temperado (Annealing)**

Es el tratamiento físico de gránulos de almidón en presencia de agua y calor. El recocido puede ocurrir en exceso de agua (76% p/p) o con un contenido intermedio (40% p/p) y mantenerse a una temperatura por encima a la de la transición vítrea pero inferior a la temperatura de inicio del proceso de gelatinización, durante un periodo de tiempo establecido (Tester & Debon, 2000).

- **Termoplastificación mediante extrusión.**

La extrusión implica una combinación de varias operaciones, que incluyen mezclar, transportar, calentar, amasar, cortar y dar forma (Stojceska et al., 2009). El procesamiento de almidón mediante extrusión se ha convertido en una opción viable para producir materiales biodegradables debido principalmente a su alta productividad, especialmente en comparación con el método de casting, y también porque es un proceso comercial comúnmente utilizado a nivel industrial (Sothornvit et al., 2007).

- **Termoplastificación mediante mezclado por fundido**

El mezclado por fundido es una técnica adaptable específicamente para polímeros termoplásticos. Este método de procesamiento ha mostrado ser amigable con el medio ambiente, rentable y el más conveniente para la producción en masa. Una de las principales ventajas de este método es que no requiere ningún tipo de solvente (Verma & Goh, 2018).

2.6.5 Aplicaciones del almidón modificado

El almidón modificado tiene una gran diversidad de aplicaciones más allá de la industria alimentaria. Actualmente su uso se extiende a otros sectores como son la industria textil, papelera, farmacéutica y con potencial aplicación en la industria de los polímeros o plásticos. Algunos ejemplos de la aplicación del almidón se mencionan a continuación.

2.6.5.1 Aplicación en la industria no alimentaria.

La industria papelera. El almidón se utiliza como floculante y auxiliar de retención, como agente adhesivo y como aglutinante para recubrimientos.

La industria textil. Se utiliza específicamente para el encolado de urdimbre preparatorio al tejido, para el encolado o acabado de la tela después de tejida, y para el estampado de ciertos tipos de tejidos.

Industria del plástico. El almidón ofrece varias ventajas prospectivas como materia prima para aplicaciones en plásticos porque es renovable, biodegradable, se obtiene de una variedad de fuentes vegetales y es un material de bajo costo. El almidón granular puede utilizarse como relleno para mejorar la biodegradación de los plásticos básicos.

El uso de almidón termoplástico representa diversas ventajas para la industria, ya que este puede ser procesado mediante el uso de técnicas de transformación más comunes como, película soplada, moldeo por inyección, termocompresión, termoformado, etc. Con la finalidad de fabricar productos cuyas características sean similares a incluso mejores que la de los plásticos convencionales (Bastioli, 2005)

3. Polímeros biodegradables a partir de fuentes renovables

Los polímeros convencionales como el polietileno y el polipropileno persisten durante muchos años después de su eliminación. Construidos para el largo plazo, estos polímeros parecen inapropiados para aplicaciones en las que los plásticos se usan por cortos períodos de tiempo y luego se eliminan. Además, los alimentos y otras sustancias biológicas a menudo contaminan los plásticos, lo que hace que el reciclaje físico de estos materiales sea poco práctico y generalmente indeseable. En contraste, los polímeros biodegradables dispuestos en ambientes bioactivos se degradan por la acción enzimática de microorganismos como bacterias, hongos y algas. Sus cadenas de polímeros también pueden descomponerse mediante procesos no enzimáticos como hidrólisis química. La biodegradación los convierte en CO₂, CH₄, agua, biomasa, materia húmica y otras sustancias naturales. Por lo tanto, los bioplásticos se reciclan de forma natural mediante procesos biológicos (Gross & Kalra, 2002). A pesar de las diversas ventajas que proporcionan los bioplásticos, como las mencionadas anteriormente, en muchas ocasiones este tipo de materiales carecen de escalabilidad y productividad comparables a las rutas de producción basadas en plásticos derivados del petróleo, sin embargo, actualmente las regulaciones gubernamentales y la presión de los consumidores han fomentado que la industria adopte e implemente rutas de producción sostenibles (Rameshkumar et al., 2019).

Los polímeros biodegradables actualmente han tomado mucha importancia en el desarrollo de nuevos productos. Estos polímeros se pueden clasificar en tres categorías dependiendo de la síntesis y de las fuentes:

- A. Polímeros de biomasa provenientes de recursos agrícolas
 - i. Polisacáridos, por ejemplo, almidón (maíz, patatas, trigo), productos a base de celulosa (madera, paja) y otros (quitosano/quitina, pectinas, gomas).

- ii. Proteínas y lípidos de origen animal (caseína, suero de leche, colágeno/gelatina) y plantas (zeína, soja y gluten).
- B. Polímeros obtenidos por producción microbiana, por ejemplo, polihidroxicanoatos (PHA) como el poli (hidroxi-butirato) (PHB) y el poli (hidroxibutirato co-hidroxivalerato (PHBv).
- C. Polímeros químicamente sintetizados utilizando monómeros obtenidos a partir de recursos agrícolas, por ejemplo, ácido poli láctico (PLA).

Materiales cuyos monómeros y polímeros se obtienen por síntesis química a partir de recursos fósiles, por ejemplo, policaprolactonas (PCL), poliesteramidas (PEA), copolísteres alifáticos (PBSA) y copolísteres aromáticos (PBAT) (Gurgel et al., 2011).

3.1 Materiales biodegradables elaborados a base de polisacáridos

Generalmente, las películas hechas a base de polisacáridos como almidón, alginato, celulosa, quitosano, carragenina o pectinas y presentan buenas propiedades de barrera a gases. La presencia de una estructura lineal en algunos de estos polisacáridos, por ejemplo, celulosa, amilosa y quitosano, hacen que sus películas sean resistentes, flexibles y transparentes (Tharanathan, 2003). Sin embargo, debido a su naturaleza hidrófila, sus propiedades de barrera a los gases como al vapor de agua, son deficientes. Entre los polisacáridos y los biopolímeros en general, se considera que el almidón es uno de los materiales más prometedores para su uso en plásticos biodegradables (Xiaofei et al., 2009).

4. Quitina y quitosano

4.1 Quitina

La quitina (Figura 6A), un mucopolisacárido naturalmente abundante, es un compuesto blanco, duro, inelástico y nitrogenado que es un subproducto de la industria pesquera y se considera una materia prima renovable que sólo es superada por la celulosa en términos de abundancia. Su producción en la naturaleza asciende a más de 1,000 toneladas al año, de las cuales aproximadamente el 70% procede de especies marinas. La quitina es el principal componente de las conchas

de los crustáceos, como el camarón, el cangrejo y la langosta; también se puede encontrar en los exoesqueletos de insectos y moluscos, así como en la pared celular de algunos hongos (Bhuiyan et al., 2013). El biopolímero se denomina como quitina o quitosano según el grado de desacetilación el cual se determina por la proporción de D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina. Aunque la quitina se encuentra ampliamente distribuida en la naturaleza (hongos, algas, protozoos, cnidarios, aschelminetos, endoprocta, briozoos, borúnidos, braquiópodos, anélidos, moluscos, onicoforas, etc.), las conchas de artrópodos (exoesqueletos) son la fuente más accesible de quitina.

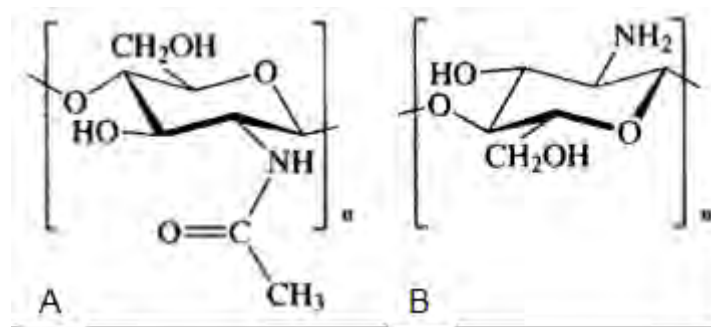


Figura 6. Estructura de la quitina (A) y quitosano (B) (Rinaudo, 2006).

El procesamiento industrial para la extracción de quitina utilizando crustáceos como materia prima, se inicia con un procesamiento donde se utilizan soluciones ácidas para disolver el carbonato de calcio, posteriormente se realiza un tratamiento alcalino para solubilizar proteínas. Además, es común realizar una etapa de decoloración para eliminar los pigmentos sobrantes y obtener un producto incoloro (Rinaudo, 2006).

La quitina tiene baja toxicidad y es biodegradable, debido a la existencia de enzimas quitinasas que están ampliamente distribuidas en la naturaleza y se pueden encontrar en bacterias, hongos, plantas y en el sistema digestivo de muchos animales. Las lisozimas de la clara de huevo, de la planta de higo y papaya degradan la quitina. Por desacetilación parcial en condiciones alcalinas, se obtiene el quitosano, que es el derivado de la quitina más importante en términos de aplicaciones (Rinaudo, 2006).

4.2 Quitosano

Cuando la quitina alcanza alrededor del 50% en el grado de desacetilación (dependiendo de la fuente del polímero), se vuelve soluble en medios acuosos ácidos y se conoce como quitosano (Figura 6B). Al ser soluble en soluciones acuosas, es ampliamente utilizado en diferentes aplicaciones como soluciones, geles, o películas y fibras (Rinaudo, 2006).

El quitosano posee cargas iónicas positivas, que le dan la capacidad de unirse químicamente con grasas, lípidos, colesterol, iones metálicos, proteínas y macromoléculas cargadas negativamente (Li et al., 1992). En este sentido, la quitina y el quitosano han alcanzado un creciente interés comercial como materiales adecuados debido a sus excelentes propiedades, incluyendo biocompatibilidad, biodegradabilidad, adsorción y capacidad para formar películas y quelar iones metálicos (Rout, 2001).

4.3 Fuentes de quitina y quitosano

Desde un punto de vista práctico, las conchas de los crustáceos marinos, como los cangrejos y los camarones, son convenientes ya que están disponibles como desechos de la industria de procesamiento de mariscos y se utilizan para la producción comercial de quitina. Estas cáscaras contienen 15-40% de quitina. Las proteínas (20-40%) y carbonato de calcio (20-50%) son los otros dos componentes principales. Los pigmentos y otras sales metálicas son sólo componentes menores (Kurita, 2006). En la Tabla 1 se muestran algunas fuentes de quitina y quitosano.

Tabla 1. Fuentes de quitina y quitosano (Mathur & Narang, 1990)

Animales marinos	Insectos	Microorganismos
Anélidos	Escorpiones	Algas verdes
Moluscos	Arañas	Levadura (tipo β)
Coelenterata	Braquiópodos	Fungí (pared celular)
	Hormigas	Penicillium (micelio)
Langosta	Cucarachas	Algas cafés
Cangrejo	Escarabajos	Esporas
Camarón		Quitridiáceas
Langostino		Ascomides
Krill		Blastocladiáceas

4.4. Propiedades fisicoquímicas del quitosano

4.4.1 Grado de desacetilación

El grado de desacetilación influye en las propiedades químicas, físicas y biológicas del quitosano. Xiao et al. (1999) comparó muestras de quitosano con diferentes pesos moleculares y grados de desacetilación en la formación de películas utilizando gelatina. Los resultados obtenidos mostraron que a mayor peso molecular y grado de desacetilación, se mejoraron las propiedades mecánicas y térmicas de las películas. Estos resultados permiten visualizar la importancia de ambos factores en la elaboración de bioplásticos y su impacto sobre las propiedades funcionales de las mismas.

4.4.2 Solubilidad

En general, el quitosano es insoluble en agua, soluciones alcalinas y los disolventes orgánicos más comunes, sin embargo, este polímero ha mostrado ser soluble en soluciones acuosas de la mayoría de los ácidos orgánicos, como el ácido láctico, ácido fórmico y ácido acético con un pH inferior a 6 (Minh & Yoksan, 2015). Algunos ácidos minerales como el clorhídrico y nítrico también pueden solubilizar al quitosano, pero los ácidos fosfórico y sulfúrico no son adecuados, ya que pueden ocasionar la degradación del polímero (Sannan et al., 1975).

4.4.3 Propiedades antimicrobianas

La actividad antimicrobiana del quitosano ha sido demostrada contra diversas bacterias, hongos filamentosos y levaduras. La actividad antimicrobiana del quitosano depende de factores intrínsecos y extrínsecos, como el pH, las especies de microorganismos, la presencia o ausencia de cationes metálicos, el pKa, el peso molecular y el grado de desacetilación (Kong et al., 2010).

Existen diversas aplicaciones comerciales del quitosano que se aprovechan de esta actividad antimicrobiana, como en la conservación y el envasado de alimentos (Ganguly et al., 2013). El quitosano se utiliza para producir películas mediante el uso de técnicas como casting (vacío en placa) o extrusión y proporciona excelentes propiedades de barrera contra agentes patógenos. El quitosano puede ser solubilizado bajo condiciones ácidas y puede incorporarse en formulaciones sólidas y líquidas. Friedman et al. (2010) encontraron que el quitosano de bajo peso molecular a un pH por debajo de 6.0 es la condición óptima para obtener efectos antimicrobianos y antioxidantes en alimentos líquidos y sólidos (Friedman, 2010). Se han presentado mecanismos diversos para explicar la inhibición microbiana por acción del quitosano. El mecanismo más aceptado es la interacción de las cargas positivas presentes en el quitosano con los grupos funcionales cargados negativamente en las proteínas de la membrana de la superficie celular, que a su vez provoca cambios y alteraciones en la permeabilidad de la célula (Ahmed, 2014).

4.5 Mezclas de almidón y quitosano

Una de las principales desventajas que representa el uso del almidón para la elaboración de bioplásticos es su elevada afinidad al agua. Dependiendo de la humedad relativa atmosférica, el almidón puede absorber una cantidad de agua significativa. La temperatura de transición vítrea es sensible al contenido de agua, por lo tanto, las propiedades mecánicas de los materiales a base de almidón cambian con la variación de la humedad relativa. La baja resistencia al agua y propiedades mecánicas deficientes son factores limitantes para el uso de materiales fabricados solo a partir de almidón y, por lo tanto, a menudo se mezcla con otros polímeros con la finalidad de mejorar sus cualidades (Wang et al., 2003).

Por su parte, algunos autores como Mendes et. al. (2016) destacan algunas propiedades del quitosano tales como su abundancia, comportamiento termoplástico, naturaleza más hidrofóbica en comparación con el almidón, no tóxico, biodegradable y con actividad antibacteriana, por lo que su adición a materiales elaborados a base de almidón puede mejorar sus propiedades.

Considerando las ventajas y características del almidón y el quitosano, se espera que una mezcla de ambos materiales pueda formar una película biodegradable que mejore las propiedades mecánicas (mayor resistencia y flexibilidad), menor permeabilidad al vapor de agua y propiedades antibacterianas a diferencia de las películas a base de almidón sin quitosano.

Diversos autores han estudiado las propiedades de películas elaboradas a partir de almidón y quitosano. En la Tabla 2 se muestran algunos trabajos científicos publicados hasta la fecha con este tipo de mezclas. De manera general, estos estudios demostraron que ambos materiales presentaron buena miscibilidad para formar película cuando se mezclaron en estado líquido, utilizando la técnica de casting (vaciado en placa), sin embargo, cuando se emplearon técnicas de procesamiento que son escalables a nivel industrial, como por ejemplo el mezclado por fundido, en donde se limita la cantidad de solventes utilizados, ambos materiales fueron inmiscibles, debido principalmente a la fracción de quitosano, el cual necesita condiciones favorables de solubilización para poder mezclarse adecuadamente con el almidón.

Tabla 2. Aplicaciones de materiales elaborados a base de almidón y quitosano

Autor	Materiales	Metodología	Resultados
(Valencia-Sullca et al., 2018)	<ul style="list-style-type: none"> -Almidón de yuca -Quitosano de alto PM -Carne de cerdo 	<ul style="list-style-type: none"> -Formulación de mezcla de almidón y quitosano con una relación 100:0, 90:10, 80:20, y 70:30. -Procesamiento mediante mezclado por fundido 160 °C, 10 rpm por 30 min hasta obtener una pasta homogénea. 	<ul style="list-style-type: none"> - La mezcla de almidón y quitosano presentó falta de miscibilidad. -La incorporación de quitosano a la mezcla promovió la reacción de Maillard produciendo películas amarillas. -La película con la concentración más alta de quitosano mostró mejor actividad al preservar durante mayor tiempo la carne.
(Minh & Yoksan, 2015)	<ul style="list-style-type: none"> -Almidón de yuca -Quitosano 85% GD -Glicerol 	<ul style="list-style-type: none"> -Preparación de soluciones de quitosano 0.37, 0.73, 1.09 y 1.45% y adición de almidón. -Vertido en placa de la solución filmogénica, secado y molido -Procesamiento mediante extrusión y película soplada del material molido. 	<ul style="list-style-type: none"> -El análisis mediante FTIR sugiere la interacción entre ambos polímeros mediante puentes de hidrógeno. -Se redujo la absorción de agua y se mejoró la resistencia a la tensión y la rigidez, así como sus propiedades térmicas. -La adición de quitosano produjo películas amarillas
(Liu et al., 2013)	<ul style="list-style-type: none"> -Almidón de maíz alto en amilosa -Quitosano de medio PM -Glicerol 	<ul style="list-style-type: none"> -Gelatinización del almidón en un reactor de alta temperatura y presión (140 °C-600rpm) -Preparación de solución de quitosano al 2% -Mezcla de almidón gelatinizado y quitosano variando la concentración de quitosano (2.5, 5 y 10%) -Elaboración de películas por casting 	<ul style="list-style-type: none"> -Efecto de antiplastificación en concentraciones de glicerol al 2.5% debido a la aparición de grietas en las películas, dicho efecto no se presentó en concentraciones de glicerol elevadas. -La adición de glicerol promovió la interacción entre ambos materiales, lo cual se comprobó mediante FTIR
(Mendes et al., 2016)	<ul style="list-style-type: none"> -Almidón de maíz alto en amilosa -Quitosano 75-85% GD -Glicerol 	<ul style="list-style-type: none"> -Preparación de almidón y quitosano termoplástico mediante extrusión -Elaboración de películas mediante prensado en caliente. 	<ul style="list-style-type: none"> -Ambos materiales mostraron buena distribución y dispersión lo cual se pudo verificar por SEM en donde se observaron muestras homogéneas. - La adición de quitosano mejoró las propiedades térmicas de las películas -Una mayor concentración de quitosano mejoró las propiedades mecánicas.

5. Métodos para la elaboración de películas

5.1 Casting

La técnica de casting (Figura 7) es una metodología de elaboración de películas que consiste en verter la solución filmogénica en placas de acrílico para posteriormente realizar un ciclo de secado en estufa de convección forzada. Posterior al proceso de secado, la película se puede desprender de la placa de acrílico. Cualidades como el grosor de la película, depende en gran medida del volumen de solución filmogénica vertida a la placa.

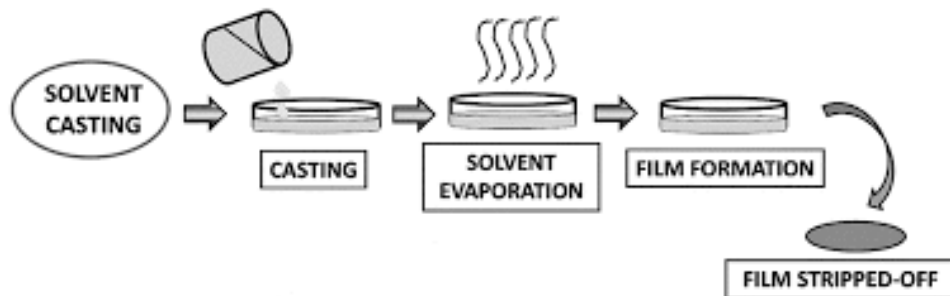


Figura 7. Técnica de vertido en placa para la elaboración de biopelículas (Ali Khan et al., 2018).

5.2 Extrusión

En la industria del plástico, el procesamiento mediante extrusión es ampliamente utilizado para la producción de piezas en continuo. Es utilizado también para la elaboración de recubrimientos superficiales y en el moldeo por soplado y termoformado. La extrusión consiste en pasar un material en estado fundido a través de una boquilla que tiene una forma preestablecida, para obtener un diseño deseado. El equipo debe ser capaz de proporcionar una presión uniforme, constante y suficiente para acondicionar el material, de forma que pueda ser extruido. Generalmente el equipo utilizado consta de un cilindro con diferentes zonas de calentamiento y un tornillo que gira dentro del cilindro transportando el material (Beltran & Gomis, 2012).

5.3 Termocompresión

El termoformado (también conocido como termocompresión) es un proceso que consiste en dar una forma preestablecida a una lámina de un material termoplástico. El procesamiento está constituido por dos pasos principales: calentamiento y conformado (mediante succión con vacío). El calentamiento se genera a través de calentadores eléctricos, los cuales están ubicados en ambos lados de la lámina. La duración de la fase de calentamiento depende del tipo de plástico utilizado y su espesor, además este debe ser suficiente para ablandar el material. Los métodos utilizados para llevar a cabo el proceso de termoformado se clasifican en tres categorías:

- A. Termoformado mecánico: se utilizan moldes (positivo y negativo), los cuales deben estar colocados contra la lámina del material termoplástico previamente calentado, forzando a este a adquirir la forma del molde. Este procesamiento no utiliza vacío.
- B. Termoformado al vacío: este proceso utiliza una presión de vacío la cual adhiere una lámina precalentada de un material termoplástico a la cavidad de un molde. Inicialmente se realiza un proceso de suavizado a la lámina mediante un ciclo de calentamiento, posteriormente esta lámina precalentada se coloca en un molde y se aplica vacío. Finalmente, el plástico al entrar en contacto con la superficie fría del molde se endurece, el producto se retira y luego se recorta.
- C. Termoformado a presión: el procesamiento es similar al indicado en el inciso anterior, la principal diferencia radica en la aplicación de una presión de aire, para que la lámina precalentada entre en contacto con la superficie del molde (Rodríguez, 2012).

5.4 Mezclado por fundido

Esta técnica implica la mezcla de dos polímeros en estado fundido bajo cizallamiento. El mezclado por fundido se usa para un sistema en el que no se produce degradación térmica a la temperatura de procesamiento. Tiene diversas ventajas sobre otro tipo de técnicas en donde se requiere el uso de solventes. En el mezclado por fundido se elimina el líquido o el agente de dispersión, lo que reduce los costos asociados con la eliminación del disolvente, la recuperación y las pérdidas. Además, la combinación de solo los elementos deseados en la mezcla final reduce la probabilidad de contaminación. Una de las principales desventajas que tiene este tipo de procesamiento es que puede existir degradación de materiales usados debido a la temperatura. Cuando el almidón es procesado utilizando esta técnica, la estructura granular se altera, liberando fracciones de amilosa y amilopectina. Varios procesos fisicoquímicos tienen lugar durante la termoplastificación del almidón, como la fragmentación, desestructuración, plastificación y fusión, para finalmente producir almidón termoplástico (Figura 8) (Taylor et al., 2007).

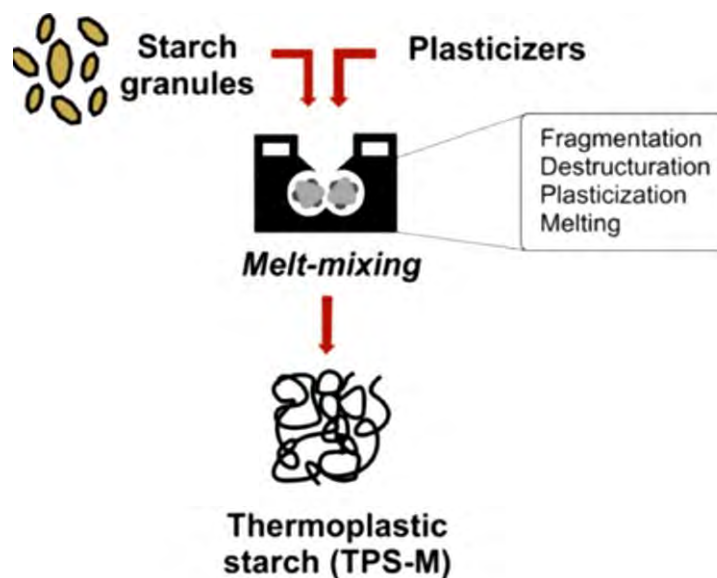


Figura 8. Representación esquemática del procesamiento térmico del almidón mediante mezclado por fundido (Castillo et al., 2019).

6. Técnicas empleadas para la caracterización de películas

6.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La radiación infrarroja se encuentra en el intervalo de 13000 y 10 cm^{-1} . Dependiendo de su aplicación, la espectroscopía de infrarrojo ha sido clasificada en tres intervalos distintos: infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano (Figura 9). Aunque las principales aplicaciones de esta técnica se han centrado en el infrarrojo medio (Mondragón Cortez, 2015).

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) se utiliza para analizar los grupos funcionales de las películas con el objeto de determinar las posibles interacciones entre las moléculas que la conforman. La técnica se fundamenta en las vibraciones de los átomos presentes en una molécula. Para obtener un espectro de FTIR una muestra debe ser irradiada y a continuación se determina que fracción de la radiación incidente aplicada es absorbida a una longitud de onda específica. La energía en la cual aparece una banda en el espectro corresponde a la frecuencia de una vibración de una parte de la molécula (Stuart, 2004).

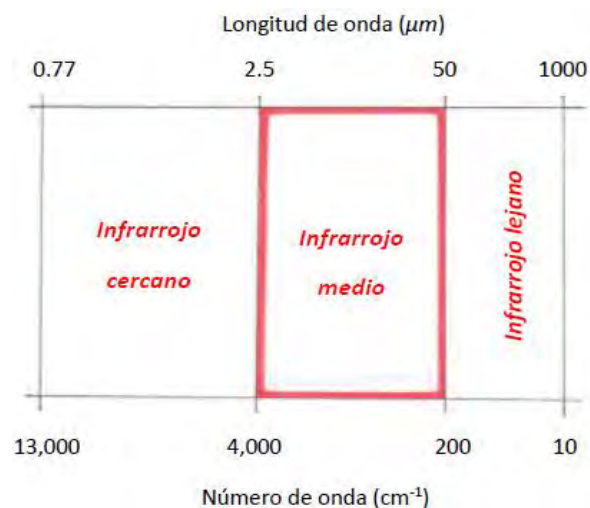


Figura 9. Tipos de radiación infrarroja (Mondragón Cortez, 2015).

6.2 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que ayuda a la identificación cualitativa de materiales cristalinos, esta proporciona información sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos presentes en materiales cristalinos. Esta técnica tiene la capacidad de brindar información cuantitativa y cualitativa sobre compuestos cristalinos presentes en el material sólido, partiendo del hecho de que cada sustancia cristalina tiene un diagrama de difracción único. Así, por ejemplo, se puede realizar una comparación entre un diagrama de una muestra sujeta a estudio con el de una muestra de referencia para así determinar su posible identidad. El principio de esta técnica de basa en hacer incidir un haz de rayos X sobre la superficie del sólido. Esto da lugar a una dispersión entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa. Como resultado se obtiene la difracción, la cual da lugar a un patrón de intensidades que se interpretan según la ubicación de los átomos en el cristal, en donde se aplica la ley de Bragg (Skoog et al., 2008).

6.3 Propiedades mecánicas.

El ensayo mecánico permite analizar el comportamiento de los materiales cuando son sometidos a diferentes esfuerzos. En estas pruebas se estudia la relación entre las fuerzas que se aplican al material y las deformaciones que se producen, así como los esfuerzos que ocasionan fallas mecánicas en los materiales. Los resultados obtenidos de estos ensayos se utilizan para evaluar el comportamiento de los materiales, así como para garantizar su calidad. Para evaluar los atributos mecánicos de los materiales de una manera más precisa, se utilizan distintos métodos de ensayo (Hamburg, 2020).

Las principales propiedades estudiadas en las películas biodegradables son las siguientes:

- A. Resistencia a la tracción: se define como la resistencia del material a una fuerza que tiende a desgarrarla (Morales & Mcconville, 2011)
- B. Elongación a la ruptura: es una medida de la máxima deformación que puede sufrir la película antes de romperse (Morales & Mcconville, 2011).
- C. Módulo de Young es una evaluación de la rigidez o la deformación de la película en la región viscoelástica. Se define en la fase inicial elástica de deformación y se obtiene a partir de la relación entre la tensión aplicada y la deformación correspondiente (Cilurzo et al., 2008).

6.4 Propiedades térmicas

En algunas ocasiones, las cualidades físicas de los materiales son dependientes de la temperatura. Cuando se da un incremento en la temperatura, la movilidad de las moléculas aumenta, lo cual provoca cambios en las propiedades de los materiales como la conductividad térmica, propiedades ópticas o mecánicas, densidad, capacidad calorífica y propiedades eléctricas (Mano, 2003).

6.4.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés), es una técnica que permite precisar la cantidad de calor que puede absorber o liberar una sustancia cuando esta es calentada o enfriada a una velocidad constante, en un intervalo de temperaturas específico. La determinación de la estabilidad térmica de un material, así como la caracterización de sus transiciones es de vital importancia en materiales con potenciales aplicaciones en la industria.

6.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Es un método de análisis térmico, en el cual la masa de la muestra es monitoreada en relación de la temperatura o del tiempo, por otro lado, la temperatura de la muestra es aumentada normalmente de forma lineal y en una atmósfera controlada. Mediante esta técnica se observa la evolución del peso de una muestra y permite evaluar las ganancias o pérdidas de peso que sufre esa muestra cuando ocurren procesos como deshidratación, descomposición, absorción, etc. (Lasanta Carrasco, 2013).

6.5 Permeabilidad a gases y vapor de agua

Generalmente y dependiendo la aplicación, se desea que los materiales elaborados a base de polímeros biodegradables sean impermeables a determinados gases o vapores, esto mejoraría significativamente sus propiedades de barrera. Sin embargo, se sabe que los polímeros no son completamente impermeables, ya que permiten el intercambio de gases, vapores o radiaciones a través de ellos, de acuerdo con el tipo de material que se utiliza. A nivel molecular los materiales plásticos están formados por un “ovillo” de cadenas poliméricas (“ovillo molecular”). Estas cadenas de polímero, al estar en forma de ovillo, pueden presentar huecos por donde pueden pasar las moléculas para atravesar el material de envase. Estos huecos no son de grandes dimensiones y dejarán pasar más fácilmente a moléculas pequeñas (permeabilidad al oxígeno, permeabilidad al vapor de agua, etc.). Algunas moléculas de tamaño más grande, como las que se encuentran en aromas, tienden a difundir con más dificultad a través de la estructura polimérica. También existen otros factores como la temperatura, la humedad y el tipo de polímero, los cuales afectarán directamente el intercambio gaseoso (AIMPLAS, 2016).

Para determinar la permeabilidad al vapor de agua en películas elaboradas a base de biopolímeros generalmente se utiliza el método modificado de la ASTM, E-96-80 (ASTM, 1989) también conocido como el método de la “copa” o “celda de prueba” (Sifuentes Nieves, 2011).

III. Justificación.

Debido a su versatilidad, los plásticos sintéticos derivados del petróleo siguen siendo ampliamente utilizados como material de empaque, principalmente debido a sus propiedades mecánicas y de barrera. No obstante, su principal desventaja es que no son biodegradables, dando lugar a la contaminación ambiental. De acuerdo con evaluaciones de la ONU (2019), cada segundo se compran 17,000 botellas de plástico y al año, se utilizan 500,000 millones de bolsas, cada año se acumulan en los océanos 8 millones de toneladas de residuos plásticos, amenazando la vida marina. En México, actualmente no existe una Ley Federal o Nacional que prohíba el uso de las bolsas de plástico; sin embargo, actualmente un 52.13% de los estados del país prohíben el uso de este tipo de materiales.

Por consiguiente, se están buscando materiales biodegradables derivados de fuentes naturales que cumplan funciones similares a los plásticos sintéticos. El uso de biopolímeros como el almidón y el quitosano ofrecen diversas ventajas en la fabricación de materiales biodegradables, como, por ejemplo: no toxicidad, biodegradabilidad, compostabilidad, siendo, además, materias primas de fácil acceso. Se sabe que la mezcla de polímeros ayuda a obtener materiales con propiedades superiores, sin embargo, por su naturaleza, el almidón y el quitosano resultan ser incompatibles. Es por esto que en el presente proyecto se propone mejorar la miscibilidad entre ambos polímeros al aplicar un proceso de solubilización al quitosano, variando diferentes parámetros como el tiempo de solubilización (12 y 24 horas) y la cantidad de agua añadida (relación quitosano:agua 1:3 y 1:5), con la finalidad de obtener un material con propiedades mecánicas y de barrera mejoradas.

IV. Objetivos

4.1 Objetivo general

Elaborar y caracterizar un material termoplástico obtenido a partir de la mezcla de almidón de yuca y quitosano mediante mezclado por fundido.

4.2 Objetivos específicos

- Establecer las condiciones de solubilización del quitosano con el propósito de mejorar su interacción y homogenización en mezclas con almidón.
- Determinar los parámetros y condiciones para el procesamiento de los materiales durante el mezclado por fundido y termocompresión.
- Caracterizar y evaluar estructural, térmica, de permeabilidad y mecánicamente el material termoplástico obtenido mediante mezclado por fundido.
- Evaluar el efecto de la solubilización del quitosano y su proporción sobre las propiedades térmicas, mecánicas y de permeabilidad de las mezclas con almidón termoplástico.

V. Hipótesis

El tiempo de solubilización y la relación quitosano:agua promueven una mejora en la solubilidad del quitosano, lo que favorecerá la homogenización y compatibilidad en mezclas con almidón.

VI. Materiales y Métodos

6.1 Materiales

El almidón de yuca (CS) fue adquirido en Industrias Ragar S.A. de C.V.; el quitosano (CH) se obtuvo de Alfadelta S.A. de C.V. con un grado de desacetilación >90%. Por su parte, el glicerol ACS (99.8% de pureza) y el ácido acético glacial (99.5% de pureza) se obtuvieron de Fermont (México).

6.2 Métodos

6.2.1 Diseño experimental

Para el presente estudio se utilizó el diseño experimental mostrado en la Tabla 3, el cual se basó en estudios previos realizados en el equipo de investigación. Tanto el tiempo de solubilización, porcentaje de ácido acético y relación quitosano-agua acidificada son variables importantes que repercuten de manera significativa en la obtención de un material homogéneo. Las condiciones planteadas en el diseño experimental tienen la finalidad de mejorar la solubilización del quitosano y de esta forma se busca aumentar su afinidad con el almidón. Del mismo modo se elaboraron películas de almidón nativo y quitosano (TCS y TCH respectivamente) que se utilizaron como referencia.

Tabla 3 Diseño experimental para la elaboración de películas de almidón de yuca y quitosano

Tratamiento	Tiempo de solubilización de quitosano (horas)	Relación quitosano:agua acidificada	Relación almidón: quitosano (%)
CS95CH5-12-3	12	1:3	95:5
CS95CH5-12-5	12	1:5	95:5
CS90CH10-12-3	12	1:3	90:10
CS90CH10-12-5	12	1:5	90:10
CS95CH5-24-3	24	1:3	95:5
CS95CH5-24-5	24	1:5	95:5
CS90CH10-24-3	24	1:3	90:10
CS90CH10-24-5	24	1:5	90:10

6.2.2 Caracterización de materiales

El almidón nativo y el quitosano fueron caracterizados para determinar sus propiedades fisicoquímicas y térmicas de acuerdo a las siguientes técnicas:

6.2.2.1 Difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X del almidón nativo y quitosano se obtuvo con un equipo D8 Advance Eco (Bruker, Estados Unidos), las muestras fueron sometidas a un análisis bajo las condiciones de $5-80^\circ$ en 2θ con un voltaje de 40 Kv.

6.2.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se utilizó un equipo TGA 5500 (TA Instruments, Estados Unidos) con una rampa de calentamiento de 25 a 600 °C con velocidad de 10 °C/min en atmósfera inerte (N₂) y se introdujo inmediatamente oxígeno hasta los 800 °C para favorecer la oxidación del material.

6.3 Acondicionamiento previo de los materiales

Para realizar el acondicionamiento de los materiales, se siguió la metodología indicada en la Figura 10. Inicialmente se pesó la cantidad de almidón requerida, posteriormente se ajustó la humedad a 35% añadiendo agua en proporciones pequeñas y agitando la muestra para garantizar la homogeneidad y evitar la formación de grumos. Finalmente se añadió ácido acético glacial (AAG) concentrado respecto al peso del almidón (base seca) en una concentración del 3%, se agitó nuevamente la muestra y se almacenó bajo refrigeración hasta su procesamiento.

En el caso del quitosano, se pesó la cantidad requerida, posteriormente, y de acuerdo con el diseño experimental, se añadió una solución acidificada al 5% utilizando ácido acético glacial (AAG). Esta mezcla se homogenizó adecuadamente hasta no observar quitosano en polvo y se dejó reposar en refrigeración durante 12 o 24 h, respectivamente hasta su procesamiento.

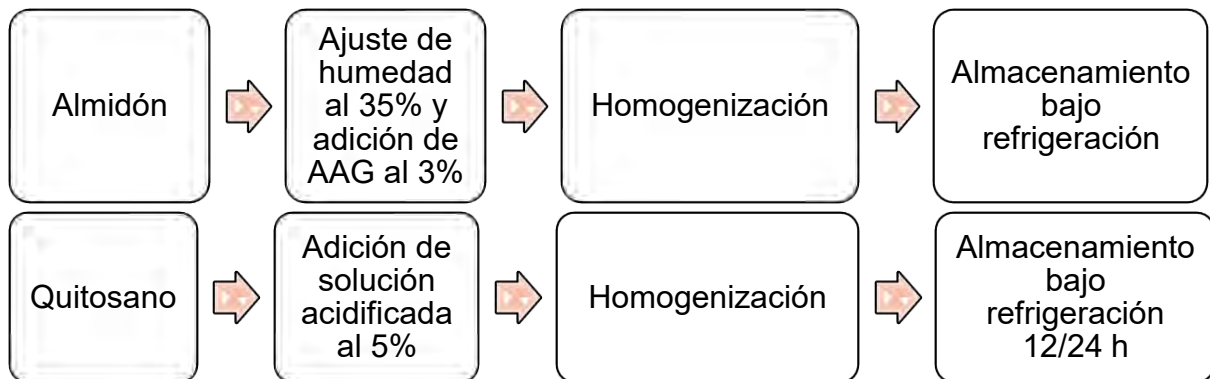


Figura 10. Metodología para el acondicionamiento de materiales

6.4 Procesado de los materiales mediante mezclado por fundido

Se siguió la metodología indicada en la Figura 11. Inicialmente se mezclaron ambos materiales previamente acondicionados y se realizó una homogenización utilizando una batidora Kitchen Aid durante 5 minutos a velocidad constante. El glicerol se añadió transcurrido 1 minuto de homogenización. La batidora se detuvo cada minuto y se realizó una agitación manual para garantizar la homogeneidad.

Posteriormente, las mezclas homogéneas se procesaron en un equipo Plasticorder Intelli-Torque (Brabender, Estados Unidos), bajo condiciones de 100 °C, 90 rpm, durante 15 min. El material obtenido se dejó enfriar y posteriormente se almacenó en bolsas de polietileno.

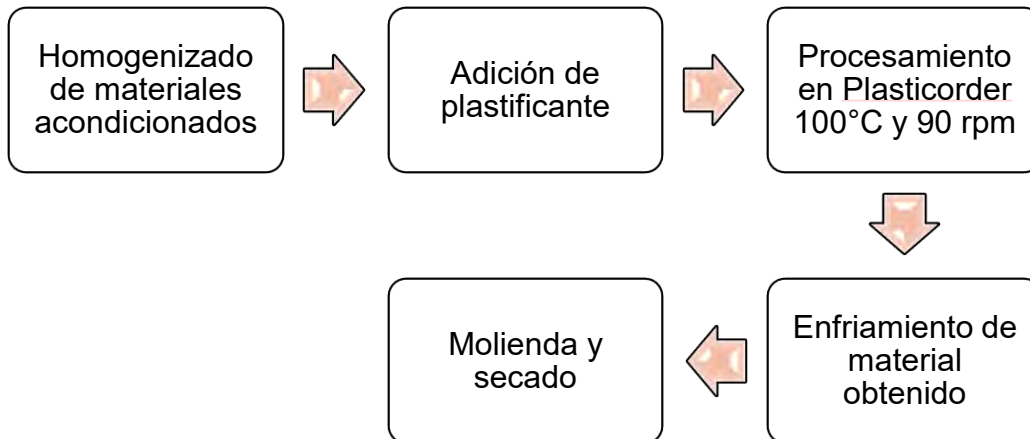


Figura 11. Metodología para el procesamiento de materiales mediante mezclado por fundido.

6.5 Molienda y secado

Con la finalidad de reducir el tamaño de partícula, el material obtenido se sometió a un proceso de molienda utilizando un equipo triturador de plásticos (Marca Nacional), posteriormente el material molido se secó en estufa de convección forzada Binder (Thermo Fisher Scientific, Estados Unidos) a 60 °C durante 7 h, finalmente el material se almacenó en bolsas de polietileno hasta su posterior uso.

6.6 Elaboración de películas por termocompresión

Las películas se elaboraron utilizando la técnica de termocompresión con un equipo Q230H-X4A (PHI, Estados Unidos). Se pesaron 70 g del material seco, se colocaron en moldes de aluminio y se procedió a realizar la termocompresión bajo las condiciones descritas en la Tabla 4, finalmente las películas obtenidas se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se almacenaron en bolsas de polietileno hasta su caracterización.

Tabla 4. Condiciones de termocompresión para la elaboración de las películas.

Tiempo (min.)	Presión (ton.)
3	0
2	5
2	10
3	15
Enfriamiento 15 min. – 15 ton.	

6.7 Caracterización de películas de almidón de yuca y quitosano

6.7.1 Difracción de rayos X

Los análisis se realizaron siguiendo la misma metodología detallada en el apartado de caracterización de materiales.

6.7.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La evaluación por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier se realizó en un equipo Nicolet IS50 (Thermo Fisher Scientific, Estados Unidos). Se obtuvieron muestras de 5x5 mm de las películas y se realizó el análisis en un intervalo de longitud de onda de 4000 a 500 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y un total de 64 barridos.

6.7.3 Calorimetría diferencial de barrido

El análisis se realizó utilizando un DSC Q2000 (TA Instruments, Estados Unidos) equipado con un sistema de refrigeración. Las muestras con una masa de 5-10 mg se sellaron herméticamente en bandejas y tapas de aluminio, posteriormente se aplicó a una rampa de calentamiento de 5 a 200 °C con velocidad de 5 °C/min. Se utilizó gas nitrógeno como purga en un flujo de 50 mL/min. Como blanco se utilizó una bandeja de aluminio vacía.

6.7.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis se realizaron siguiendo la misma metodología descrita en el apartado de caracterización de materiales.

6.7.5 Ángulo de contacto al agua

El análisis se realizó con un equipo Rame-Hart-Inc modelo 100-00. Se colocó una gota de un volumen correspondiente a 7 μL en la superficie de la película y se procedió a medir el ángulo de contacto. Se realizaron 10 mediciones para cada película.

6.7.6 Pruebas mecánicas

Las pruebas se llevaron a cabo mediante ensayos de tensión para la determinación del módulo de Young (Módulo de elasticidad), porcentaje total de elongación y tensión a la fractura. Las pruebas se realizaron siguiendo el método estándar ASTM-D638 en un equipo TA-XT (TA Plus, Lloyd Instruments). Las muestras fueron cortadas en forma de rectángulo como se detalla en la Figura 12, posteriormente fueron almacenadas por 5 días en un desecador con una solución saturada de NaBr que proporcionó una humedad relativa del 57%.

Para llevar a cabo el análisis, las muestras de la película se colocaron en las pinzas de sujeción, quedando un espacio entre ambas de 50 mm. Se utilizó una velocidad de desplazamiento de 1 mm/s y se realizaron un total de 10 repeticiones por muestra. De los datos generados por el equipo se obtuvieron los valores del módulo de elasticidad, porcentaje total de elongación y tensión a la fractura.

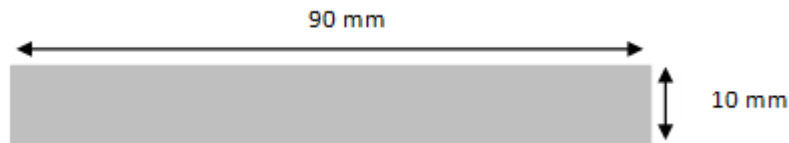


Figura 12. Forma y medidas de las muestras para análisis mecánico

6.7.7 Permeabilidad al vapor de agua (PVA)

La permeabilidad al vapor de agua (PVA) de las películas se determinó siguiendo el método estándar ASTM E96-00 (ASTM, 2001) comúnmente conocido como el método de la copa. Las muestras fueron cortadas en forma circular, con un diámetro de 40 mm y fueron almacenadas por 5 días en un desecador con una solución saturada de NaBr que proporcionó una humedad relativa del 57%. Para realizar el análisis, se llenó parcialmente con agua destilada un frasco, sobre su boca se colocó la muestra circular y el frasco fue sellado utilizando su tapadera, el área total de transferencia que se obtuvo fue de 0.00090 m^2 . Posteriormente el frasco conteniendo la película se introdujo en una cámara ambiental con control de temperatura, la cual se mantuvo a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ (Figura 13). Para mantener un gradiente de humedad relativa a través de la película, dentro de la cámara ambiental se colocó sílica gel (previamente desecada). La pérdida de peso se determinó gravimétricamente durante un lapso de 6 horas.

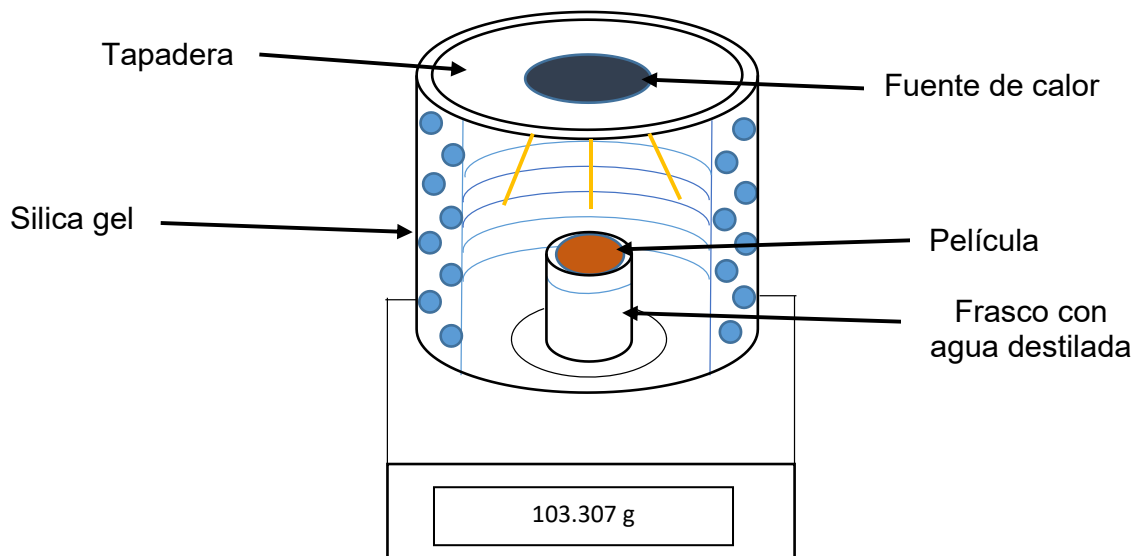


Figura 13. Esquema del sistema utilizado para la determinación de PVA

La permeabilidad al vapor de agua se calculó utilizando la siguiente ecuación.

$$PVA = \left[\frac{VTVA}{S(R1 - R2)} \right] d$$

Donde: **S**=Presión de vapor saturado del agua a la temperatura de prueba, **R1**, es la HR del desecador, **R2**, la HR de la celda de permeación y **d** es el espesor de la película (mm).

6.8 Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó mediante un análisis de varianza (ANOVA) multifactorial utilizando el software Design-Expert 12 y un 95% de confiabilidad. Las variables analizadas fueron el tiempo de solubilización del quitosano (12/24 horas), la relación quitosano/agua acidificada (1:3 y 1:5) y la proporción de quitosano en la mezcla con el almidón (5 o 10%). El análisis de comparación de medias se realizó mediante la prueba de Tukey con un nivel de significancia del 5%.

VII. Resultados y discusión

7.1 Difracción de rayos X

En el procesamiento térmico del almidón (por ejemplo, extrusión, mezclado por fundido, etc.), los gránulos se destruyen total o parcialmente a altas temperaturas bajo presión y esfuerzo cortante en presencia de plastificantes que generalmente suelen ser agua y glicerol (Castaño et al., 2017). En el presente trabajo se empleó la técnica de difracción de rayos X (DRX) para conocer los cambios en la cristalinidad del almidón, a través del patrón de difracción de rayos X durante el procesamiento mediante mezclado por fundido.

El patrón de difracción de rayos X de CS, TCS, CH y TCH se encuentra en la Figura 14. CS presentó picos definidos e intensos en $2\theta = 10.1^\circ, 11.4^\circ, 15^\circ, 17.2^\circ, 18.1^\circ, 23.2^\circ$ y 26.7° característicos de una estructura cristalina Tipo C (Lopez-Rubio et al., 2008). Una vez que el almidón pasó por el proceso de mezclado por fundido en presencia de agua y glicerol, se pudo observar en la Figura 14 que, la estructura cristalina de CS se redujo drásticamente para así poder obtener TCS. La pérdida en la estructura cristalina fue notoria por la desaparición de los picos en $2\theta = 10.1^\circ, 15^\circ, 11.4^\circ, 17.2^\circ, 18.1^\circ, 23.2^\circ$ y 26.7° para el caso de CS. Sin embargo, en TCS se pudo observar la aparición de nuevos picos en $2\theta = 13^\circ$ y 18.4° , los cuales se pueden atribuir a la cristalización de las cadenas de amilosa complejadas con plastificantes en estructuras tipo V, este fenómeno se conoce como cristalinidad inducida por el procesamiento (Area et al., 2019) y se da principalmente por que las fuertes interacciones entre los grupos OH de las cadenas de almidón son sustituidas por enlaces hidrógeno entre el almidón y el plastificante.

La cristalinidad desarrollada depende de la composición del almidón, el plastificante utilizado, las propiedades hidrófilas / hidrófobas del almidón termoplástico resultante y los parámetros de procesamiento. Es así que los cristales de complejos de inclusión intrahelicoidales de amilosa pueden desarrollarse como subtipos V-hidratados (V_h) o V-anhidros (V_a).

La principal diferencia entre estas dos fases cristalinas en V es la presencia de moléculas de agua dentro de la estructura (Kong & Ziegler, 2014). Particularmente, el complejo glicerol-amilosa generalmente cristaliza en una estructura de tipo V_h (Castillo et al., 2019).

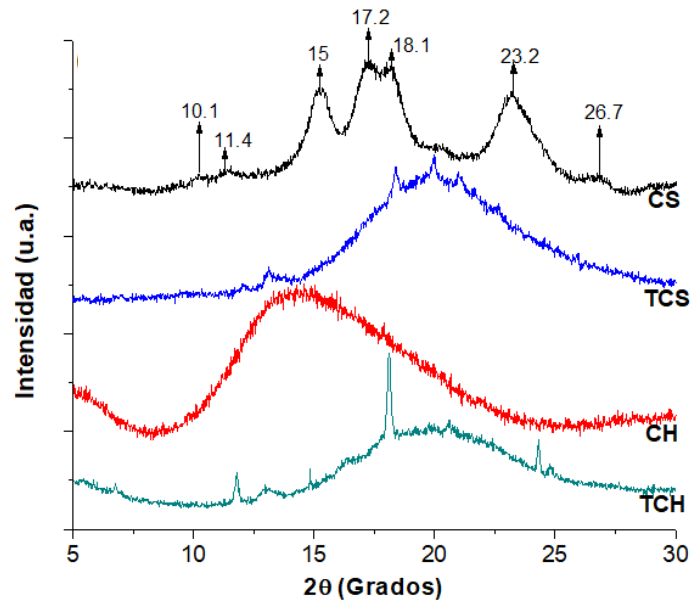


Figura 14. Patrón de difracción de rayos X de CS, TCS, CH y TCH

CH, presentó una estructura principalmente amorfa, lo cual podría deberse a las interacciones intramoleculares a través de enlaces de hidrógeno entre el grupo amino (NH_2) y los grupos hidroxilo presentes en la molécula de quitosano, los cuales reducen el movimiento de la cadena y limitan su cristalización (Sindhu et al., 2006). Sin embargo, TCH al igual que TCS presentó la aparición de nuevos picos posterior al procesamiento térmico. Se ha reportado que la adición de plastificante podría promover la cristalización del quitosano, en este caso el glicerol podría favorecer la movilidad de las cadenas y, por lo tanto, dar lugar a la formación de cristales (Ma et al., 2019a).

En la Figura 15 y 16 se muestran el patrón de DRX de las mezclas de TPS y CH a diferente concentración y tiempos de solubilidad (12 y 24 horas), ambos gráficos presentaron picos en $2\theta = 12^\circ$ y 13.14° correspondientes a cristales tipo V_h , resultados similares fueron reportados por Area et al., (2019;) y Mendes et al., (2016). El pico a $2\theta = 24.4^\circ$ corresponde a la formación de cristal Tipo B (Myllärinen et al., 2002), los cuales podrían formarse durante el almacenamiento. Este fenómeno se puede explicar debido a la alta absorción de agua del material, así como las condiciones de almacenamiento de alta humedad relativa (por ejemplo, $> 60\%$ HR) y temperatura (particularmente más alta que la temperatura de transición vítrea del material), estas condiciones pueden acelerar la formación de cristales de Tipo B debido a la alta movilidad de las cadenas moleculares de almidón. En su investigación (Rindlav-Westling et al., 1998) propone que el aumento en la humedad del aire durante la formación de la película conduce a un mayor tiempo de contacto con el agua, lo que resulta en una alta movilidad de las cadenas poliméricas de almidón, dando como resultado aumento en la cristalinidad del Tipo B.

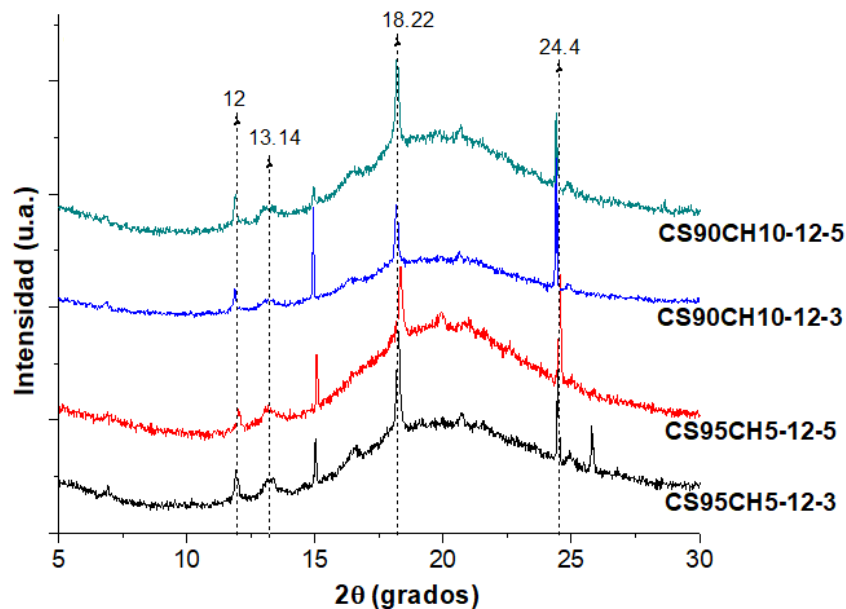


Figura 15. Patrón de difracción de rayos X de películas de CS y CH solubilizado por 12 h.

En la Figura 16, la intensidad del pico en $2\theta = 24.4^\circ$ es menor en las muestras CS90CH10-24-5 y CS95CH5-24-5 en comparación con las muestras de la Figura 15. Rindlav et. al. (1998), menciona que, el grado final de cristalinidad en una muestra depende de la capacidad de las cadenas para formar cristales, así como de la movilidad de las mismas durante el proceso de cristalización. La disminución en la intensidad del pico en $2\theta = 24.4^\circ$ de las muestras con quitosano solubilizado por un periodo de 24 horas sugieren que, podría existir una mayor interacción entre el almidón y el quitosano, en comparación con las muestras con quitosano solubilizado por un periodo de 12 horas. Cuando el CH con su grupo amino disponible NH_3^+ se une a la molécula de almidón a través del grupo OH, este, limita la movilidad de la cadena y por lo tanto disminuye su capacidad de cristalización. Resultados similares fueron reportados por Minh et. al. (2015), en donde la adición de quitosano en diferentes concentraciones (0.37, 0.73, 1.09 y 1.45%) a almidón de yuca para la elaboración de películas por medio de extrusión soplada, resultó en una disminución de la cristalinidad al aumentar la concentración de quitosano, en donde el autor resalta que, las interacciones intermoleculares entre los componentes limitan los movimientos de los segmentos de la cadena molecular de almidón y restringen el proceso de cristalización.

Por otro lado, la proporción de agua utilizada para llevar a cabo el proceso de solubilización del CH resultó ser un parámetro importante, ya que a valores más altos (relación 1:5) se observó una mejor interacción con CS, dando como resultado menor cristalinidad. Finalmente el pico a $2\theta = 18.22^\circ$ se relaciona con la formación de cristales Tipo E_h , dicha estructura consta de siete hélices simples de amilosa complejadas con moléculas plastificante (glicerol) (Area et al., 2019), el cual se observó en todas las muestras.

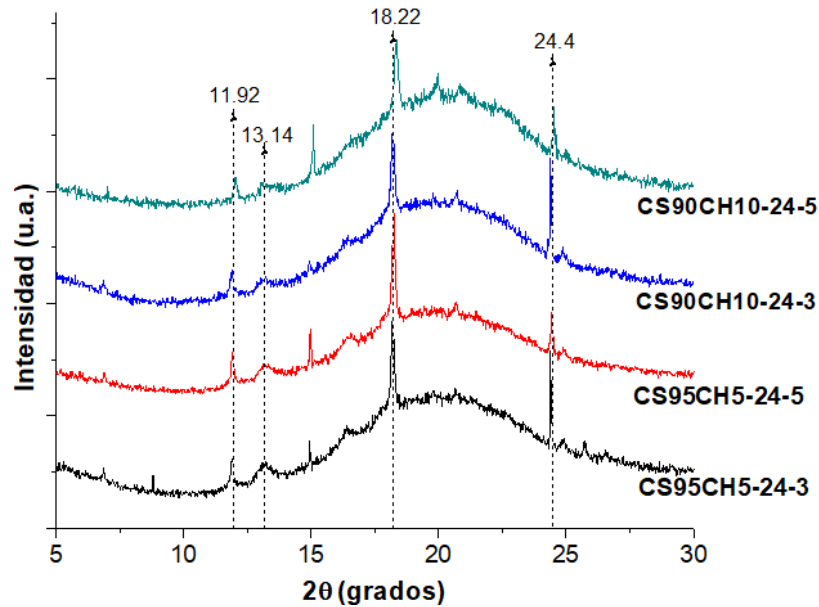


Figura 16. Patrón de difracción de rayos X de películas de CS y CH solubilizado por 24 h.

7.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de FTIR se utilizó para analizar los cambios producidos en los grupos funcionales de los componentes de la película plástica (almidón, glicerol y quitosano), derivados del procesamiento térmico y mecánico. Del mismo modo se analizaron las interacciones del ácido acético utilizado, tanto para gelatinizar el almidón como para llevar a cabo el proceso de solubilización del quitosano.

Los espectros de FTIR de TCS y TCH se presentan en la Figura 17. En el caso del TCS, se observaron bandas a 920, 1020 y 1140 cm^{-1} , las cuales se atribuyen a las vibraciones del modo esquelético de los anillos de glucosa o también denominada región de bandas típicas de sacárido (Kizil et al., 2002; Liu et al., 2013). La banda a 1650 cm^{-1} se atribuye al agua y a 3300 cm^{-1} a los grupos hidroxilo (O-H) (Mendes et al., 2016). En el caso del TCH se encontraron bandas traslapadas a 3300 cm^{-1} correspondientes a los grupos hidroxilo (O-H) y amino (N-H) presentes en su estructura. Del mismo modo se observó una banda a 1640 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C-O (amida I). La banda a 1560 cm^{-1} se atribuye a la amida II, lo que indica que el grupo amino está protonado $-\text{NH}_3^+$, esto se debe a las condiciones ácidas utilizadas para llevar a cabo el proceso de solubilización del quitosano, en

donde generalmente se utiliza una solución al 1% de ácido acético (Ma et al., 2019b).

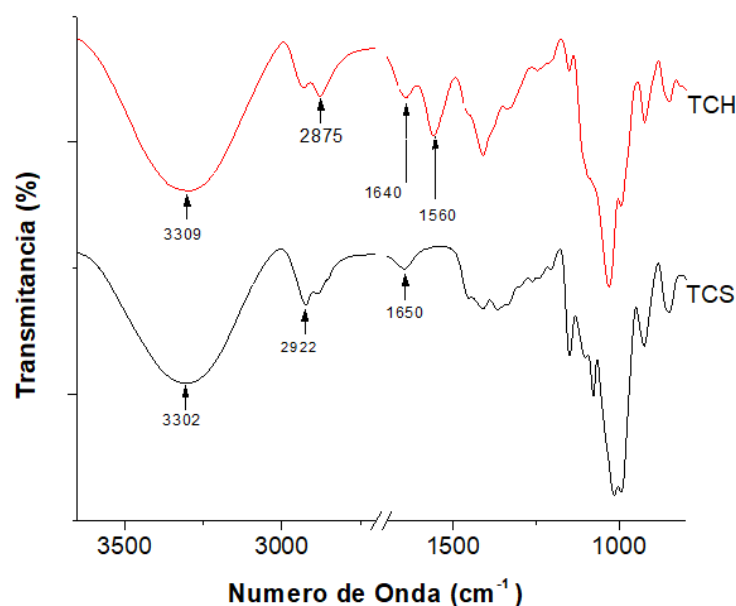


Figura 17. Espectros de FTIR de quitosano y almidón termoplástico (TCH y TCS).

La interacción que ocurre en un sistema específico puede reflejarse de manera única en los cambios de los números de onda de las bandas espectrales (Yin et al., 1999). En el caso de las diferentes mezclas (Figuras 18A y B), se encontró una elevada similitud con respecto al espectro característico del TCS lo cual puede ser explicado por el uso de concentraciones relativamente bajas de quitosano (5 y 10%). Sin embargo, se pudo observar la presencia y desplazamiento de algunas bandas relacionadas al grupo amino presente en el quitosano, las cuales cambiaron su posición de 1560 cm^{-1} a 1720 cm^{-1} . Este cambio sugiere que existe una interacción entre los grupos hidroxilo del almidón y los grupos amino del quitosano (Bourtoom & Chinnan, 2008). La interacción entre el almidón y el quitosano se puede explicar, teniendo como base el proceso de gelatinización del almidón, en el cual las fracciones de amilosa y amilopectina se liberan en el medio acuoso (una vez que el gránulo en presencia de agua y calor pierde su estructura), dejando disponibles los grupos OH presentes en la estructura de los anillos de glucosa.

Por su parte el grupo amino del quitosano (NH_2) al solubilizarse en medio ácido, acepta protones del medio (generalmente soluciones diluidas de ácido acético) lo

que genera un grupo amino protonado (NH_3^+). Por lo tanto, la posible interacción entre ambos polímeros se da a través de puentes de hidrógeno (Lopez et al., 2014).

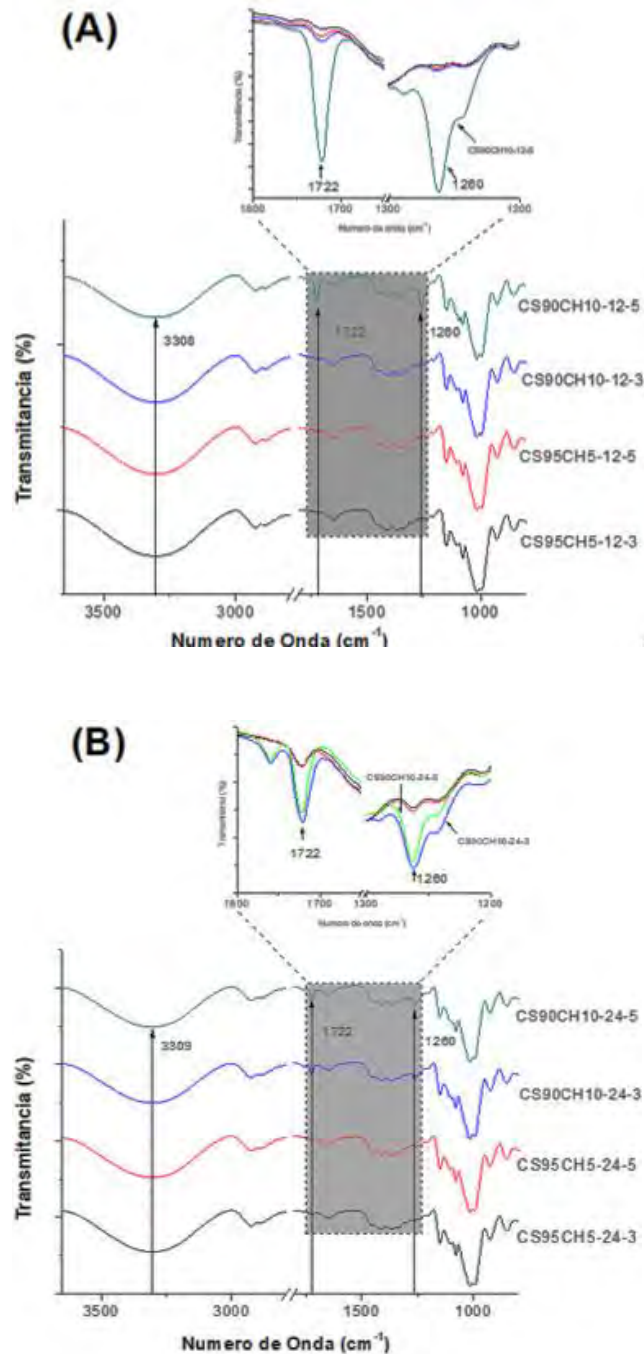


Figura 18. Espectros de FTIR de películas de almidón y quitosano solubilizado durante 12 horas (A) y 24 h (B).

El cambio de bandas de 1560 cm^{-1} a 1720 cm^{-1} fue más evidente en las muestras que presentaron una mayor proporción de quitosano (10%), debido a que se observó una mayor intensidad de la banda, lo cual puede sugerir que, a mayores concentraciones del mismo, se obtiene una mayor interacción con el almidón. Esto se debe que a concentraciones más elevadas de quitosano se tiene una mayor cantidad de grupos amino (NH_3^+) libres, los cuales pueden interactuar con los grupos (OH^-) del almidón. Del mismo modo, en los tratamientos 4 y 8 con un contenido del 10% en quitosano y una relación quitosano/agua acidificada de 1:5 mostraron una mayor intensidad en la banda a 1720 cm^{-1} , indicando que dichas condiciones de pretratamiento del quitosano podrían ser más adecuadas para lograr una óptima integración e interacción entre ambos polímeros.

Por otro lado, los autores Bello-Pérez et al., (2010); Mina et al., (2011); Teodoro et al., (2015) atribuyen la presencia de la banda a 1260 cm^{-1} a la formación del grupo acetato, que se obtiene como resultado del proceso de acetilación del almidón. En este caso, la adición de ácido acético al almidón, previo al proceso de gelatinización aunado a la adición de más ácido proveniente del quitosano y los esfuerzos de cizalla presentes en la técnica de mezclado por fundido, ayudaron a promover dicha reacción. Además, se puede observar que los tratamientos con una mayor concentración de quitosano (más ácido acético), presentan una banda más pronunciada.

Mediante FTIR fue posible detectar cambios en la intensidad de las bandas a 1720 y 1260 cm^{-1} y el desplazamiento de la banda de 1560 a 1720 cm^{-1} . Estos cambios sugieren la interacción entre el almidón acetilado y el quitosano solubilizado, favoreciéndose en los tratamientos a 24 h y en una relación 1:5 (quitosano: agua) donde la intensidad de las bandas fue más notoria.

7.3 Propiedades térmicas

7.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) es útil para determinar el comportamiento térmico de los materiales analizados, del cual se puede obtener información importante como es, la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de fusión (T_f) y la entalpía de fusión de los materiales (ΔH_f). Los termogramas de las películas elaboradas a base de CS y CH se muestran en la Figura 19.

De acuerdo a Ma et al. (2019), la T_g es un parámetro importante de los polímeros, en el cual sus propiedades físicas sufrirán cambios significativos. Este autor en su investigación reportó una T_g del quitosano puro a una temperatura aproximada de 60 °C, en películas elaboradas por medio de casting, utilizando una concentración del 2%. Cuando se agregaron los polioles, la T_g disminuyó de 60 °C para el quitosano puro a -27, -15 y 50 °C para las muestras plastificadas con glicerol, xilitol y maltitol, respectivamente, por lo que se reportó que, la eficiencia del plastificante de polirol disminuye con el peso molecular del mismo.

Cuando se mezclan polímeros de diferente naturaleza, como el almidón y el quitosano, los valores de T_g tienden a variar, debido principalmente a las interacciones que se dan entre ambos materiales. Como se puede observar en la Figura 19, no fue posible detectar la T_g de TCS, ni de las películas elaboradas a base de la mezcla de CS y CH en el rango de temperatura analizado ni bajo las condiciones establecidas en el equipo.

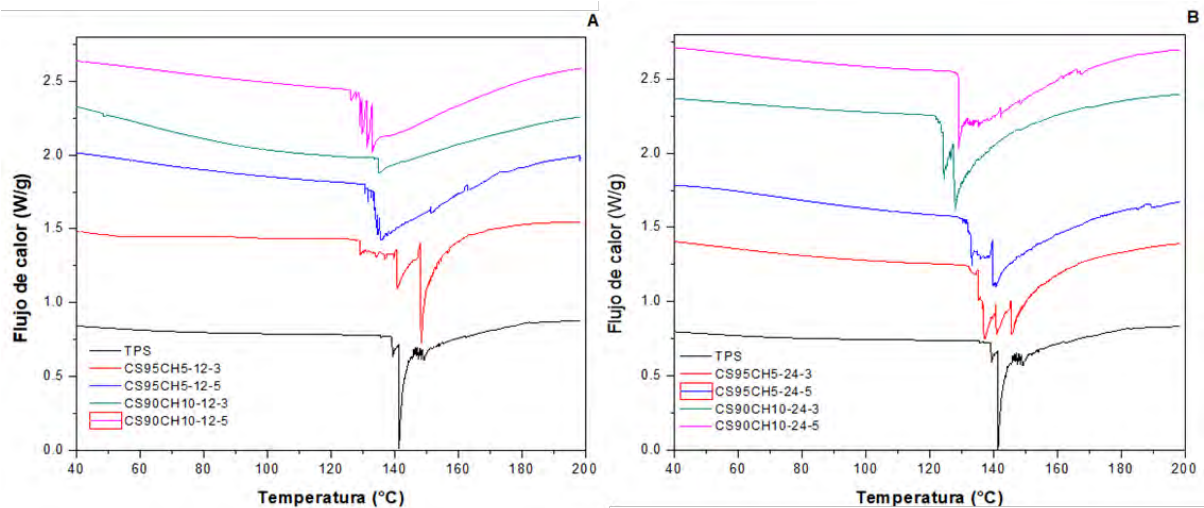


Figura 19 Termograma de DSC de TCS y de la mezcla de CS y CH solubilizado 12 h (A) y 24 h (B).

En su investigación, Valencia-Sullca et al. (2018), elaboraron películas a partir de la mezcla de CS y CH en diferentes proporciones (90:10, 80:20 y 70:30), utilizando una mezcla de glicerol y polietilenglicol en una proporción 75:25. Estos materiales fueron procesados mediante mezclado por fundido (160 °C, 10 rpm, 30 min) y termocompresión (160 °C, 2 min, 5 MPa). Para el análisis por DSC se utilizaron diferentes rampas de calentamiento (0 - 160 °C, 50 °C/min, enfriamiento a 0 °C y finalmente 0–200 °C, 10 °C/min). Estos autores reportaron la ausencia de la T_g en el rango analizado. Resultados similares fueron reportados por Aichayawanich et al. (2011), en donde la T_g del almidón de yuca no se pudo detectar en las muestras con un contenido de humedad superior al 40%. Otros autores como Arvanitoyannis et al. (1997) atribuyen la ausencia de la T_g debido a la complejidad del sistema analizado (más de un componente en la película), el mismo autor también relaciona la ausencia de la T_g debido a un elevado sinergismo entre sus componentes.

Los resultados obtenidos sugieren, que las películas de la mezcla de CS y CH contaban con una humedad relativa igual o superior al 40%. O bien el sinergismo entre ambos polímeros y el plastificante fue elevado, dando lugar a un sistema homogéneo, en donde no fue posible realizar la identificación de la T_g bajo las condiciones de análisis empleadas.

La T_f , brinda datos sobre el cambio de estado de un material: de sólido cristalino a líquido. Este cambio implica que los componentes pasan de una estructura con cierto grado de orden, a desordenarse en un estado líquido, en consecuencia, aumenta la movilidad de las moléculas (Martínez et al., 1999). La T_f de TCS y las películas elaboradas a base de CS y CH se presentan en la Tabla 5. La T_f de TCS se encuentra alrededor de los 141.7 °C aproximadamente con una $\Delta H_f = 135.9$ J/g. Se observó que la T_f de las películas de CS y CH disminuyó a medida que aumentó la concentración de CH, del mismo modo los valores de ΔH_f presentaron una disminución al adicionar CH, lo cual se atribuyó a la interacción molecular que se da entre ambos materiales. Valencia et. al. (2018) menciona que, en una mezcla compatible, la T_f de un componente se reduce debido al aumento de defectos (enlaces) en la estructura de un material. Por otro lado, Mbougoung et al. (2012) menciona que la temperatura de fusión (T_f) de almidones acetilados disminuye significativamente en comparación con almidones nativos, esta disminución en la T_f es inversamente proporcional al grado de sustitución alcanzado. En este estudio, el descenso en la T_f y la ΔH_f se atribuyó principalmente a la introducción de nuevos grupos funcionales dentro de la molécula de almidón, como el grupo amino proveniente del quitosano, el cual ocasiona un cambio estructural que reduce el movimiento molecular y su reorganización, como resultado, se obtiene una baja en la cristalinidad y en los parámetros antes mencionados. Medina Jaramillo et al. (2016) analizó el efecto que tuvo la adición de yerba mate a películas elaboradas a base de almidón de yuca. Los resultados obtenidos muestran un descenso en la T_f conforme se aumenta la concentración de yerba mate, lo cual puede ser explicado por lo mencionado anteriormente.

Tabla 5. Temperatura y entalpía de fusión de TCS y de las películas elaboradas a partir de CS y CH.

Muestra	T _{f1} (°C)	T _{f2} (°C)	T _{f3} (°C)	ΔH _f (J/g)
TCS	141.7			135.9
CS95CH5-12-3	140.7	148.4		123.2
CS95CH5-12-5	135.5			75.6
CS90CH10-12-3	135.1			43.4
CS90CH10-12-5	129.8	131.3	133.1	79
CS95CH5-24-3	137.4	141.0	145.6	90.8
CS95CH5-24-5	133	140.7		88.3
CS90CH10-24-3	124.5	128.1		112.4
CS90CH10-24-5	129.0			94.3

Como se puede observar en la Tabla 5, las muestras con mayor proporción de quitosano, CS90CH10-24-3 y CS90CH10-24-5, presentaron las T_f más bajas, soportado por lo explicado anteriormente sobre la disminución en las interacciones intra cadena del almidón debido a la presencia del quitosano y más específicamente por la interacción entre los polímeros. Esto puede indicar que el pretratamiento del quitosano con un periodo de solubilización de 24 h, da como resultado una mayor y mejor interacción entre ambos polímeros. Resultados similares fueron reportados mediante la utilización de FTIR. Finalmente, algunas muestras como CS95CH5-12-3, CS90CH10-12-5, CS95CH5-24-3, y CS90CH10-24-3 presentan más de un evento térmico relacionado a la fusión, este comportamiento sugiere que durante la fase de calentamiento el material sufre una reorganización de las estructuras cristalinas y conforme se avanza en la rampa de calentamiento estas estructuras se pierden favorecido por la solubilización alcanzada en el quitosano y la interacción con el almidón y el glicerol.

7.3.2 Análisis Termogravimétrico

La estabilidad térmica de TPS y de las mezclas con CH se evaluó mediante el análisis termogravimétrico. Las curvas de la pérdida de peso (TGA) y la derivada de la pérdida de peso (DTG) de TCS y de las películas elaboradas a partir de la mezcla de CS y CH se muestran en la Figura 20.

Las películas presentaron tres eventos principales de degradación. El primer evento se relaciona con la evaporación o pérdida de humedad y los compuestos más volátiles (glicerol) (Fonseca-Florido et al., 2019) y se presentó en un rango de temperaturas de 205-241 °C, con un porcentaje de pérdida de peso de entre 13.4-15.2% (Tabla 6). El segundo evento ocurrió en un rango de temperatura de 289-342 °C y se relaciona con la descomposición de los polímeros, en el caso del almidón, este fenómeno involucró procesos de deshidratación molecular para la formación de levoglucosano (Area et al., 2019). Por otro lado, la descomposición del CH se relacionó con la pérdida de las unidades acetiladas y desacetiladas (Ma et al., 2019b). En comparación a otros autores, Pelissari et al., (2009) elaboraron películas a partir de la mezcla de CS y CH mediante extrusión, reportando temperaturas de descomposición de los polímeros de 250-350 °C, siendo similares a las que se obtuvieron en el presente estudio.

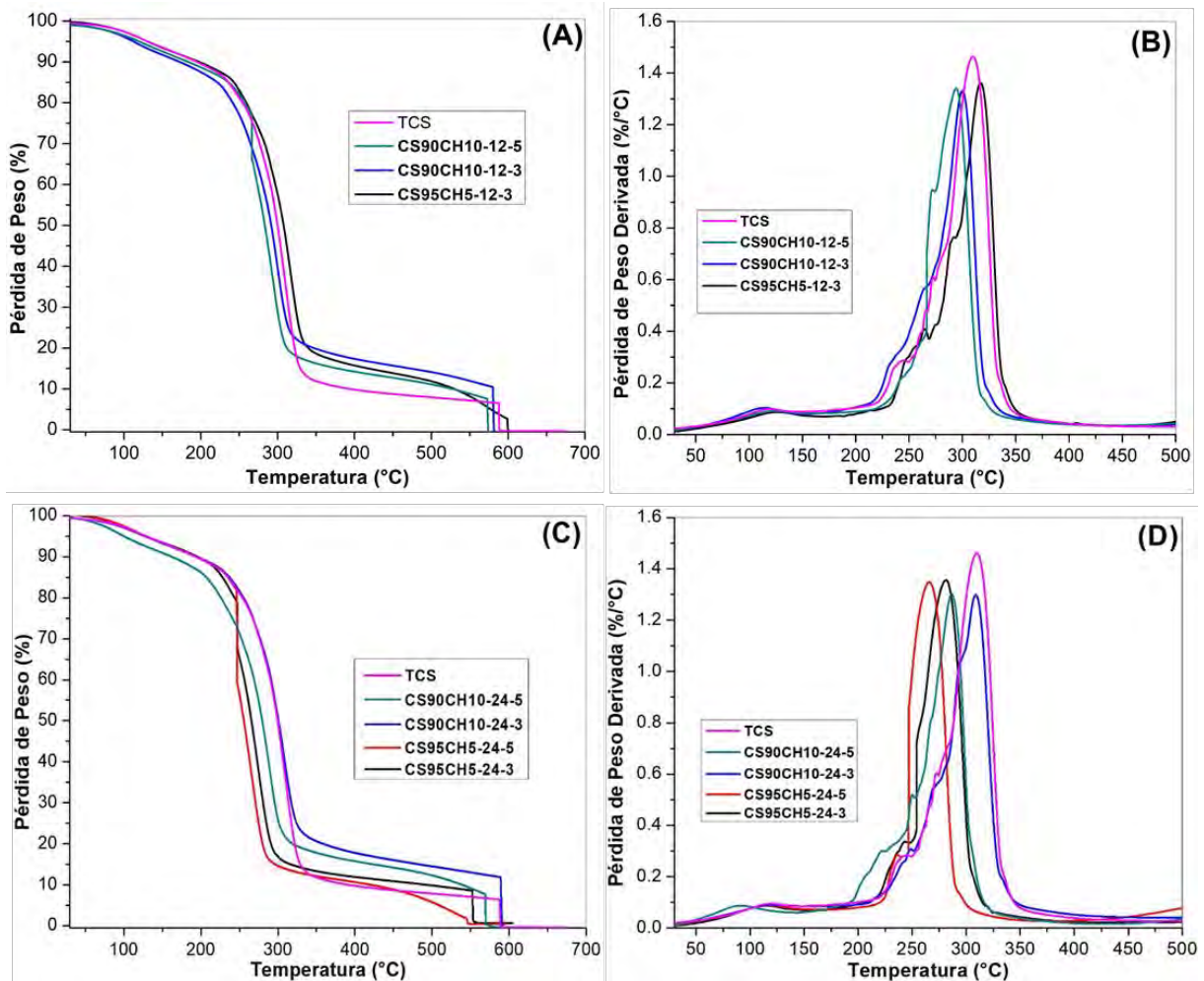


Figura 20. Termograma de TGA y DTG de TPS y las mezclas de CS y CH solubilizado 12 h (A y B) y 24 h (C y D).

Se pudo observar que la incorporación de CH, condujo a la reducción de peso en las películas durante la segunda etapa de pérdida de peso. Minh & Yoksan, (2015) elaboraron películas mediante extrusión simple y extrusión de película soplada utilizando CS y CH en concentraciones de 0.37, 0.73, 1.09 y 1.45%. Los autores reportaron una disminución en la pérdida de peso en la segunda etapa de calentamiento, con valores de entre el 10.6-15.9% al incorporar CH y al aumentar su concentración dentro de la formulación. Este comportamiento fue similar a los resultados encontrados (Tabla 6), en donde a 339 °C, TCS tuvo una pérdida de peso del 72.8% mientras que por ejemplo CS95CH5-12-3 presentó una pérdida del 66% a 342 °C.

En el caso de muestras con mayor contenido de quitosano como CS90CH10-12-3, CS90CH10-24-3, presentaron una pérdida de peso del 62.2 y 63.1%, respectivamente, a un valor de temperatura de 324 y 333.8 °C, estos resultados fueron similares a los obtenidos por los autores antes mencionados.

Tabla 6. Temperatura de degradación y porcentaje de pérdida de peso de TPS y de películas elaboradas a base de CS y CH

Muestra	Primera Pérdida		Segunda Pérdida		Tercera Pérdida		Residual	
	T (°C)	%	T (°C)	%	T (°C)	%	T(°C)	%
TCS	233	14.3	339	72.8	477.4	6.4	587	6.5
CS95CH5-12-3	241.2	14.5	342.2	66	484	16.9	598	2.6
CS90CH10-12-3	224.4	15.2	324.6	62.2	485.3	11.7	572	11
CS90CH10-12-5	235.5	14.4	319.6	66.7	475.4	11	552	7.9
CS95CH5-24-3	203.5	14.4	302.7	69.3	454.2	7.8	546	8.5
CS95CH5-24-5	228.2	13.4	289.1	70.7	433.9	14.4	588	1.5
CS90CH10-24-3	235.2	14.5	333.8	63.1	461.8	10.7	568	11.7
CS90CH10-24-5	205.2	14.7	314.6	64.7	468.4	13	597	7.6

Las muestras mencionadas anteriormente y cuyas pérdidas de peso fueron menores, utilizaron CH solubilizado empleando una proporción CH/agua acidificada 1:3, lo cual puede indicar que bajo estas condiciones de pretratamiento no se eliminaron las propiedades inherentes del CH, dando como resultado películas menos higroscópicas y más termoestables. Además, la concentración de CH al 10% observado en las muestras con menor pérdida de peso, proporcionó una mayor cantidad de grupos amino (NH_3^+) libres para interactuar con los grupos (OH) del almidón, generando así una mayor estabilidad térmica en las películas (Hasan et al., 2020).

El tercer evento se relacionó con la degradación de CS y CH a una temperatura de 433-485°C, en donde la pérdida de peso de TCS fue menor en comparación con las películas elaboradas con CS y CH, indicando así que estas películas contenían una mayor cantidad de compuestos inorgánicos debido a la presencia de CH, dichos residuos presentaron mayor estabilidad térmica, lo cual implicó que su degradación se llevara a cabo a temperaturas más altas, el mismo comportamiento fue observado en la pérdida residual debido al fenómeno de oxidación térmica del carbón remanente provocada por el cambio de atmósfera de nitrógeno a oxígeno, este evento ocurrió en un rango de temperatura de 546-598 °C, en donde las mezclas presentaron mayores valores residuales que TCS, reflejando una mayor estabilidad térmica. Estos resultados sugieren que se podría aumentar la estabilidad térmica de TCS cuando es mezclado con CH (Minh & Yoksan, 2015; Valencia-Sullca et al., 2018). A diferencia de los resultados presentados en este estudio, Valencia-Sullca et al., (2018), reportaron que la adición de quitosano en películas de almidón no afectó la estabilidad térmica de las mismas. Estas variaciones en los resultados se pudieron relacionar con el pretratamiento al cual fue sometido el CH, en donde estos autores no realizaron un proceso de solubilización previo al procesamiento, lo cual resultó en una nula miscibilidad entre los polímeros, esto se pudo comprobar mediante SEM, en donde se observaron partículas de quitosano en la superficie de las películas, indicando así la incompatibilidad entre ambos polímeros, resultando en afectaciones a las propiedades térmicas.

Mediante el análisis termogravimétrico (TGA) se pudo inferir que los tratamientos bajo condiciones de, proporción CH/agua 1:3 y una mayor concentración de CH (10%), mejora la estabilidad térmica del almidón, lo cual podría llegar hacer interesante para ampliar su rango de aplicación.

7.4 Propiedades Mecánicas

La determinación de la tensión a la fractura y el módulo de Young proporcionó información sobre las propiedades mecánicas de las películas de CS y CH. A continuación, se describen las propiedades analizadas:

7.4.1 Tensión a la fractura

En la Figura 21, se presenta el gráfico de superficie respuesta para las propiedades de tensión a la fractura de las películas de CS y CH. Se observó que en tiempos de solubilización de CH de 24 h se tienen valores más altos en la fuerza a la tensión, con un incremento del 11.2% en comparación con las muestras con menor tiempo de solubilización.

Los valores obtenidos en el presente estudio variaron entre 1-2 MPa para TCS, 2.8-3.3 MPa para muestras con CH solubilizado 12 h y 3.3-3.8 MPa para muestras con CH solubilizado 24 h, estos resultados sugieren que, a mayor tiempo de solubilización del CH, se obtiene mayor cantidad de grupos amino libres, los cuales pueden interactuar directamente con los grupos OH del almidón, que ofrecen disponibilidad posteriormente al procesamiento térmico (gelatinización). La mejora de los parámetros de tensión causada por la adición de CH en películas de almidón ha sido reportada en la literatura utilizando diferentes técnicas de procesamiento, como casting (Bonilla et al., 2013; Chillo et al., 2008), o extrusión (Bourtoom & Chinnan, 2008; Lopez et al., 2014; F. M. Pelissari et al., 2012). Este efecto se atribuye a las interacciones intermoleculares a través de puentes de hidrógeno entre los grupos OH del almidón con los grupos NH_3^+ del quitosano (Lopez et al., 2014). En la Figura 21 se puede observar que la concentración de CH solubilizado 24 horas no provoca cambios significativos en las propiedades de tensión, lo cual indica que el utilizar una concentración más alta del mismo no produce mejoras en dicha propiedad. Sin embargo, se observó un comportamiento contrario en la variable CH/agua, la cual aumenta los valores en propiedades de tensión al aumentar la

proporción de agua (relación 1:5). Algunos autores como Bourtoom & Chinnan, (2008) y Shen et al., (2010) reportaron valores de tensión a la fractura de 27.5-38.1 y 32-44 MPa para películas de almidón de maíz y camote, respectivamente, ambas elaboradas por casting, sin embargo, en el presente estudio los valores obtenidos variaron entre 2.8 y 3.8 MPa. La disminución en los valores de tensión obtenidos en este estudio en comparación con datos obtenidos de la literatura, se relacionan con el proceso de modificación del almidón (mezclado por fundido y termocompresión).

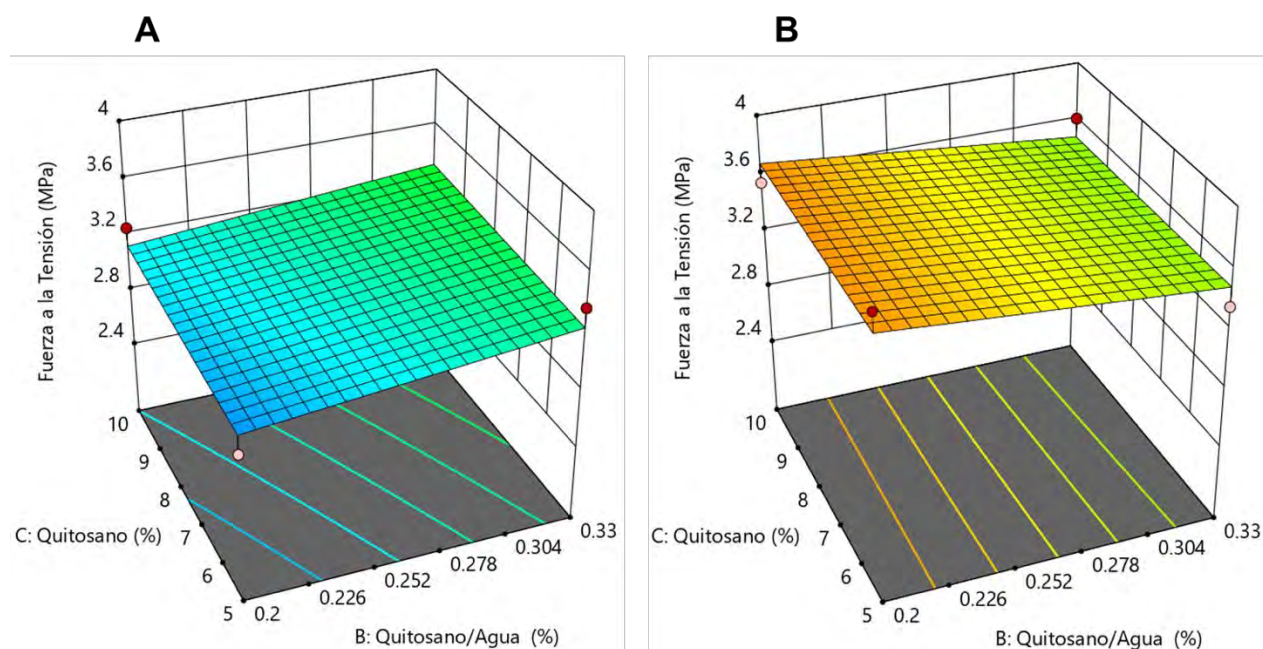


Figura 21. Gráfico de superficie respuesta para la fuerza a la tensión de películas elaboradas con CS y CH solubilizado 12 (A) y 24 h (B).

Galdeano et al., (2009) estudiaron el efecto del procesamiento sobre las propiedades mecánicas de películas elaboradas con almidón de avena. Las películas elaboradas por casting, presentaron valores de tensión a la fractura de 15 MPa, mientras que las producidas mediante extrusión mostraron valores de 2 MPa, ambas películas utilizaron glicerol como plastificante. Por lo tanto, los autores propusieron que, durante el procesamiento térmico del almidón mediante extrusión, ocurrió un proceso de degradación en las cadenas de almidón debido a la

exposición a altas temperaturas, aunado a la presencia de esfuerzos de cizalla, lo que dio como resultado la disminución en las propiedades mecánicas. Los resultados obtenidos en el presente estudio relacionados a las propiedades de tensión, son acordes a los reportados por Pelissari et al., (2012), quienes elaboraron películas a partir de almidón de yuca y quitosano mediante extrusión soplada, estos autores reportaron valores de tensión a la fractura de entre 0.85 y 2.71 MPa.

7.4.2 Módulo de Young

El módulo de Young (YM) es una medida de la rigidez de un material sólido en el modelo de elasticidad lineal. El módulo de Young describe las propiedades elásticas de un material, cuanto mayor es el valor (mayor rigidez) menor deformación se crea en el material bajo tensión o compresión (Chylin et al., 2019).

En la Figura 22 se muestra el gráfico de superficie respuesta para YM en películas elaboradas a partir de CS y CH. Como se puede observar en la Figura 20A, los valores más bajos para YM se obtuvieron con una concentración de CH del 10%, una proporción CH/agua 1:5 y bajo un tiempo de solubilización de 12 h, indicando que en estas condiciones se obtuvieron las películas más flexibles. Este comportamiento ha sido mencionado previamente por algunos autores como Chylin et al., (2019) y Pelissari et al., (2012) quienes reportaron una disminución en YM al adicionar CH a películas elaboradas a partir de nano fibras de celulosa de zanahoria y almidón de yuca, respectivamente. Los resultados obtenidos por estos autores sugieren que CH tuvo un comportamiento similar al plastificante, haciendo que la matriz de las películas fuera menos densa, facilitando el movimiento de las cadenas de polímero y mejorando la flexibilidad.

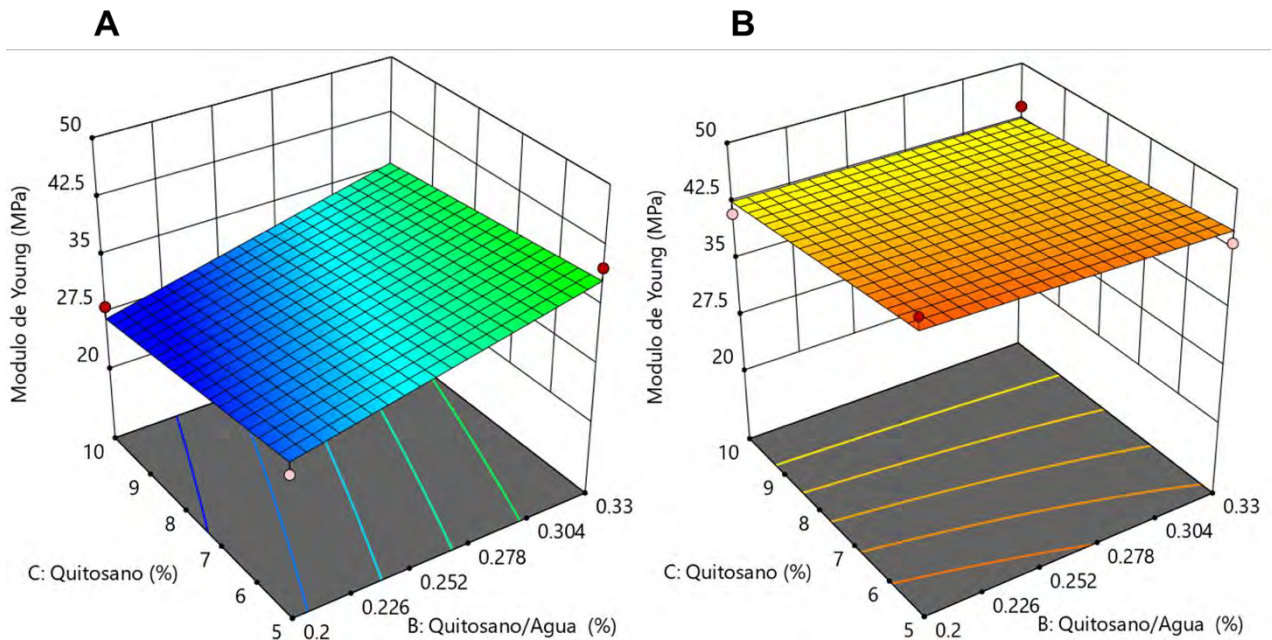


Figura 22. Gráfico de superficie respuesta para el módulo de Young de películas elaboradas con CS y CH solubilizado 12 (A) y 24 h (B).

En la Figura 22A se puede observar que a mayor concentración de CH se presentaron los valores más bajos de YM. Al variar la proporción de agua dentro de la formulación se produjeron diferencias, siendo la proporción 1:5 la que produjo los valores más bajos de YM, indicando mayor interacción entre los polímeros. Por otro lado, los valores más altos para YM se obtuvieron con CH solubilizado por un periodo de 24 h (Figura 22B), en donde se pudo observar que la proporción de CH y la relación CH/agua no mostraron efecto significativo en las propiedades de tensión. Estos aumentos en los valores de YM se pudieron relacionar al proceso prolongado de solubilización al cual fue sometido el CH, en el cual el polímero perdió su naturaleza hidrofóbica y por ende las cualidades de actuar como agente reforzante dentro de la película.

7.5 Permeabilidad al Vapor de Agua (PVA)

La permeabilidad al vapor de agua (PVA) es una constante de proporcionalidad que es independiente del gradiente de presión de vapor de agua aplicado a través de las películas (Bourtoom & Chinnan, 2008). Sin embargo, los materiales hidrofílicos, como las películas de proteínas o polímeros como el almidón, se desvían de este comportamiento ideal debido a las interacciones de las moléculas de agua con los grupos polares presentes en la estructura (Hagenmaier & Shaw, 1990).

En la Figura 23 se presenta el gráfico de superficie de respuesta de las películas elaboradas con CS y CH solubilizado durante 12 h. En este caso se pudo observar valores más bajos de PVA ($0.0000348 \times 10^{-10}(\text{g}/\text{dia}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$) a una concentración de CH del 10% y una relación CH/agua 1:3. Un comportamiento similar fue observado por Xu et al., (2005) en la elaboración de películas de almidón de maíz (concentraciones de 1, 2, 3 y 4%) y quitosano (solución al 2%) mediante casting, en donde los autores atribuyeron el descenso en la PVA a las interacciones que ocurren entre ambos polímeros mediante puentes de H, los cuales reducen el número de grupos polares disponibles en las películas (NH_3^+) y (OH). Autores como (Lopez et al., 2014) utilizaron técnicas de mezclado por fundido y termocompresión para la elaboración de películas a base de almidón de maíz, reportando una disminución en los valores de PVA de $1.33 \times 10^9(\text{g}/\text{s}\cdot\text{m}\cdot\text{Pa})$ a $0.87 \times 10^9(\text{g}/\text{s}\cdot\text{m}\cdot\text{Pa})$ al incorporar CH y al aumentar su concentración.

En la Figura 23 se observó una tendencia constante en el porcentaje de quitosano utilizado para la elaboración de la película, por lo que la PVA no resultó afectada por esta variable. El mismo comportamiento se observó con respecto a la proporción CH/agua, en donde esta variable tampoco tuvo efecto significativo sobre la PVA, destacando que de manera individual ninguna tuvo la capacidad de lograr una disminución en los valores de PVA. Sin embargo, los resultados obtenidos mediante la interacción entre ambas variables, mostraron que la utilización de una concentración de CH del 10% y una relación CH/agua 1:3, lograron disminuir los valores de PVA hasta un 33.2% con respecto al valor más alto.

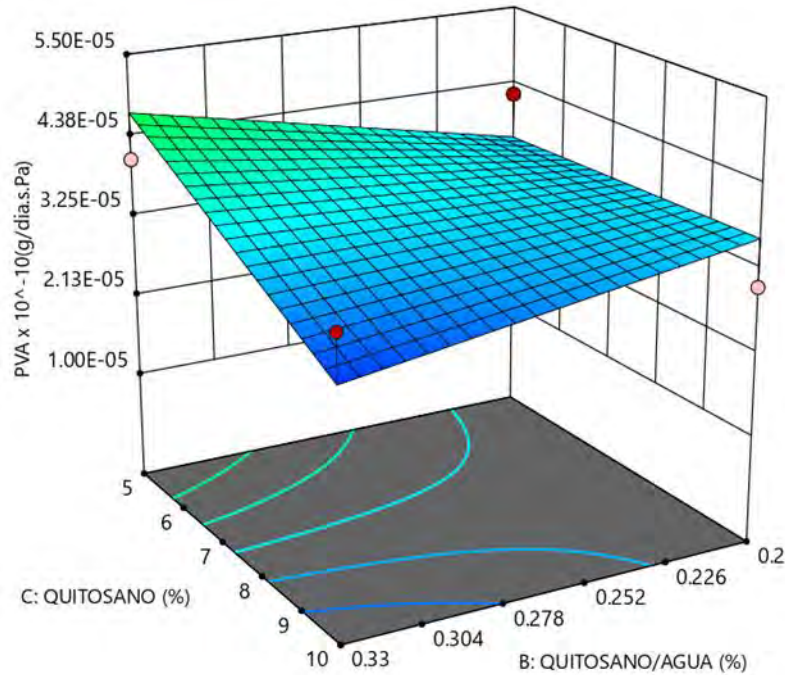


Figura 23. Gráfico de superficie respuesta para la permeabilidad al vapor de agua en películas elaboradas con CS y CH solubilizado 12 h.

En las películas con CH solubilizado durante 24 h (Figura 24), se pudo observar un incremento en los valores de PVA, al utilizar concentraciones más elevadas de CH, por otro lado, la variable CH/agua mostró una tendencia lineal, lo cual indica que esta variable no afectó la PVA de manera directa. El aumento en la PVA se pudo observar en las muestras con 10% de CH y una relación CH/agua 1:5 en la interacción entre ambas variables, los datos obtenidos fueron mayores a los reportados en películas elaboradas con CH solubilizado 12 h.

Bourtoom & Chinnan, (2008) relacionan el aumento de la PVA con el aumento de la concentración de CH, en su investigación, los autores pudieron observar este comportamiento al utilizar concentraciones más elevadas de este polímero (relación almidón-quitosano 0.5:1). Este aumento se pudo atribuir a la presencia de una mayor cantidad de grupos amino (grupo polares) debido a un tiempo de solubilización más prolongado, lo cual les otorga a las películas un carácter más hidrofílico. Por otro lado, se sabe que la presencia del plastificante aumenta el volumen libre del material y la movilidad macromolecular del polímero y, por

consiguiente, las redes poliméricas se vuelven menos densas debido a la disminución de las fuerzas intermoleculares (Wang et al., 2014), lo cual hace que las moléculas de agua penetren más fácilmente a través de la película (Zhang & Han, 2008).

Finalmente, los valores más bajos de PVA en muestras con CH solubilizado 24 h se encontraron bajo condiciones de 5% de CH y una proporción CH/agua de 1:5 en la interacción entre ambas variables, sin embargo, las muestras que utilizaron CH solubilizado 12 h presentaron los valores más bajos de PVA.

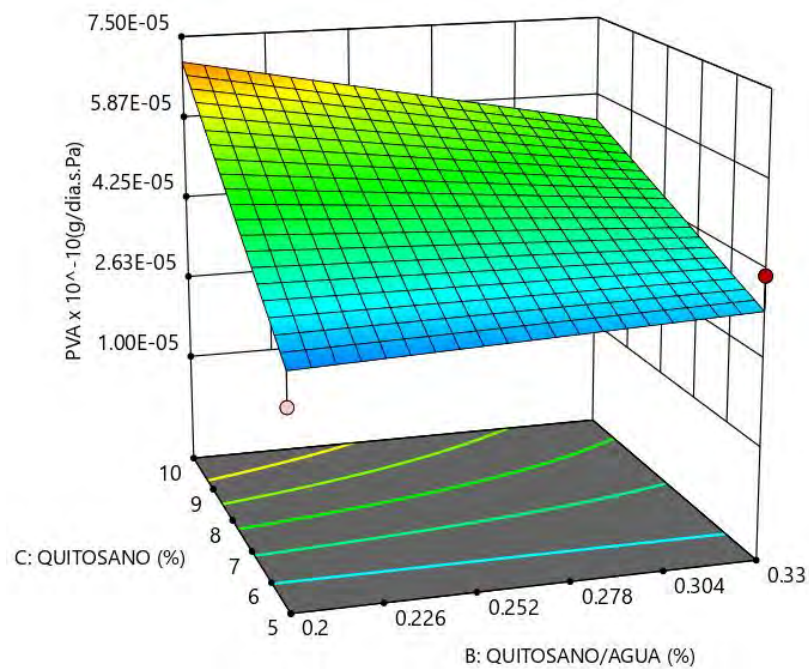


Figura 24. Gráfico de superficie respuesta para la permeabilidad al vapor de agua en películas elaboradas con CS y CH solubilizado 24 h.

Mediante el análisis de FTIR aplicado a las películas de CS y CH solubilizado 24 h y una concentración del 10%, se logró observar una banda con mayor intensidad a 1720 cm^{-1} relacionada al grupo amino, lo cual fue un indicativo de que bajo estas condiciones se obtuvo una mayor disponibilidad del mismo lo cual se relaciona al proceso de solubilización, en donde una mayor cantidad de grupos amino tuvo la capacidad de protonarse debido a la presencia de un medio ácido, dicha protonación le otorgó mayor reactividad lo cual produjo un incremento en las interacciones con el almidón, lo cual puede explicar la elevada PVA (mayor cantidad de grupos polares).

7.6 Ángulo de contacto al agua

El ángulo de contacto al agua se usa como indicador del grado de hidrofobicidad o hidrofiliidad superficial en las películas (Su et al., 2010). El material que tiene un ángulo de contacto con un valor más bajo ($\theta < 90^\circ$) indica una naturaleza hidrofílica y un valor más alto ($\theta > 90^\circ$) indica una naturaleza hidrofóbica (Kasai et al., 2019).

TCS presentó un ángulo de contacto al agua de 73.9° , este valor fue mayor en comparación con los obtenidos en las mezclas de CS y CH, indicando que TCS tiene un perfil menos afín al agua. Este carácter más hidrofóbico, se centra en la presencia de grupos polares en la molécula de almidón, los cuales no pueden orientarse en la superficie de la película y, más bien, exhiben fuertes enlaces de hidrógeno intramoleculares debajo de la superficie de la película, lo que aumenta el carácter hidrofóbico de TCS (Jayasekara et al., 2004).

Las películas de CS y CH (Figura 25) mostraron una disminución en el ángulo de contacto al agua, otorgándoles un carácter más hidrofílico. En su investigación Karbowski et al., (2006) menciona que la adición de plastificante (glicerol) podría afectar tanto la estructura como la composición de la superficie de la película, al disminuir las interacciones polímero-polímero, cuando estas interacciones no se ven interrumpidas, otorgan más estabilidad a la molécula debido al alto grado de compactación, lo que da como resultado un aumento en la hidrofobicidad.

En este caso, la adición de CH contribuyó a disminuir estas interacciones (polímero-polímero), ocasionando así bajos valores de contacto al agua. Estos resultados son acordes a los reportados en DRX, ya que la adición de CH a las películas, disminuyó la cristalinidad de las mismas. Esta disminución en la cristalinidad se relaciona a la poca interacción polímero-polímero en la molécula de almidón, debido a la presencia de CH.

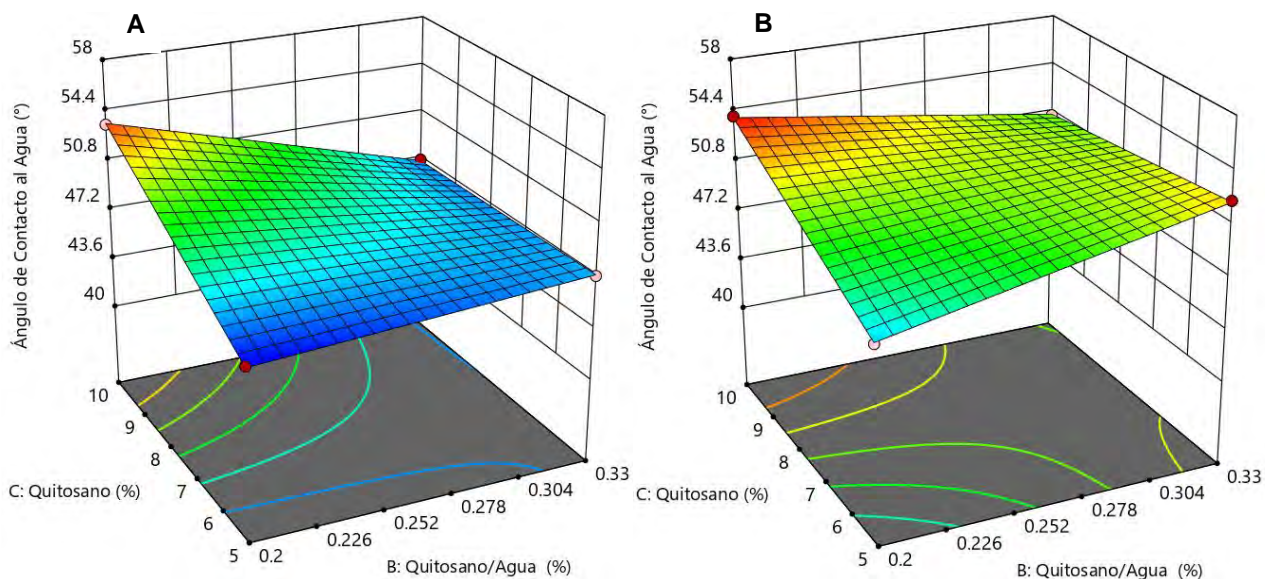


Figura 25. Gráfico de superficie respuesta para el ángulo de contacto al agua en películas elaboradas con CS y CH solubilizado 12 h (A) y 24 h (B).

Algunos autores como Kasai et al., (2019) y Peesan et al., (2003) destacan la naturaleza hidrofóbica de películas con 100% de CH elaboradas por casting, con valores de ángulo de contacto al agua de 111° aproximadamente, sin embargo, las formulaciones empleadas en este estudio presentan una concentración máxima de CH del 10%, la cual es relativamente baja para otorgar cualidades hidrofóbicas a las películas elaboradas.

En la Figura 25B se puede observar que las muestras con CH solubilizado 24 h presentaron ángulos de contacto más elevados (mayor hidrofobicidad entre las mezclas), con valores de hasta 53° , lo cual indicó que tiempos más prolongados de solubilización ocasionaron una mejor interacción entre ambos polímeros, estos resultados son acordes a los encontrados mediante FTIR en donde dichos

tratamientos dieron como resultado una mejor interacción entre CS y CH. En este caso, la concentración de CH fue la variable que más se destacó para incrementar estos valores, sin embargo, un comportamiento similar se pudo observar al utilizar una menor proporción de agua (relación 1:3), bajo estas condiciones no se afectaron las propiedades inherentes al CH y le permitió actuar como agente reforzante sin perder sus cualidades hidrofóbicas, produciendo así películas con ángulos de contacto al agua más elevados. Por otro lado, en el gráfico 25A, las muestras analizadas con CH solubilizado por 12 h presentaron los ángulos de contacto más bajos, con valores mínimos de 46°. Este hecho se debe a las débiles interacciones entre ambos polímeros, si bien CS90CH10-12-3 tiene una mayor concentración de quitosano, las condiciones de pretratamiento (solubilidad) en estas muestras no favorecieron la miscibilidad entre los materiales. Una posible explicación a la reducción en el ángulo de contacto al agua en estas muestras, radica en la presencia de grupos polares en el CH (-OH y NH₃⁺) (Kasai et al., 2019), los cuales bajo condiciones de solubilización de 12 horas con relación quitosano/agua 1:3, no generan suficientes interacciones con CS, ocasionando que una mayor cantidad de estos grupos queden libres y orientados hacia la superficie de la película, haciéndolos más afines a las moléculas de agua y por lo tanto otorgándoles un carácter hidrofílico. De la Figura 25A también se pudo observar que la variable más importante para aumentar los valores relacionados al ángulo de contacto fue la concentración de CH, en donde una mayor proporción, produjo películas más hidrofóbicas (53°), en comparación con el resto de las muestras analizadas.

Así mismo, el pretratamiento (solubilización) aplicado a CH, el cual involucró un proceso de solubilización de 12 y 24 h y una relación quitosano/agua acidificada de 1:3 y 1:5 y una concentración de ácido acético del 5%, modificó drásticamente su naturaleza hidrofóbica, debido principalmente a la disminución en el pH, lo cual ocasionó la protonación de los grupos amino, dando como resultado que el CH se convirtiera en un polielectrolito catiónico soluble en agua (Pillai et al., 2009), esto a su vez impidió aumentar el ángulo de contacto al agua al mezclarse con CS.

VIII. Conclusiones

La implementación de diferentes variables enfocadas a mejorar la solubilización del quitosano, como el tiempo de solubilización (12 o 24 horas), la relación quitosano: agua (1:3 y 1:5), y la concentración de quitosano (5 y 10%) permitieron obtener un material termoplástico mediante la técnica de mezclado por fundido, favoreciendo la homogenización e interacción con el almidón.

Mediante espectroscopía de FTIR se logró identificar una posible interacción entre el almidón y el quitosano, explicado por el desplazamiento de la banda de 1640 cm^{-1} correspondiente al grupo amino en TCH a 1722 cm^{-1} , en las mezclas con almidón.

Los resultados de difracción de rayos X indicaron una disminución en la estructura cristalina del almidón, debido a los altos esfuerzos de cizallamiento y las altas temperaturas a las que fue sometido el material, lo que permitió termoplastificar las mezclas de almidón-quitosano durante el proceso de mezclado por fundido.

El análisis termogravimétrico indicó mayor estabilidad térmica de las películas al adicionar quitosano, esto pudo ser notorio, con un menor porcentaje de pérdida de masa a mayores temperaturas ($300\text{-}400\text{ °C}$), lo cual se relacionó con la presencia de residuos inorgánicos térmicamente más estables presentes en el CH.

Al analizar las propiedades mecánicas, se observó una mejora en los valores de tensión a la fractura y módulo de Young, lo cual indicó que el quitosano actuó como agente reforzante dentro de la matriz de la película mejorando estos parámetros y otorgando mayor flexibilidad conforme se aumentó su concentración, sin embargo, esta mejora en las propiedades mecánicas se obtuvo por la interacción entre las variables utilizadas para la solubilización del quitosano (tiempo de solubilización, porcentaje de quitosano utilizado y relación quitosano:agua) ya que de manera individual, ninguna produjo cambios significativos en las propiedades analizadas.

Este mismo comportamiento pudo ser observado en la permeabilidad al vapor de agua en donde la interacción entre las variables dio como resultado una disminución en el parámetro antes mencionado, lo cual aumenta el campo de aplicación del material obtenido

Finalmente, el presente trabajo logró el escalamiento a nivel piloto de mezclas de almidón y quitosano con propiedades fisicoquímicas mejoradas.

IX. Bibliografía

- Ahmed, S. (2014). Chitosan: A Natural Antimicrobial Agent-A Review. *Journal of Aplicable Chemistry*, October.
- Aichayawanich, S., Nopharatana, M., Nopharatana, A., & Songkasiri, W. (2011). Agglomeration mechanisms of cassava starch during pneumatic conveying drying. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.036>
- AIMPLAS. (2016). *Ensayos de permeabilidad en el laboratorio*. <https://www.aimplas.es/blog/ensayos-de-permeabilidad-en-laboratorio/>
- Ali Khan, M., Ameen, S., Zia, A., Ijaz, U., Muhammad Jahanzaib, H., Sehar, T., Ali Sherazi, B., Hameed, M., & Tabassum, N. (2018). Extraction, formulation and evaluation of fast dissolving oral films of nicotine for smoking cessation. *Journal of Contemporary Pharmacy*, 2(1), 6.
- Area, M. R., 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, 726–733. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.055>
- Arvanitoyannis, I., Psomiadou, E., Nakayama, A., Aibab, S., & Yamamoto, N. (1997). Edible films made from gelatin, soluble starch andpdf. *Food Chemistry*, 60(4), 593–604.
- Ashogbon, A. O., & Akintayo, E. T. (2014). *Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: A review*. 41–57. <https://doi.org/10.1002/star.201300106>
- Bastioli, C. (2005). *Handbook of Biodegradable Polymers*. Rapra Technology.
- Bello-pérez, L. A., Agama-acevedo, E., Zamudio-flores, P. B., Mendez-montealvo, G., & Rodríguez-ambríz, S. L. (2010). Effect of low and high acetylation degree in the morphological, physicochemical and structural characteristics of barley starch. *LWT - Food Science and Technology*, 43(9), 1434–1440.

<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.04.003>

- Beltran, M., & Gomis, A. (2012). *Tecnología de polímeros*. Servicio de Publicaciones Universidad de Alicante.
- BeMiller, J. N., & Huber, K. C. (2015). Physical Modification of Food Starch Functionalities. *Annual Review of Food Science and Technology*, 6(1), 19–69. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-022814-015552>
- Bemiller, J. N., & Lafayette, W. (1997). 1 U bersichtsbeitrag / Review Starch Modification : Challenges and Prospects *. *Starch - Stärke*, 49(4), 127–131.
- Bhuiyan, M. A. R., Shaid, A., Bashar, M. M., Haque, P., & Hannan, M. A. (2013). A Novel Approach of Dyeing Jute Fiber with Reactive Dye after Treating with Chitosan. 2013(October), 87–91.
- Biliaderis, C. G. (1991). The structure and interactions of starch with food constituents. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, 60–78.
- Biliaderis, C. G. (2009). Structural Transitions and Related Physical Properties of Starch. En *Starch* (Third Edit). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-746275-2.00008-2>
- Bonilla, J., Atarés, L., Vargas, M., & Chiralt, A. (2013). Properties of wheat starch film-forming dispersions and films as affected by chitosan addition. *Journal of Food Engineering*, 114(3), 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.08.005>
- Bourtoom, T., & Chinnan, M. S. (2008). Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. *LWT - Food Science and Technology*, 41(9), 1633–1641. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.10.014>
- Breuninger, W. F., Piyachomkwan, K., & Siroth, K. (2009). Tapioca / Cassava Starch: Production and Use. En *Starch* (Third Edit). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-746275-2.00012-4>
- Camara de Diputados. (2019). *Prohibición del uso de Bolsas de Plástico Derecho Comparado a Nivel Internacional Y Estatal SAPI-ISS-20-19*. <http://www.diputados.gob.mx/sedia/sia/spi/SAPI-ISS-20-19.pdf>
- Castaño, J., Rodríguez-Llamazares, S., Sepúlveda, E., Giraldo, D., Bouza, R., & Pozo, C. (2017). Morphological and structural changes of starch during

- processing by melt blending. *Starch/Staerke*, 69(9–10).
<https://doi.org/10.1002/star.201600247>
- Castillo, L. A., López, O. V., García, M. A., Barbosa, S. E., & Villar, M. A. (2019). Crystalline morphology of thermoplastic starch/talc nanocomposites induced by thermal processing. *Heliyon*, 5(6).
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01877>
- Cheetham, N. H. W., & Tao, L. (1998). Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. *Carbohydrate Polymers*, 36, 277–284. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(98\)00007-1](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(98)00007-1)
- Chen, Q., Yu, H., Wang, L., Ul Abidin, Z., Chen, Y., Wang, J., Zhou, W., Yang, X., Khan, R. U., Zhang, H., & Chen, X. (2015). Recent progress in chemical modification of starch and its applications. *RSC Advances*, 5(83), 67459–67474. <https://doi.org/10.1039/c5ra10849g>
- Chillo, S., Flores, S., Mastromatteo, M., Conte, A., Gerschenson, L., & Del Nobile, M. A. (2008). Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties. *Journal of Food Engineering*, 88(2), 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.02.002>
- Chiralt, A., Valencia-sullca, C., Vargas, M., & Atar, L. (2018). *Food Hydrocolloids Thermoplastic cassava starch-chitosan bilayer films containing essential oils*. 75, 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.09.008>
- Chung, H., Woo, K., & Lim, S. (2004). Glass transition and enthalpy relaxation of cross-linked corn starches. *Carbohydrate Polymers*, 55, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.04.002>
- Chylin, M., Pertile, G., Szyman, M., Magdalena, Z., Pieczywek, P. M., & Cies, K. J. (2019). *Influence of chitosan addition on the mechanical and antibacterial properties of carrot cellulose nanofibre film*. 9, 9613–9629. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02755-9>
- Cilurzo, F., Cupone, I. E., Minghetti, P., Selmin, F., & Montanari, L. (2008). Fast dissolving films made of maltodextrins. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 70(3), 895–900. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2008.06.032>

- Fennema, O. R. (1993). *Química de los alimentos* (Segunda Ed). Editorial Acribia.
- Ferrández-García, C. E., Andreu-Rodríguez, J., Ferrández-García, M. T., Ferrández-Villena, M., & García-Ortuño, T. (2012). Panels made from giant reed bonded with non-modified starches. *BioResources*, 7(4), 5904–5916. <https://doi.org/10.15376/biores.7.4.5904-5916>
- Fonseca-florido, H. A., Soriano-corrall, F., Yañez-macías, R., & González-morones, P. (2019). Effects of multiphase transitions and reactive extrusion on in situ thermoplasticization / succination of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 225(May), 115250. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115250>
- Friedman, M. (2010). *Review of Antimicrobial and Antioxidative Activities of Chitosans in Food*. 73(9), 1737–1761.
- Galdeano, M. C., Grossmann, M. V. E., Mali, S., Bello-Perez, L. A., Garcia, M. A., & Zamudio-Flores, P. B. (2009). Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. *Materials Science and Engineering C*, 29(2), 492–498. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.08.031>
- Gallant, D. J., Bouchet, B., & Baldwin, P. M. (1997). Microscopy of starch: Evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers*, 32(3–4), 177–191. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00008-8](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00008-8)
- Ganguly, S., Bengal, W., Sciences, F., Road, B., & Panchasayar, P. O. (2013). Antimicrobial Properties From Naturally Derived Substances Useful for Food Preservation and Shelf-Life Extension-a Review. *International Journal of Bioassays*, 929–931.
- Ginting, M., Hasibuan, R., Lubis, M., Tanjung, D., & Iqbal, N. (2016). Effect of Hydrochloric Acid Concentration as Chitosan Solvent on Mechanical Properties of Bioplastics from Durian Seed Starch (*Durio Zibethinus*) with Filler Chitosan and Plasticizer Sorbitol. *Journal of Physics: Conference Series*, 755(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/755/1/011001>
- Goesaert, H., Brijs, K., Veraverbeke, W. S., Courtin, C. M., Gebruers, K., & Delcour, J. A. (2005). Wheat flour constituents: How they impact bread quality, and how to impact their functionality. *Trends in Food Science and Technology*, 16(1–3), 12–30. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2004.02.011>

- Gross, R. A., & Kalra, B. (2002). Biodegradable Polymers for the Environment. *Science*, 297(4), 803–808.
- Gurgel, M., Vieira, A., Altenhofen, M., Oliveira, L., & Beppu, M. M. (2011). Natural-based plasticizers and biopolymer films : A review. *European Polymer Journal*, 47(3), 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011>
- Hagenmaier, R. D., & Shaw, P. E. (1990). Moisture Permeability of Edible Films Made with Fatty Acid and (Hydroxy propyl) methylcellulose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38(9), 1799–1803. <https://doi.org/10.1021/jf00099a004>
- Hamburg, G. (2020). *Ensayo de Materiales*. moz-extension://6fd1c490-5fa4-4c24-82aa-d36aebfef7ae/enhanced-reader.html?openApp&pdf=https%3A%2F%2Fwww.gunt.de%2Fimages%2Fdownload%2FMtodos-de-ensayo-mecnicos-conocimientos-bsicos_spanish.pdf
- Hasan, M., Deepu, A., Olaiya, N., Aprinasari, C., Alfatah, T., Rizal, S., & Abdul, H. P. S. (2020). Evaluation of the thermomechanical properties and biodegradation of brown rice starch-based chitosan biodegradable composite films. *International Journal of Biological Macromolecules*. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.039>
- Hoover, R., Hughes, T., Chung, H. J., & Liu, Q. (2010). Composition , molecular structure , properties , and modification of pulse starches : A review. *Food Research International*, 43(2), 399–413. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.09.001>
- Ishiguro, K. (2000). *Retrogradation of Sweetpotato Starch*. 2, 13–17.
- Jacobs, H., & Delcour, J. (1998). Hydrothermal Modifications of Granular Starch, with Retention of the Granular Structure_ A Review _ Enhanced Reader.pdf. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(8), 2895–2905.
- Jane, J. lin. (2009). Structural Features of Starch Granules II. En *Starch* (Third Edit). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-746275-2.00006-9>
- Jayasekara, R., Harding, I., Bowater, I., Christie, G. B. Y., & Lonergan, G. T. (2004). *Preparation , surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films*. 23, 17–27. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(03\)00049-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00049-7)

- Jenkins, P. J., & Donald, A. M. (1998). Gelatinisation of starch: A combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study. *Carbohydrate Research*, 308(1–2), 133–147. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(98\)00079-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(98)00079-2)
- Karbowiak, T., Debeaufort, F., Champion, D., & Voilley, A. (2006). *Wetting properties at the surface of iota-carrageenan-based edible films*. 294, 400–410. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.07.030>
- Kasai, D., Chougale, R., Masti, S., Chalannavar, R., & Malabadi, R. B. (2019). An Investigation into the Influence of Filler Piper nigrum Leaves Extract on Physicochemical and Antimicrobial Properties of Chitosan / Poly (Vinyl Alcohol) Blend Films. *Journal of Polymers and the Environment*, 0(0), 0. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1353-x>
- Kizil, R., Irudayaraj, J., & Seetharaman, K. (2002). Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(14), 3912–3918. <https://doi.org/10.1021/jf011652p>
- Kong, L., & Ziegler, G. R. (2014). Molecular encapsulation of ascorbyl palmitate in preformed V-type starch and amylose. En *Carbohydrate Polymers* (Vol. 111). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.033>
- Kong, M., Guang, X., Xing, K., & Jin, H. (2010). International Journal of Food Microbiology Antimicrobial properties of chitosan and mode of action : A state of the art review. *International Journal of Food Microbiology*, 144(1), 51–63. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2010.09.012>
- Kurita, K. (2006). *Mini-Review Chitin and Chitosan : Functional Biopolymers from Marine Crustaceans*. 8, 203–226. <https://doi.org/10.1007/s10126-005-0097-5>
- Lasanta Carrasco, M. I. (2013). *Estudio de adiciones de bismuto en aleaciones de zinc-aluminio* [Universidad Complutense de Madrid]. <https://eprints.ucm.es/22409/1/T34598.pdf>
- Li, Q., Dunn, E. T., & Grandmaison, E. W. (1992). Applications and properties of chitosan. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*. <https://doi.org/10.1177/088391159200700406>
- Liu, H., Adhikari, R., Guo, Q., & Adhikari, B. (2013). Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch – chitosan films. *Journal of Food*

- Engineering*, 116(2), 588–597. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.12.037>
- 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., Garcia, M. A., Villar, M. A., Gentili, A., Rodriguez, M. S., & Albertengo, L. (2014). Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. *LWT - Food Science and Technology*, 57(1), 106–115. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.01.024>
- Luo, Z., & Shi, Y. (2012). *Preparation of Acetylated Waxy, Normal, and High-Amylose Maize Starches with Intermediate Degrees of Substitution in Aqueous Solution and Their Properties*. 3–10.
- Ma, Xianguang, Qiao, C., Wang, X., Yao, J., & Xu, J. (2019a). Structural characterization and properties of polyols plasticized chitosan films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 135, 240–245. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.158>
- Ma, Xianguang, Qiao, C., Wang, X., Yao, J., & Xu, J. (2019b). Structural characterization and properties of polyols plasticized chitosan films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 135, 240–245. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.158>
- Ma, Xiaofei, Chang, P. R., Yu, J., & Stumborg, M. (2009). *Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch / thermoplastic pea starch composites*. 75, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.05.020>
- Maarel, M. Van Der, Uitdehaag, J., Leemhuis, H., & Dijkhuizen, L. (2002). *amylase family Properties and applications of starch-converting enzymes of the a - amylase family*. 1656(October 2017). [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(01\)00407-2](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(01)00407-2)
- Mano, J. (2003). Enseñanza de la ciencia de materiales e ingeniería – estudios DSC sobre poli (tereftalato de etileno). *Journal of Materials Education*, 25, 155–170.
- Manthey, F. A. (2015). Starch: Sources and Processing. En *Encyclopedia of Food and Health* (1a ed.). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947->

2.00658-9

- Martínez, N., Andrés Grau, A., Chiralt Boix, A., & Fito Maupoey, P. (1999). *Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno* (1a ed.). Universidad Politécnica de Valencia.
- Mathur, N. K., & Narang, C. K. (1990). Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. *Journal of Chemical Education*, 67(11), 938. <https://doi.org/10.1021/ed067p938>
- Mbougueng, P. D., Tenin, D., Scher, J., & Tchiégang, C. (2012). Influence of acetylation on physicochemical, functional and thermal properties of potato and cassava starches. *Journal of Food Engineering*, 108(2), 320–326. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.08.006>
- Medina Jaramillo, C., Gutiérrez, T. J., Goyanes, S., Bernal, C., & Famá, L. (2016). Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*, 151, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.025>
- Mendes, J. F., Paschoalin, R. ., Carmona, V. B., Sena Neto, A. R., Marques, A. C. P., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C., Medeiros, E. S., & Oliveira, J. E. (2016). Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydrate Polymers*, 137(June 2018), 452–458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.093>
- Miles, M. J., Morris, V. J., Orford, P. D., & Ring, S. G. (1985). The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydrate Research*, 135(2), 271–281. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)90778-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)90778-X)
- Mina, J., Delvasto, S., Valadez-González, A., Herrera-Franco, P., & Zuluaga, F. (2011). Physicochemical characterization of natural and acetylated thermoplastic cassava starch. *DYNA (Colombia)*, 78(166), 166–173.
- Minh, K., & Yoksan, R. (2015). Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 115, 575–581. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.09.005>
- Mondragón Cortez, P. (2015). Espectroscopia de infrarrojo para todos. En *Neural Regeneration Research*. Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y

Diseño del Estado de Jalisco.

- Moore, C. O., Tuschhoff, J. V., Hastings, C. W., & Schanefelt, R. V. (1984). Applications of Starches in Foods. *Starch: Chemistry and Technology*, 575–591. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-746270-7.50025-2>
- Moorthy, S. N. (2004). Tropical sources of starch. En *Starch in Food*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9781855739093.2.321>
- Morales, J. O., & Mcconville, J. T. (2011). European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics Manufacture and characterization of mucoadhesive buccal films. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 77(2), 187–199. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2010.11.023>
- Myllärinen, P., Forssell, P., Lahtinen, R., & Lahelin, M. (2002). Oxygen permeability of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, 47(2), 125–129. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(01\)00175-8](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(01)00175-8)
- Olomo, O. V., & Ajibola, O. O. (2006). Processing factors affecting the yield and physicochemical properties of starches from cassava chips and flour. *AMA, Agricultural Mechanization in Asia, Africa and Latin America*, 37(1), 65–69. <https://doi.org/10.1002/star.200300201>
- ONU. (2019). *Compromiso mundial para reducir los plásticos de un solo uso*. <https://news.un.org/es/story/2019/03/1452961>
- Peesan, M., Rujiravanit, R., & Supaphol, P. (2003). *Characterisation of beta-chitin / poly (vinyl alcohol) blend films*. 22, 381–387. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00118-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00118-6)
- Pelissari, F., Grossmann, M., Yamashita, F., & Pineda, E. (2009). Antimicrobial , Mechanical , and Barrier Properties of Cassava Starch - Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 7499–7504. <https://doi.org/10.1021/jf9002363>
- Pelissari, F. M., Yamashita, F., Garcia, M. A., Martino, M. N., Zaritzky, N. E., Victoria, M., & Grossmann, E. (2012). Constrained mixture design applied to the development of cassava starch – chitosan blown films. *Journal of Food Engineering*, 108(2), 262–267. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.09.004>
- Pillai, C. K. S., Paul, W., & Sharma, C. P. (2009). Chitin and chitosan polymers:

- Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 34(7), 641–678. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.001>
- Pilling, E., & Smith, A. M. (2003). Growth Ring Formation in the Starch Granules of Potato Tubers. *Plant Physiology*, 132(May), 365–371. <https://doi.org/10.1104/pp.102.018044.plants>
- Rameshkumar, S., Shaiju, P., Connor, K. E. O., & P, R. B. (2019). Bio-based and biodegradable polymers - State-of-the-art, Challenges and Emerging Trends. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.12.005>
- Report, G. S. B. (2012). <https://www.researchandmarkets.com/reports/4402844/global-industrial-starches-market-growth-trends#rela0-338496>. Global Industrial Starches Market- Growth, Trends and Forecasts.
- Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 31(7), 603–632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
- Rindlav-Westling, Å., Stading, M., Hermansson, A. M., & Gatenholm, P. (1998). Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, 36(2–3), 217–224. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(98\)00025-3](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(98)00025-3)
- Rodríguez, F. (2012). *CONFORMADO DE MATERIALES PLÁSTICOS*. [http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/conformado de plasticos.pdf](http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/conformado%20de%20plasticos.pdf)
- Rout, S. K. (2001). *Physicochemical , Functional and Spectroscopic Analysis of Crawfish Chitin and Chitosan as Affected by Process Modification .*
- Sannan, T., Kurita, K., & Iwakura, Y. (1975). Studies on Chitin. *Die Makromolekulare Chemie*, 3600, 3589–3600. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/macp.1976.021771210>
- Santillán, M. L. (2018). *No Title*. Una vida de plástico, Ciencia UNAM.
- Schirmer, M., Jekle, M., & Becker, T. (2015). Starch gelatinization and its complexity for analysis. *Starch/Staerke*, 67(1–2), 30–41.

<https://doi.org/10.1002/star.201400071>

- Shen, X. L., Wu, J. M., Chen, Y., & Zhao, G. (2010). Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. *Food Hydrocolloids*, 24(4), 285–290. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.10.003>
- Sifuentes Nieves, I. (2011). *Elaboración y caracterización de películas conformadas por biomoléculas y nanopartículas*. Instituto Politécnico Nacional Centro de Investigación en Productos Bióticos.
- Sindhu, M., Brahmakumar, M., & Abraham, T. E. (2006). Microstructural Imaging and Characterization of the Mechanical, Chemical, Thermal, and Swelling Properties of Starch–Chitosan Blend Films. *Biopolymers*, 82(2), 176–187. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/bip.20480>
- Singh, A. V, Nath, L. K., & Singh, A. (2010). Pharmaceutical, Food and Non-Food Applications of Modified Starches: a Critical Review. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural & Food Chemistry*, 9(7), 1214–1221.
- Skoog, D. A., Holler, F., & Crouch, S. (2008). *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning Editores.
- Smith, A. M. (2008). Prospects for increasing starch and sucrose yields for bioethanol production. *Plant Journal*, 54(4), 546–558. <https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2008.03468.x>
- Sothornvit, R., Olsen, C. W., McHugh, T. H., & Krochta, J. M. (2007). Tensile properties of compression-molded whey protein sheets: Determination of molding condition and glycerol-content effects and comparison with solution-cast films. *Journal of Food Engineering*, 78(3), 855–860. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.12.002>
- Stojceska, V., Ainsworth, P., Plunkett, A., & Ibanoglu, Ş. (2009). The effect of extrusion cooking using different water feed rates on the quality of ready-to-eat snacks made from food by-products. *Food Chemistry*, 114(1), 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.043>
- Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons.

- Su, J., Huang, Z., Yuan, X., Wang, X., & Li, M. (2010). Structure and properties of carboxymethyl cellulose / soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions. *Carbohydrate Polymers*, 79(1), 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.07.035>
- Taylor, P., Avérous, L., & Ave, L. (2007). *Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review*. June 2012, 37–41. <https://doi.org/10.1081/MC-200029326>
- Teodoro, A. P., Mali, S., Romero, N., & De Carvalho, G. M. (2015). Cassava starch films containing acetylated starch nanoparticles as reinforcement: Physical and mechanical characterization. *Carbohydrate Polymers*, 126, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.021>
- Tester, R. F., & Debon, J. J. (2000). Annealing of starch — a review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 27, 1–12.
- Tharanathan, R. N. (2003). *Biodegradable films and composite coatings: past , present and future*. 14, 71–78. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(02\)00280-7](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00280-7)
- Thirathumthavorn, D., & Charoenrein, S. (2005). Thermal and Pasting Properties of Acid-treated Rice Starches. *Starch/Stärke*, 57, 217–222. <https://doi.org/10.1002/star.200400332>
- Thomas, D. J., & Atwell, W. A. (1999). Starches. *Starches*, 529–552. <https://aaccipublications.aaccnet.org/doi/book/10.1094/1891127012?mobileUi=0>
- Valencia-sullca, C., Atarés, L., & Vargas, M. (2018). *Physical and Antimicrobial Properties of Compression-Molded Cassava Starch-Chitosan Films for Meat Preservation*. 1339–1349.
- Verma, D., & Goh, K. L. (2018). Functionalized Graphene-Based Nanocomposites for Energy Applications. En *Functionalized Graphene Nanocomposites and Their Derivatives: Synthesis, Processing and Applications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814548-7.00011-8>
- Wang, Shuaiyang, Ren, J., Li, W., Sun, R., & Liu, S. (2014). Properties of polyvinyl alcohol/xylan composite films with citric acid. *Carbohydrate Polymers*, 103(1), 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.030>

- Wang, Shujun, Li, C., Copeland, L., Niu, Q., & Wang, S. (2015). *Starch Retrogradation: A Comprehensive Review*. 14. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12143>
- Wang, X., Yang, K., & Wang, Y. (2003). Properties of Starch Blends with Biodegradable Polymers. *Journal of Macromolecular Science*, 1797, 385 – 409. <https://doi.org/10.1081/MC-120023911>
- Westby, A.-. (2001). *Cassava: biology, production and utilization*.
- Xiao, F. L., Yun, L. G., Dong, Z. Y., Zhi, L., & Kang, D. Y. (1999). Antibacterial Action of Chitosan and Carboxymethylated Chitosan. *Research Institute of Polymeric Materials*, 79, 1324–1335. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13583>
- Xiong, H., & Fei, P. (2017). Physical and chemical modification of starches: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(12), 2691–2705. <https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1087379>
- Yin, Y. J., Yao, K. D., Cheng, G. X., & Ma, J. B. (1999). Properties of polyelectrolyte complex films of chitosan and gelatin. *Polymer International*, 48(6), 429–432. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-0126\(199906\)48:6<429::aid-pi160>3.3.co;2-t](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0126(199906)48:6<429::aid-pi160>3.3.co;2-t)
- Zeeman, S. C., Kossmann, J., & Smith, A. M. (2010). *Starch: Its Metabolism, Evolution, and Biotechnological Modification in Plants*. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-042809-112301>
- Zhang, Y., & Han, J. H. (2008). Sorption isotherm and plasticization effect of moisture and plasticizers in pea starch film. *Journal of Food Science*, 73(7). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2008.00867.x>