

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
LABORATORIO DE POLÍMEROS.  
GRUPO DE CATÁLISIS ZIEGLER-NATTA



Trabajo Especial de Grado para optar el Título de Licenciada en Química

**FORMULACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS BIODEGRADABLES  
USANDO ALMIDÓN DE YUCA, (*Manihot esculenta* Crantz)  
ENTRECruzADO CON QUITOSANO, CELULOSA Y SORBITOL**

**Tesista:** Br. Carolina Villegas Toro

**Tutores Externos:** Dra. Elevina Pérez

Dra. Lilliam Sivoli

**Tutor Académico:** Dr. Hugo Martínez Paz

Mérida, septiembre de 2014

## Dedicatoria

Fueron muchos los momentos claros oscuros a lo largo de este camino, pero afortunadamente me puedo sentar a escribir la parte más emotiva y personal de este trabajo: la dedicatoria, doy gracias a Dios por darme salud y vida, también por permitirme lograr una meta más, por enseñarme que cuando se tiene Fe y constancia los sueños se convierten en realidad.

A mis maravillosos padres, ASDRUBAL Y GLADIS tengo mucho que agradecerles, principalmente el regalo más valioso: la vida. Gracias porque siempre han estado ahí, con su apoyo incondicional y han sabido guiarme con sus sabios consejos durante toda mi vida, y a ti papi sé que en este momento no estás en presencia conmigo pero si en espíritu, nunca te dejo de recordar en cada paso de mi vida, te llevo en mi corazón, Te Amo.

A mis hermanos los adoro con el corazón Asdrúbal, Elizabeth, Alejandro y Andrés por apoyarme siempre en todos los momentos difíciles de mi carrera y servirme de ejemplo para limpiarme mis rodillas y seguir adelante.

A mi esposo Ervis quien siempre confió en mí, ayudándome con sus sabios consejos oportunos e inspiradores, alentándome en cada momento, gracias por tu amor y cariño. Te Amo.

A mi bebé Aarón, tú eres la razón de nuestras vida.

## **Agradecimientos**

Quisiera que las próximas líneas sirvan como reconocimiento a las personas e instituciones que han hecho posible la realización de este trabajo de grado. A todas ellas, quiero agradecer de todo corazón la ayuda dispensada:

A mi alma Mater, la ilustre Universidad de Los Andes, por facilitarme los espacios en los cuales me formé.

### **A mis tutores:**

A la Dra. Elevina Pérez quien estuvo conmigo durante este camino, además por sus apreciados y relevantes aportes, críticas constructivas y sugerencias durante el desarrollo de esta investigación y también al señor César por sus sabios y grandes consejos, siempre lo recuerdo con mucho cariño.

A la Dra. Lilliam Sívoli por su participación y constante apoyo; por su experiencia, sugerencias y críticas constructivas. También le agradezco el haberme permitido llevar este trabajo de investigación.

Al Dr. Hugo Martínez Paz que con su sencillez, experiencia y sugerencias hicieron que este trabajo se hiciera menos dificultoso, gracias por su apoyo.

A la industria Alfonso Rivas por facilitarme el almidón de yuca.

A Dra. Davdmary Cueto por ayudarme en todo momento en este proyecto, aclarándome dudas para ser este trabajo menos dificultoso gracias “primis”.

A Iris por ayudarme con su experiencia en la elaboración de los espectros de infrarrojo.

A la Dra. Caribay Urbina de Navarro del Centro de Microscopia Electrónica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela por la elaboración de las microscopias mostradas en este trabajo.

Al Instituto de Ciencias y Tecnología de Alimentos de la Universidad Central de Venezuela, por facilitarme sus laboratorios para el desarrollo y análisis de este trabajo.

Al jurado los profesores Andrés Abad y Héctor del Castillo por guiarme en este trabajo hacer que éste fuese un éxito, también por su valiosa paciencia para tomarse el tiempo de leerlo.

A la familia Caro Boada, la señora Nelly y Arturo y muy especialmente a Néstor Caro, por siempre ser ese amigo y hermano incondicional para mí, buscando siempre hacerme reír en los momentos difíciles de mi carrera, gracias por abrirme las puertas de tu casa, “te estaré siempre agradecida”.

A la familia Escalante Bautista, Ana de Jesús, Enyerver, Eferson, la señora Miriam y Nicolás por su cariño y apoyo para lograr esta meta.

A mis amigos que estuvimos luchando todos juntos por alcanzar esta meta, Jennifer, Laurith, Kirsty, Sandra, Guberlis, María, Jesenia, Johana, Daniel, Kleyra, Katherine, Blanca, Johana, Carolina Miguelis, Grecia, Juan Carlos, Andris y Acarigua por regalarme tantos momentos de felicidad, conocimiento y sonrisas que hicieron que mi trabajo fuese más ameno.

A la familia Trejo por sus sabios consejos y tratarme como parte de su familia, gracias señora Gladys.

También te agradezco a ti....que tomaste unos segundos para leer estas líneas.

## **LA PIEDRA**

**El distraído tropezó con ella  
El violento la utilizó como proyectil,  
El emprendedor construyó con ella,  
El campesino cansado la utilizó como asiento,  
Para los niños fue solo un juguete,  
Drummond la poetizó,  
David la utilizó para matar a Goliat,  
Y Miguel Ángel le sacó la más bella escultura,  
En todos los casos, la diferencia no estuvo en la  
“piedra” sino en el hombre!!!  
No existe “piedra” en tu camino  
Que no puedas “aprovechar” para tu propio crecimiento.**

**Anónimo**

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>Abreviatura</b>	<b>Significado</b>
<b>M1</b>	Almidón
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico (siglas en inglés)
<b>DTG</b>	primera derivada del TGA
<b>aw</b>	Actividad en agua
<b>DSC</b>	Colorimetría diferencial de barrido (siglas en inglés)
<b>(<math>\Delta\rho</math>)</b>	Densidad
<b>DAMF</b>	Dialmidón mono fosfato
<b>(<math>\Delta E</math>)</b>	Diferencia de color
<b><math>\tau</math></b>	Esfuerzo cortante
<b><math>\tau_0</math></b>	Esfuerzo cortante de cadencia
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
<b>GS</b>	Grado de sustitución
<b>k</b>	índice de consistencia
<b>L</b>	Índice de claridad
<b>n</b>	Índice de flujo
<b>b</b>	Intensidad
<b>a</b>	Matiz
<b>MC</b>	Metilcelulosa
<b>SEM</b>	Microscopia electrónica de barrido (siglas en inglés)
<b>Ec</b>	Módulo elástico
<b>MADP</b>	Monoalmidón difosfato
<b>MAMF</b>	Monoalmidón monofosfatado
<b>POCL3</b>	Oxicloruro de fósforo
<b>PVA</b>	Poli(alcohol vinílico)
<b>QT</b>	Quitosano
<b>LHw</b>	Quitosano de bajo peso molecular
<b>HMw</b>	Quitosano de alto peso molecular
<b>ST</b>	Sorbitol
<b>STMP</b>	Trimetafosfato de sodio
<b>STPP</b>	Tripolifosfato de sodio
<b>(Vc)</b>	Velocidad
<b>(AT)</b>	Área total
<b>A1</b>	Área bajo la curva
<b>R</b>	Razón de área
<b>P</b>	Peso de la pastilla

## INDICE GENERAL

1. RESUMEN. ....	13
2. INTRODUCCIÓN. ....	14
2.1 Planteamiento del problema. ....	14
2.2. Justificación. ....	14
2.3 Almidón de yuca nativo. ....	17
2.4. Propiedades del almidón. ....	18
2.4.1. Gelatinización y Formación de pasta. ....	19
2.4.2. Retrogradación. ....	20
2.4.3. Transición vítrea. ....	20
2.4.4. Desestructuración. ....	20
2.5. Almidón modificado. ....	21
2.6. Clasificación de las modificaciones. ....	21
2.7. Tipos de agentes entrecruzantes. ....	24
2.7.1. Oxiclورو de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ). ....	24
2.7.2. Trimetafosfato de sodio (STMP). ....	25
2.7.3. Epiclorhidrina. ....	27
2.8. Agentes estabilizadores de espumas. ....	29
2.9. Tensoactivos de bajo peso molecular. ....	29
2.10. Biopolímeros. ....	30
2.10.1 Proteínas. ....	30
2.10.2 Polisacáridos. ....	31
2.10.3. Jerarquía de estructura. ....	31
2.10.4 Monómeros. ....	32
2.10.5 Cadenas poliméricas. ....	32
2.10.6 Polisacáridos en solución. ....	32
2.10.7 Sorbitol. ....	33
2.11. Películas comestibles y recubrimientos. ....	34
2.12. Espumas. ....	35
2.12.1. Formación de la espuma. ....	35
2.12.2. Estabilización de la espuma. ....	36
2.12.3. Características de las espumas. ....	38
2.13. Obtención de biopolímeros. ....	42

2.14 Antecedentes.....	42
3. HIPÓTESIS.....	51
4. OBJETIVOS.....	52
4.1. Objetivo General.....	52
4.2. Objetivos Específicos.....	52
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	53
5.1. Modificación de almidón.....	53
5.2. Obtención de las espumas.....	55
5.2.1. Método A.....	55
5.2.2. Método B.....	57
5.3. Caracterización del almidón nativo y modificado de yuca, mediante análisis químicos, físicos.....	59
5.3.1 Humedad.....	59
5.3.2 Cenizas.....	59
5.3.3 Determinación de Materia Grasa.....	59
5.3.4 Determinación de Proteína.....	60
5.3.5 Pureza.....	62
5.3.6 Determinación del contenido de fósforo en el almidón.....	63
5.3.7 Determinación del grado de sustitución.....	64
5.4 Caracterización de los Biopolímeros Sintetizados.....	64
5.4.1 Determinación del color.....	64
5.4.2 Determinación de la actividad de agua ( $a_w$ ).....	65
5.4.3 Espectroscopia de Absorción Infrarroja con Transformada de Fourier (IRTF).....	66
5.4.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	68
5.4.5. Análisis Termogravimétrico (ATG).....	69
6. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	70
6.1 Almidones.....	70
6.1.1 Humedad.....	71
6.1.2 Ceniza.....	71
6.1.3 Proteína.....	72
6.1.4 Grasa.....	72
6.1.5 Pureza.....	73
6.1.6 Contenido de fósforo y Grado de sustitución.....	73

6.2. Biopolímeros Espumas.....	75
6.2.1 Determinación del color.....	75
6.2.2 Actividad de agua.....	77
6.2.3 Análisis por Espectroscopia de Absorción Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-TF).....	78
6.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	87
6.2.5 Análisis Termogravimétrico.....	91
7. CONCLUSIONES.....	95
8. RECOMENDACIONES.....	97
9. BIBLIOGRAFÍA.....	98

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## INDICE DE TABLAS.

Tabla 1: Polímeros sintetizados. ....	12
Tabla 2: Diferentes tipos de modificación de los almidones y técnicas de preparación .....	23
Tabla 3: Diseño experimental para la obtención de los almidones termoplásticos. ....	42
Tabla 4: Composición de las mezclas preparadas. ....	43
Tabla 5: Módulo elástico (Ec) de las películas de MC (1,5 %) con agregado de sorbitol (0-1 %) a 5 y a 100 °C.....	47
Tabla 6: Composición de las mezclas de espumas extruidas.....	48
Tabla 7: Composición de la muestra a preparar. ....	55
Tabla 8: Composición de la muestra a preparar. ....	56
Tabla 9: Composición de la muestra a preparar. ....	57
Tabla 10: Composición de la muestra a preparar. ....	58
Tabla 11: Composición química del almidón nativo y modificado de yuca. ....	70
Tabla 12: Determinación del color de los polímeros elaborados.....	76
Tabla 13: Valores de la actividad de agua. ....	78
Tabla 14: Resumen del estudio de humedad y la razón de áreas. ....	86

**Tabla 1:** Polímeros sintetizados.

<b>Polímero</b>	<b>Código</b>
<b>CV-01</b>	M <sub>(1)</sub> 7g,Mc2,g,Q <sub>T</sub> 1g
<b>CV-02</b>	M <sub>(1)</sub> 5g,Mc5,g,Q <sub>T</sub> 1g
<b>CV-03</b>	M <sub>(1)</sub> 2.5g,Mc5gQ <sub>T</sub> 1g
<b>CV-04</b>	M <sub>(1)</sub> 7g,Mc4,gQ <sub>T</sub> 1g
<b>CV-05</b>	M <sub>(1)</sub> 7g,S <sub>T</sub> 1g, Q <sub>T</sub> 1g
<b>CV-06</b>	M <sub>(1)</sub> 7g,S <sub>T</sub> 1.5g,Q <sub>T</sub> 1g
<b>CV-07</b>	M <sub>(1)</sub> 5g,S <sub>T</sub> 1g, Q <sub>T</sub> 1g
<b>CV-08</b>	M <sub>(1)</sub> 5g,S <sub>T</sub> 1.5g,Q <sub>T</sub> 1g
<b>CV-09</b>	M <sub>(1)</sub> 5g,S <sub>T</sub> 2g, Q <sub>T</sub> 1g
<b>CV-10</b>	M <sub>(1)</sub> 7g,S <sub>T</sub> 1g,Mc5
<b>CV-11</b>	M <sub>(1)</sub> 7g,S <sub>T</sub> 1.5g,Mc5
<b>CV-12</b>	M <sub>(1)</sub> 7g,S <sub>T</sub> 2g,Mc5
<b>CV-13</b>	M <sub>(1)</sub> 5g,S <sub>T</sub> 1 g,Mc5
<b>CV-14</b>	M <sub>(1)</sub> 5g,S <sub>T</sub> 1.5g,Mc5
<b>CV-15</b>	M <sub>(1)</sub> 5g,S <sub>T</sub> 2g,Mc5
<b>CV-16</b>	M <sub>(1)</sub> 7g,Mc2,gQ <sub>T</sub> 1g
<b>CV-17</b>	M <sub>(1)</sub> 2.5g,Mc7,gQ <sub>T</sub> 1g
<b>CV-18</b>	M <sub>(1)</sub> 2.5g,S <sub>T</sub> 1.5g,Mc7, Q <sub>T</sub> 1g

Almidón (M<sub>(1)</sub>), Sorbitol (S<sub>T</sub>), Metilcelulosa (Mc), Quitosano (Q<sub>T</sub>)

## 1. RESUMEN.

El desarrollo de biopolímeros para la aplicación en numerosas áreas es un tema de mucho interés en la actualidad, el cual está haciendo objeto de investigación, en este contexto se incluye la elaboración de espumas a partir de macromoléculas naturales. El objetivo de este trabajo fue formular y elaboraron espumas (biopolímeros) usando diferentes concentraciones de almidón (nativo y modificado), sorbitol, metilcelulosa y una concentración constante de quitosano. Para ello se realizó la modificación química del almidón nativo por entrecruzamiento con trimetafosfato, caracterizando tanto el almidón entrecruzado como nativo en su composición proximal, contenido de fósforo, grado de sustitución y propiedades funcionales. A partir de diferentes formulaciones de almidón (nativo y modificado), sorbitol, metilcelulosa y quitosano se prepararon las espumas, las cuales posteriormente fueron caracterizadas para determinar su contenido de humedad, propiedades físicas y químicas empleando técnicas de análisis termogravimétricos (TGA-DTG), espectroscopía Infrarroja (FTIR). Asimismo, se evaluó la microestructura de los biopolímeros mediante microscopía electrónica de barrido.

## **2. INTRODUCCIÓN.**

### **2.1 Planteamiento del problema.**

Las aplicaciones de los biopolímeros constituyen actualmente uno de los campos de mayor interés en el desarrollo de las macromoléculas, por su utilización en numerosas áreas. Sin embargo, la aplicación de estos materiales en las diferentes industrias requiere investigación en muchos aspectos. El desarrollo de nuevos biopolímeros ha evolucionado paralelamente a los avances en las tecnologías de síntesis, purificación y análisis, esto ha permitido orientar su uso en las diferentes áreas en las cuales los biopolímeros son parte importante de su composición. Es por ello que la ciencia e ingeniería de polímeros se interrelaciona con las otras ciencias, enfatizando su importancia en la elaboración de espumas biodegradables.

Una macromolécula de interés para este propósito es el almidón y especialmente el almidón termoplástico, el cual es en esencia un almidón modificado por la adición de un plastificante (agua, glicerina, sorbitol, etc.); así como por la adición de fibras celulósicas que mejoren sus propiedades mecánicas. Debido a su estructura con variaciones en los parámetros de modificación y copolimerización es factible mejorar y/o ampliar su rango de propiedades funcionales. En consecuencia se optimizarán sus propiedades funcionales como biopolímeros, ampliándose en especial sus propiedades mecánicas, variando las condiciones y concentraciones de entrecruzamiento por fosfatación, concentración y tipo de plastificante y de fibras celulósicas. Estas variaciones podrían inducir a la obtención de espumas biodegradables

### **2.2. Justificación.**

El almidón ha ganado importancia en el desarrollo de nuevos productos por el bajo costo y la alta disponibilidad a partir de diferentes fuentes amiláceas; tales como cereales, tubérculos y leguminosas. El almidón nativo se emplea en el sector industrial, principalmente en la fabricación de papel, en la preparación de pegas, en la industria textil (engomado de telas de algodón), en la industria

de alimentos preparados, en la industria farmacéutica, en la perforación de pozos petroleros y en la fabricación de dinamita entre otros. Dado que en los últimos años el consumidor se ha concientizado sobre el efecto dañino de los plásticos sintéticos, se ha aumentado el interés de investigar y desarrollar nuevos materiales biodegradables o bioplásticos. Se denomina bioplásticos al polímero biodegradable elaborado total o parcialmente con material biodegradable<sup>(1)</sup>. El biopolímero termoplástico es una formulación modificada con agentes plastificantes para poder conseguir fibras. El almidón también se puede convertir a un material termoplástico por la desestructuración granular en presencia de plastificantes, como resultado del proceso interno de disgregación de las relaciones de la infraestructura a consecuencia de las diferenciaciones por efecto del plastificante u otros agentes. Esta desestructuración puede tener lugar de forma continua, suave y gradual.

Existe mucho interés en la utilización de almidón termoplástico para el desarrollo de biopolímeros degradables, para la producción de bolsas desechables, platos, vasos, cucharas, tenedores, cuchillos y bolsas para la basura. Sin embargo, aun subsisten problemas en la estabilidad estructural de estos almidones termoplásticos o TPS (por sus siglas en inglés, Thermoplastic Starch). Los TPS desarrollados a partir de almidones nativos, presentan defectos provocados por su rigidez o fragilidad (debido a la absorción de agua) a la recristalización de las cadenas poliméricas de amilosa y amilopectina (por efecto del envejecimiento del material), la relajación del volumen libre y la poca miscibilidad de la amilosa y amilopectina en el plastificante (dado que se genera una separación de fases entre las cadenas poliméricas y el plastificante).

Una de las vías para mejorar las propiedades termoplásticas del almidón es la adición de agentes que refuercen las propiedades mecánicas de los biopolímeros tales como, la metilcelulosa y el quitosano. La metilcelulosa (MC) es un excipiente con gran versatilidad, lo que permite incorporarla en bajas concentraciones, en una amplia gama de formulaciones sólidas, líquidas y semisólidas. Esta versatilidad se debe a las importantes propiedades funcionales que tiene como el control reológico, capacidad para formar

películas, poder adhesivo, poder ligante y la propiedad de gelificación térmica reversible. A partir de soluciones acuosas de metilcelulosa pueden desarrollarse películas de alta transparencia y resistencia. Además son resistentes frente a la mayoría de los solventes orgánicos, grasas y aceites. Mediante la adición de plastificante las películas de MC pueden hacerse más elásticas y flexibles <sup>(2)</sup>.

El quitosano es un polielectrólito catiónico que se obtiene de la quitina, la composición y la estructura del quitosano son muy similares a la de la celulosa, la diferencia es que el quitosano tiene un grupo amino primario en el carbono 2 del anillo de la hexosa. Es un tipo de fibra procesada químicamente de los caparazones de los crustáceos. Al igual que otros tipos de fibra como el salvado de avena, el quitosano no es bien digerido por el cuerpo humano. Conforme pasa a través del tracto digestivo, parece que tiene la habilidad de pegarse con las grasas consumidas y sacarlas en las heces. Este polímero, también llamado “chitosán”, es un polisacárido lineal compuesto de cadenas distribuidas aleatoriamente de  $\beta$ -(1-4)-D-glucosamina (unidades desacetiladas) y N-acetiladas-D-glucosamina (unidad acetilada). El quitosano se produce comercialmente mediante la desacetilación de la quitina, que es un elemento estructural en el exoesqueleto de los crustáceos (cangrejos, gambas, langostas, etc). El grado de desacetilación (DA) puede ser determinado por espectroscopia (RMN), o por espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF): en los quitosano está en el rango de 60-100 %. El grupo amino en el quitosano tiene un valor de pKa que ronda los 6,5 razón por la cual él posee una ligera carga positiva y es soluble en medios ácidos o en soluciones neutras con dependencia de la carga del pH y del valor DA. En otras palabras, es un bioadhesivo y puede ligarse a las superficies cargadas negativamente tales como las membranas mucosas. Debido a esta propiedad física, permite el transporte de principios activos polares a través de las superficies epiteliales, siendo además biocompatibles y biodegradables <sup>(3)</sup>.

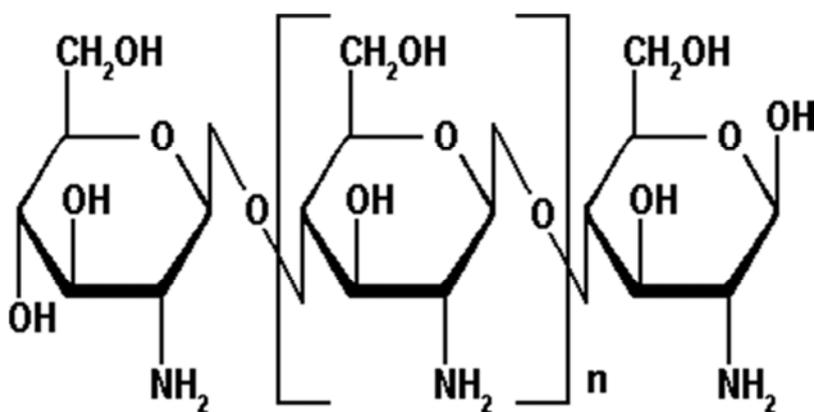


Figura 1. Unidades del polímero de β-(1-4)-D-glucosamina (quitosano)<sup>(3)</sup>

### 2.3 Almidón de yuca nativo.

La yuca (*Manihot esculenta Crantz*) es una planta originaria de América del Sur, usada principalmente para el consumo tanto humano como animal y, en un pequeño porcentaje para la obtención de almidón y otros usos industriales. El uso de esta planta se caracteriza por el consumo de su raíz. El almidón de yuca puede clasificarse como agrio y nativo (dulce). El almidón es un polímero natural cuyos gránulos consisten en estructuras macromoleculares ordenadas en capas y cuyas características en cuanto a composición, cantidad y forma varían de acuerdo con el tipo de fuente de la que provenga. Los gránulos de almidón están compuestos principalmente por amilosa y amilopectina, cuya proporción es variable dependiendo de la fuente del almidón. La composición química de ambas moléculas es de un polisacárido formado únicamente por unidades glucosídicas, es decir, es una macromolécula (o polímero) formada por gran cantidad de moléculas de glucosa que se repiten. El tamaño del gránulo de almidón de yuca, puede variar de 5 a 35 μm, su forma es entre redonda y achatada y su contenido de amilosa es alrededor del 17 %. Las figuras 2 y 3 ilustran la estructura de la amilosa y la amilopectina. Una de las principales propiedades del gránulo de almidón nativo es su semicristalinidad, donde la amilopectina es el componente dominante de la cristalización en la mayoría de los almidones. La porción cristalina está compuesta por estructuras de doble hélice formadas por puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo

de las cadenas lineales de la molécula de amilopectina y por cadenas externas de amilopectina unidas con porciones de amilosa<sup>(4)</sup>.

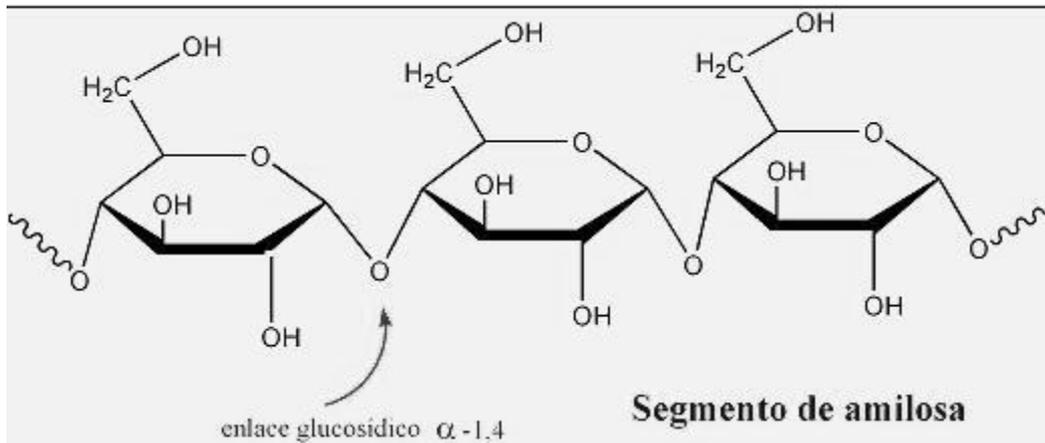


Figura 2. Segmento de amilosa<sup>(5)</sup>.

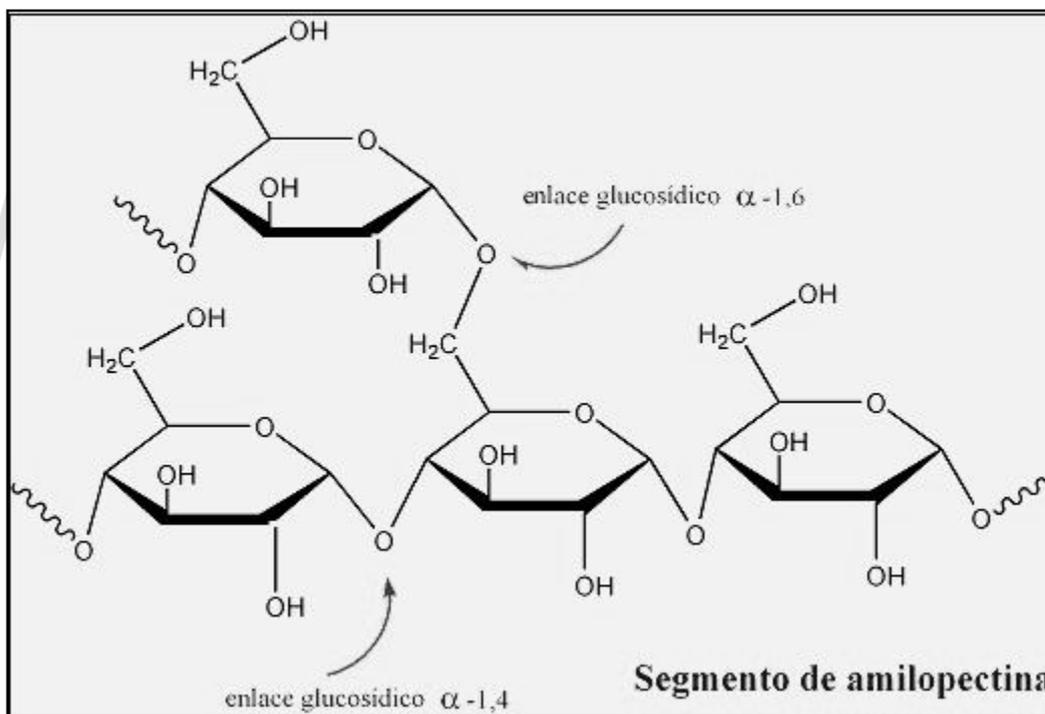


Figura 3. Segmento de amilopectina<sup>(5)</sup>.

#### 2.4. Propiedades del almidón.

Existen varias propiedades que posee el almidón y que determinan la forma en que debe tratarse, según el uso para el que se le requiera.

#### **2.4.1. Gelatinización y Formación de pasta.**

Según Ceballos<sup>(6)</sup>, la gelatinización y formación de pasta (“pasting”) se define como la pérdida de la semicristalinidad y deformación de las estructuras moleculares y granulares del almidón en presencia de calor y altas cantidades de agua, con muy poca o ninguna ocurrencia de despolimerización. La gelatinización y formación de pasta ocurre en un rango estrecho de temperaturas que varía dependiendo de la fuente del almidón. Por otro lado, no existe un límite efectivo entre la gelatinización y formación de pasta, sin embargo un proceso antecede al otro. Por lo que en lo sucesivo se referirá como gelatinización al proceso que los involucra a ambos. El almidón de yuca generalmente gelatiniza en agua a temperaturas entre los 60 y 67 °C. El proceso de gelatinización del almidón requiere de temperatura y agua, y consiste en un hinchamiento progresivo del gránulo de almidón debido a que el agua penetra en su estructura molecular. Inicialmente el agua penetra en las zonas amorfas y posteriormente por efecto de energía térmica va invadiendo las zonas cristalinas. La movilidad térmica de las moléculas y la disolución debida al hinchamiento generan una disminución de la cristalinidad por el desenrollado de las dobles hélices, hasta que la estructura granular se fragmenta casi por completo y se pierde la estructura granular. La viscosidad de la mezcla depende de la concentración, y de la absorción de agua por parte del almidón y de la salida al medio acuoso de los componentes amiláceos de bajo peso molecular. Cuando ocurre la gelatinización, los gránulos hinchados del almidón ocupan los espacios vacíos. La viscosidad aumenta con la temperatura hasta la fragmentación de los gránulos, que se desintegran y se disuelven generando una disminución de la viscosidad. En condiciones de alta concentración de almidón (límite de agua), como suele suceder cuando se pretende obtener un almidón termoplástico, el comportamiento es diferente. Mientras más rigidez haya, se produce una mayor resistencia a la movilidad del líquido debido al choque entre los gránulos hinchados, lo que genera una alta viscosidad. En estas condiciones, cuanto más calor se adiciona al sistema, el agua retenida desintegra la estructura ordenada de los gránulos, y la amilosa comienza a difundirse formando un gel que finalmente soporta los gránulos compuestos ante todo por amilopectina<sup>(7,8,9)</sup>.

#### **2.4.2. Retrogradación.**

Posterior a la gelatinización, en el momento en que deja de introducirse calor y comienza la etapa de enfriamiento, la viscosidad crece de nuevo y se presenta el fenómeno denominado retrogradación. La retrogradación se define como un incremento espontáneo del estado del orden, es decir, una reorganización de los puentes de hidrógeno y reorientación de las cadenas moleculares. Paralelamente se genera una disminución de la solubilidad en el agua fría y un incremento de la turbidez<sup>(10)</sup>.

#### **2.4.3. Transición vítrea.**

La transición vítrea de un material polimérico se refiere al cambio inducido por el calor sobre las características de un polímero, el cual con el incremento de la temperatura pasa de sólido a frágil y de quebradizo a flexible, la temperatura a la cual ocurre este fenómeno se conoce como temperatura de transición vítrea, que tiene influencia sobre varias propiedades del polímero, entre las cuales se encuentran la rigidez de las cadenas, entrecruzamiento de cadenas, presencia de cristales, incremento de las secciones amorfas, entre otras<sup>(4)</sup>.

#### **2.4.4. Desestructuración.**

La desestructuración del almidón nativo consiste en la transformación de los gránulos de almidón cristalino en una matriz homogénea de polímero amorfo, acompañada por la ruptura de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de almidón, de un lado, y la despolimerización parcial de las moléculas, del otro<sup>(11)</sup>, el proceso de desestructuración puede generarse por la aplicación de energía (mecánica o térmica) al almidón. Los factores químicos y físicos involucrados son temperatura, esfuerzo cortante, como el que generan las extrusoras e inyectoras, tasa de esfuerzo, tiempo de residencia, contenido de agua y cantidad de energía aplicada<sup>(12)</sup>.

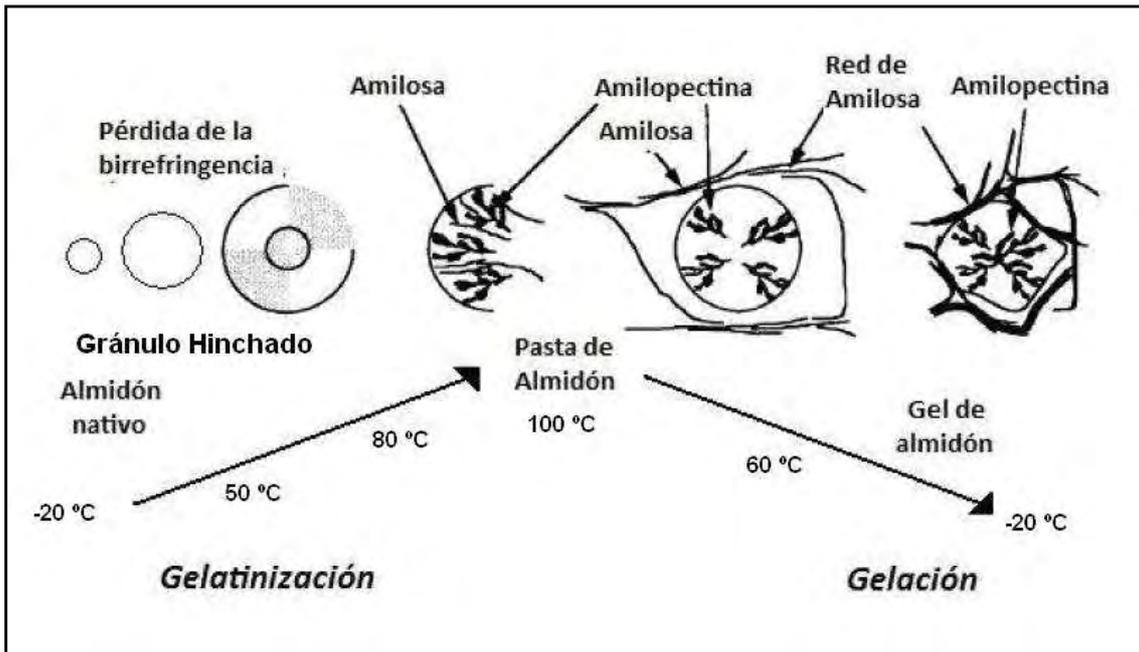


Figura 4. Transiciones de fases en el almidón por influencia hidrotérmica<sup>(13)</sup>.

## 2.5. Almidón modificado.

Es cualquier derivado de almidón, cuya preparación involucre la modificación de una o más propiedades del mismo, por la incorporación de un componente ajeno a su estructura básica. La modificación de almidones nativos puede involucrar un cambio en la forma física, una degradación controlada y/o la introducción de grupos funcionales<sup>(14,15)</sup>, por lo general las modificaciones químicas del almidón se dan a través de reacciones de derivación tales como eterificación, esterificación, entrecruzamiento y descomposición (hidrólisis ácida o enzimática u oxidativa del almidón) o por tratamientos físicos usando calor y/o humedad. La mayoría de los almidones modificados químicamente, son producto de la introducción de grupos sustituyentes en los grupos hidroxilos de la molécula, con agentes químicos capaces de reaccionar en diferentes condiciones, las cuales deben ser relativamente bajas para la industria.

## 2.6. Clasificación de las modificaciones.

Según Thomas y Atwell<sup>(16)</sup> las modificaciones químicas pueden ser:

- a) Monofuncionales: Usando anhídrido acético y óxido de propileno.
- b) Polifuncionales: Usando oxiclорuros de fosfato y epiclorhidrina.
- c) Doble derivación: Un ejemplo es el anhídrido acético más oxiclорuros de fósforo.
- d) Oxidativas: Oxidación con hipoclorito de sodio por formación de grupos carboxílicos y carbonilos a expensas del OH.
- e) Hidrolíticas: Hidrólisis ácida para el acortamiento de cadenas.

Según Ligh<sup>(17)</sup> y Wurzburg<sup>(18)</sup>, Thomas, y Awell<sup>(16)</sup> y Singh<sup>(19)</sup>, las modificaciones químicas se dividen en:

- a) Método de conversión (hidrólisis, oxidación, dextrinización y conversión enzimática).
- b) Métodos de derivación (entrecruzamientos, estabilización y la adición de grupos funcionales).

www.bdigital.ula.ve

**Tabla 2: Diferentes tipos de modificación de los almidones y técnicas de preparación <sup>(18)</sup>.**

<b>Modificación</b>	<b>Tipo</b>	<b>Preparación</b>
Física	Tratamiento calor/humedad Pregelatinización	Tratamiento con calor húmedo, por debajo de la temperatura de gelatinización y agua limitada
Conversión	Hidrólisis parcial ácida.	Tratamiento con ácido clorhídrico, orto fosfórico o sulfúrico.
	Hidrólisis parcial enzimática	Tratamiento en solución acuosa a temperaturas inferiores al punto de gelatinización con una o más enzimas amilolíticas grado alimenticio.
	Tratamiento álcalis	Tratamiento con hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.
	Oxidación / Blanqueamiento	Tratamiento con peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio, o cloruro de sodio, dióxido de sulfuro, permanganato de potasio o persulfato de amonio.
	Piroconversión / dextrinización	Piridextrinas, preparadas por tostados secos del almidón acidificado.
Derivación	Eterificación	Almidón hidroxipropilo, esterificación con óxido de propileno.
	Esterificación	Almidón acetato-esterificación con anhídrido acético o vinil acetato.
	Entrecruzamiento	Dialmidón adipato acetilado-esterificación con anhídrido acético y/o anhídrido adípico.
	Doble modificación	*Monoalmidón fosfato-esterificación con ácido orto fosfórico u ortofosfato de sodio o potasio, o tripolfosfato de sodio. *Dialmidón fosfato-esterificación con trimetafosfato de sodio u oxiclورو de fósforo. *Dialmidón fosfatado fosfato-combinación de tratamiento anteriores. *Dialmidón acetilado fosfato-esterificación por trimetafosfato de sodio u oxiclورuros de sodio combinado con esterificación por anhídrido acético o vinil acetato. *Dialmidón hidroxipropil fosfato esterificación por trimetafosfato de sodio u oxiclورuros de fósforo combinados con eterificación por óxido de propileno.

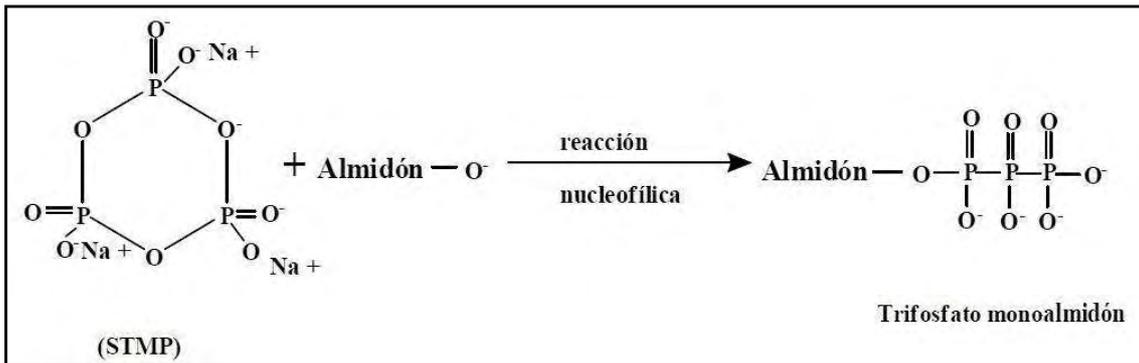
## 2.7. Tipos de agentes entrecruzantes.

Dentro de las modificaciones químicas más empleadas en la industria de alimentos se mencionan las modificaciones por entrecruzamiento o también llamados almidones “cross-linked” o entrecruzados por sustitución. Los almidones entrecruzados, incrementan su estabilidad durante la cocción, especialmente bajo condiciones de fuerza de corte y baja acidez. Sin embargo, el entrecruzamiento reduce la claridad de la pasta y la estabilidad bajo condiciones de almacenamiento en frío. Los agentes entrecruzantes más usados son trimetafosfato de sodio (STMP), fosfato monosódico (STPP), epiclorhidrina (EPI), oxiclورو de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ). Una mezcla de ácido adípico y anhídrido acético y cloruro de vinilo.

### 2.7.1. Oxiclورو de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ).

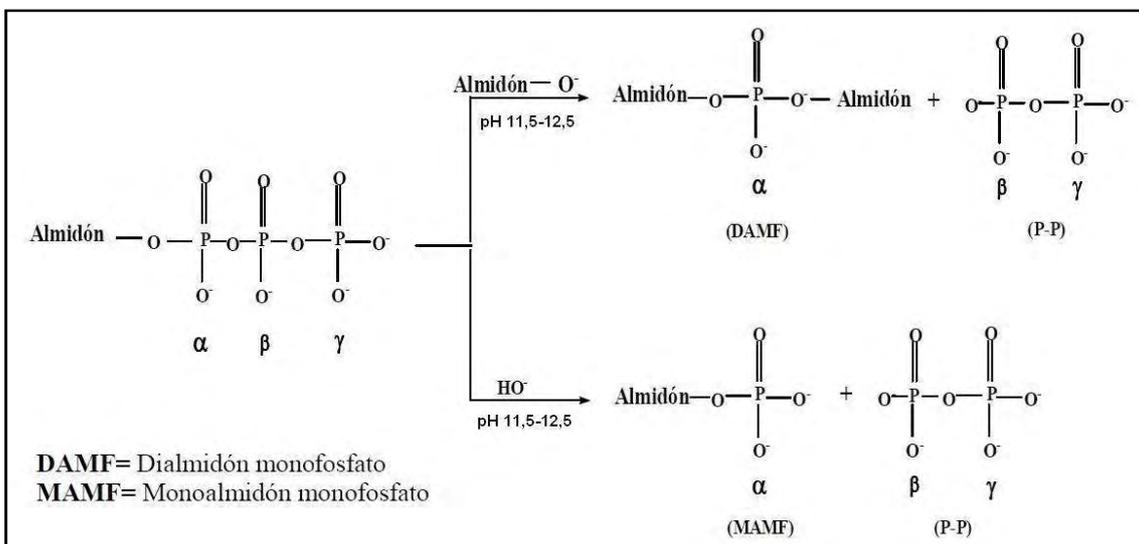
Es un agente entrecruzante eficiente en dispersiones con pH mayores a 11 y en presencia de una sal neutra. Cuando este reactivo se le agrega a la dispersión de almidón, el cual se encuentra en condiciones alcalinas en un rango de pH 8-12, el grupo fosfato hidrofílico reacciona inmediatamente con grupo  $\text{OH}^-$  (hidroxilo) del almidón, formando el dialmidón. La eficiencia de esta reacción es mayor a pH >11 y en presencia de sulfato de sodio. Cuando el oxiclورو de fósforo se le adiciona a la dispersión de almidón, el ion cloruro reacciona inmediatamente con el agua y se forma dicloruro de fósforo, probablemente éste sea el agente entrecruzante, sin dejar tiempo para que el oxiclورو de fósforo se difunda al interior del gránulo. Los dos cloruros restantes del dicloruro de fósforo reaccionan con el agua, casi simultáneamente. El oxiclورو de fósforo debe ser adicionado a la dispersión de fósforo rápidamente para generar dicloruro de fósforo el cual reacciona con el gránulo para efectuar el entrecruzamiento. Liu<sup>(20)</sup> y Quan<sup>(21)</sup> encontraron que la temperatura pico ( $T_p$ ) o de máxima viscosidad de gelatinización del almidón de maíz entrecruzado con  $\text{POCl}_3$  aumentó con el nivel de reactante adicionando; mientras que, los valores de entalpía disminuyeron.





**Figura 6.** Reacciones de STMP con almidón <sup>(23)</sup>.

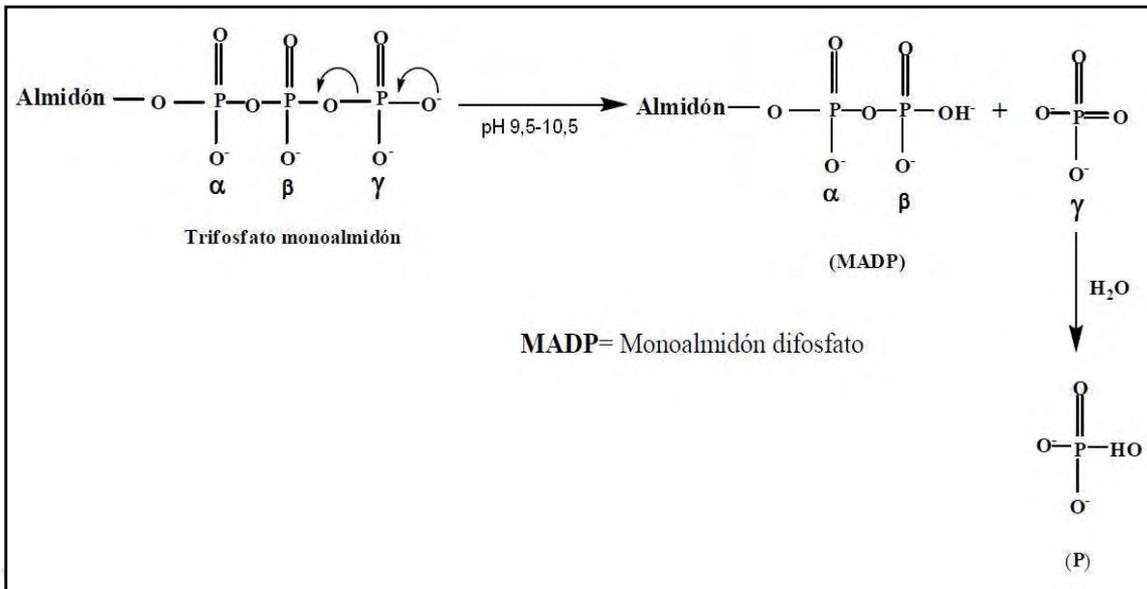
Los tres grupos fosforil, a lo largo de la cadena, tienen un ácido fuertemente ionizable con un  $pK_a = 3$ ; mientras que los grupos  $\gamma$ , tienen un grupo ácido débilmente ionizado a un  $pK_a$  entre 8 y 9. Aparentemente los pirofosfatos en el compuesto intermediario ionizado, son más fáciles de separar que los grupos ortofosfatos cuando el ion hidróxido o el ion alcoholato-almidón atacan, al producto intermediario, trifosfato monoalmidón a pH entre 11,5 y 12,5 el ataque de ion  $RO^-$  u  $OH^-$  en el fósforo  $\alpha$  del grupo trifosfato es más eficaz que cualquiera de los átomos de fósforo  $\beta$  o  $\gamma$  formando solamente dialmidón monofosfato (DAMF) y monoalmidón, monofosfato (MAMF), figura 7.



**Figura 7.** Reacción de transformación del trifosfato monoalmidón a mono y dialmidón fosfato <sup>(23)</sup>.

Este mecanismo de reacción explica como se forma el monoalmidón a monofosfato (MAMP). Sin embargo, a  $pH = 10,5$ : la concentración de

alcoholato almidón se reduce aproximadamente a un 90 %, la reacción de RO<sup>-</sup> con el almidón trifosfato intermediario es lenta. Asimismo, el almidón tripolifosfato reacciona lentamente por un mecanismo de competencia, al parecer el grupo γ-fosforil se pierde mediante mecanismo de eliminación; en un proceso unimolecular (Figura 8).



**Figura 8.** Reacción de eliminación del grupo γ-fosforil, para formar monoalmidón difosfato (Error! Marcador no definido.23)

### 2.7.3. Epiclorhidrina.

Es un oxirano derivado del 3-cloro-1-propeno y comúnmente se le conoce como (1-cloro-2,3-epoxipropano), tiene una facilidad para reaccionar con nucleófilos, incluyendo a nucleófilos biológicos, para unirse con ellos, cuando el anillo de oxirano se abre por el ataque nucleofílico, el ion alcóxido que se forma, desplaza al ion cloruro intermolecularmente dando un nuevo oxirano (figura 8), este anillo se abre con otra reacción de sustitución nucleofílica<sup>(24)</sup>.

Este mecanismo de reacción del almidón con el agente entrecruzante ocurre en varios pasos, una reacción multifuncional en la cual una o dos moléculas de epiclorhidrina pueden ser consumidas para formar un solo enlace entrecruzado. De esta reacción se obtiene almidón-glicerol (figura 10 a-b),



Esta reacción del almidón con epiclorhidrina en medio alcalino heterogéneo ocurre por la formación del anión almidón  $O^-$ , por lo que la clave en esta reacción es la formación del anión en el gránulo de almidón en suspensión <sup>(25)</sup>.

## **2.8. Agentes estabilizadores de espumas.**

Frecuentemente las sustancias que son buenos agentes emulsificantes resultan efectivas para estabilizar espumas. Los agentes estabilizadores o emulsificantes pueden ser: agentes tensoactivos de bajo peso molecular o biopolímeros procedentes de materiales biológicos, por ejemplo, proteínas o polisacáridos <sup>(26)</sup>.

## **2.9. Tensoactivos de bajo peso molecular.**

Los agentes tensoactivos de bajo peso molecular son moléculas que constan de una parte lipofílica o no polar y otra parte hidrofílica o polar. La parte no polar de la molécula puede estar constituida por hidrocarburos o fluorocarbonos. La parte polar es compatible con agua y pueden ser: aniónica como los alquil sulfatos ( $R-CH_2-O-SO_3^-$ ) o catiónica, como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio o bromuro de cetiltrimetilamonio,  $C_{16}H_{33}N(CH_3)Br$ , o no iónica como el monoéster de sorbitán o glicerol diéster. Los tensoactivos no iónicos son habitualmente solubles en una de las fases y no reaccionan con los iones de carga opuesta. Debido a esto son utilizados ampliamente en la industria alimenticia <sup>(26)</sup>. Los agentes tensoactivos corresponden al grupo de ésteres grasos de sorbitán (no-iónicos). Los sorbitanes comerciales son mezclas de compuestos de sorbitol esterificado y ésteres de poli(óxido de etileno) y sorbitán (no-iónico). Para incrementar el carácter hidrófilo de los ésteres de ácidos grasos con el sorbitán, se adicionan cadenas de poli(óxido de etileno) con grupos funcionales hidrofóbicos. Los valores del balance hidrofílico-lipofílico (HLB) de estos compuestos van desde aproximadamente 10 a 19, en función del ácido graso presente <sup>(27)</sup>. El HLB es una relación de porcentajes, en peso, de grupos hidrofílicos y lipofílicos de una molécula

tensoactiva. La escala va de 0 a 20. Los tensoactivos con valores menores a 9 son lipofílicos y de 11 a 20 son hidrofílicos. Griffin<sup>(28)</sup> desarrolló ecuaciones para calcular valores del HLB para emulsificantes no iónicos. Los valores del HLB para conseguir una emulsión estable requieren, por lo general, de una mezcla de dos o más emulsificantes (combinaciones de compuestos lipofílicos e hidrofílicos). El porcentaje en peso para una mezcla con un valor de HLB = X, se obtiene mezclando un emulsificante A con HLB<sub>A</sub> con un emulsificante B, de HLB<sub>B</sub> de acuerdo con la siguiente relación:

$$\%A = \frac{100(X - HLB_B)}{HLB_A - HLB_B} \quad (1)$$

$$\%B = 100 - \%A \quad (2)$$

## 2.10. Biopolímeros.

### 2.10.1 Proteínas.

Las proteínas han sido ampliamente usadas para formar y estabilizar espumas alimenticias. Se ha encontrado que las proteínas que estabilizan espumas generalmente reúnen las siguientes características: 1) Presentan altas velocidades de difusión y adsorción en la interfase; 2) Se desenvuelven rápidamente en la interfase y se vuelven a reorientar para formar películas interfaciales capaces de atrapar y retener aire<sup>(29)</sup>; 3) La película de la proteína que rodea el aire debe ser lo suficientemente fuerte para retener la humedad, los choques o perturbaciones mecánicas y esfuerzos cortantes durante la formación de espuma<sup>(30,31)</sup>. Sin embargo, la cinética de adsorción en la interfase es afectada por el tipo de conformación de la proteína, es decir, si es globular flexible o rígida, como la p-caseína y la albúmina de suero bovino, respectivamente o ramificada como la lisozima. Las conformaciones de las

proteínas en las interfases se ven a su vez afectadas por sus dimensiones moleculares, su distribución de residuos de aminoácidos hidrofílicos/lipofílicos, y por su estructura en solución<sup>(30)</sup>. La albúmina de huevo es una proteína globular, funciona como espumante y es empleada en la obtención de pasteles o postres, por ejemplo. La proteína funciona como un agente tensoactivo reduciendo la tensión en la interfase aire/líquido. También forma películas cohesivas en las interfases estabilizando las burbujas de las espumas<sup>(32)</sup>.

### **2.10.2 Polisacáridos.**

En forma genérica se conoce como polisacáridos a todos los polímeros de origen biológico constituidos por unidades de carbohidratos unidas predominantemente por enlaces glicosídicos<sup>(33)</sup>. Los polisacáridos se encuentran ampliamente distribuidos en plantas (terrestres y acuáticas) hongos, bacterias, insectos, crustáceos, moluscos y mamíferos en donde se encuentran formando parte de la pared celular, del espacio extracelular o de estructuras de reserva de energía. La celulosa y la quitina constituyen los polisacáridos de mayor abundancia en la naturaleza. Su extensa distribución biológica y diversidad de funciones, son resultado, principalmente, de su estructura estereoquímica y capacidad para adoptar estados físicos diversos: cristalinos, amorfos y en redes gelificadas, dependiendo de su estado conformacional y/o grado de hidratación.

### **2.10.3. Jerarquía de estructura.**

Los polisacáridos, al igual que las proteínas tienen diferentes niveles de organización molecular. Estos van desde la naturaleza química de los residuos de azúcar constituyentes y su secuencia dentro del polímero (estructura primaria), hasta ensamblados moleculares de orden terciario y cuaternario. Estos niveles de estructura determinan el papel de los polisacáridos en los tejidos, en donde confieren estructura y soporte, almacenan energía metabólica y llevan a cabo otras funciones biológicas específicas<sup>(33)</sup>.

#### **2.10.4 Monómeros.**

La unidad básica que compone a los polisacáridos es un anillo de azúcar generalmente de seis miembros (tipo piranosa), compuesto de cinco átomos de carbono y uno de oxígeno. Éste se forma por un enlace hemiacetal, entre el oxígeno del carbono 1 y el carbono 5. La conformación más estable es la de silla, en ésta el sustituyente en el C(6) es ecuatorial, alejado del anillo<sup>(34)</sup>. Otras causas de variabilidad estructural o química, la confieren: grupos sustituyentes cargados, por ejemplo:  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{NH}_3^+$ ,  $\text{SO}_3^-$ , grupos acetilo ( $-\text{COCH}_3$ ), grupos metoxi ( $-\text{O}-\text{CH}_3$ ), formación de anillos anhídridos (por ejemplo: en 3,6-anhidro galactosa).

#### **2.10.5 Cadenas poliméricas.**

Al construir una cadena de polisacárido, los monómeros de carbohidrato están unidos por enlaces covalentes que conectan el C(1), a través de un puente de oxígeno, a un átomo de carbono de la siguiente unidad, estos enlaces se conocen como enlaces glicosídicos, formando un enlace acetal. A diferencia de las proteínas, es posible formar diferentes polisacáridos a partir de la misma unidad monomérica dependiendo de la geometría del enlace. Cuando los residuos de monosacárido que constituyen la cadena son los mismos, se trata de homopolisacáridos, que pueden ser lineales o ramificados. En los heteropolisacáridos se encuentran residuos de azúcar de diferentes tipos dentro de la misma estructura<sup>(35)</sup>, y presentan mayor complejidad estructural.

#### **2.10.6 Polisacáridos en solución.**

Una cadena de polisacárido en solución no adopta una conformación única sino que está fluctuando continuamente alrededor de una conformación estable descrita por parámetros estadísticos<sup>(34)</sup>. Debido a que los polímeros de carbohidratos contienen múltiples enlaces glicosídicos internos, su

conformación es el resultado de estas fluctuaciones independientes y de las contribuciones estructurales diversas al equilibrio termodinámico. En general, la presencia de ramificaciones, de grupos cargados y de enlaces 1-6 contribuyen a la solubilización, al favorecer directamente un aumento de entropía conformacional<sup>(34)</sup>.

### **2.10.7 Sorbitol.**

Es un polialcohol o alcohol polihídrico de azúcar, cuya fórmula empírica es  $C_6H_{14}O_6$ . Se obtiene por hidrogenación catalítica o reducción electrolítica de la glucosa. En la naturaleza el sorbitol es uno de los tres glúcidos (sacarosa, almidón y sorbitol) principales producidos por la fotosíntesis en las hojas adultas de ciertas plantas de las familias Rosaceae y Plantaginaceae. Se encuentra en cantidades apreciables en las algas rojas y, junto a la fructosa, la glucosa y la sacarosa, en frutos como las peras, las manzanas, las cerezas y los melocotones o duraznos. Es un sólido higroscópico que se utiliza en la industria como humectante para mantener diversos productos con un grado de humedad apropiado, se utiliza en la elaboración de alimentos, fármacos y productos químicos, acondicionador de papel, textiles, colas y cosméticos, también como emulsionante en la fabricación de pasteles y dulces para impedir que se separen la fase acuosa y la fase grasa en estos alimentos<sup>(36)</sup>. El sorbitol es más resistente a la degradación bacteriológica que el azúcar. Esta resistencia también hace menos vulnerable al crecimiento de molde que la mayoría del otro humectante que plastifica el material. El sorbitol es químicamente inerte y compatible con muchas sustancias químicas. Generalmente los hexitales y particularmente el sorbitol tienen la capacidad de quelatar los iones de hierro, de cobre y del aluminio en soluciones acuosas<sup>(37)</sup>.

## 2.11. Películas comestibles y recubrimientos.

Se define como una capa continua comestible preformada, la cual es colocada sobre o entre los alimentos; mientras que los recubrimientos comestibles se aplican directamente al alimento y se forman en la superficie del producto<sup>(38,39)</sup>. Las películas y coberturas comestibles son realizadas a base de distintos materiales poliméricos, entre ellos, proteínas, polisacáridos (carbohidratos y gomas) o lípidos. Los plastificantes y otros aditivos se combinan para modificar las propiedades físicas y la funcionalidad de las películas. Los mecanismos de formación de las películas incluyen las fuerzas intermoleculares, tales como los enlaces covalentes, y/o uniones electrostáticas como enlaces hidrofóbicos y las interacciones iónicas<sup>(40)</sup>.

El uso de películas y coberturas comestibles no sólo mejora la calidad de los productos alimenticios, sino que también son utilizados como transportadores de agentes antioxidantes, antimicrobianos, y de otras sustancias bioactivas, que podrían mejorar las características del producto, tales como resaltadores del aroma y sabor<sup>(40,41,42)</sup>. Entre los polímeros naturales más utilizados para la elaboración de coberturas y películas comestibles, se encuentran los polisacáridos así como también las proteínas, los cuales son considerados buenas barreras a los gases, como el oxígeno, debido a su ordenada red conformada por puentes de hidrógeno. Sin embargo tales materiales presentan como desventaja, sus limitadas capacidades como barrera frente al vapor de agua debido a la naturaleza hidrofílica de los mismos<sup>(43,44)</sup>. Asimismo películas y revestimientos compuestos, se pueden formular para combinar las ventajas tanto de los lípidos como de los componentes hidrocoloides. Por un lado el componente lipídico en la formulación de la cobertura puede servir, como buena barrera al vapor de agua, mientras que los componentes hidrocoloides pueden proveer una barrera selectiva, frente al oxígeno y dióxido de carbono, así como también como soporte matriz.

## 2.12. Espumas.

Las espumas son definidas como un sistema de dos fases: La fase dispersa, constituida por burbujas de gas y la fase continua constituida por lamelas que rodean a la fase dispersa<sup>(30, 45)</sup>. Sin embargo, en contraste con las emulsiones, las espumas vuelven aún más complejo su estudio debido a las grandes diferencias entre las densidades de la fase dispersa y la fase continua, presentan además, una fase dispersa no coloidal. Las películas que separan las burbujas son de pocos nanómetros de espesor, las dispersiones con gran concentración de burbujas de gas en el seno de la solución surfactante difícilmente establecen un equilibrio, su estructura varía en función del tiempo debido a la difusión de gas entre las burbujas, el drenado de líquido y la coalescencia de las burbujas<sup>(46)</sup>. De aquí, que tales sistemas son potencialmente muy inestables y requieren la presencia de un agente para estabilizarlas.

### 2.12.1. Formación de la espuma.

La formación de una espuma depende de la presencia de un espumante en la fase continua, antes de la dispersión del gas. Los líquidos puros y las disoluciones saturadas (excepto los tensoactivos) no producen espuma. Las espumas se pueden formar por dispersión: ya sea inyectando gas en la disolución espumante a través de orificios o se introduce por batido de la disolución con paletas o cintas giratorias. También se pueden formar por condensación, disolviendo el gas a presión, en la disolución que interesa espumar. Cuando disminuye la presión, parte del gas disuelto la abandona y se expande todo el gas para crear espuma. En el caso de una espuma acuosa, las moléculas tensoactivas son de dos grupos químicos cuya solubilidad en agua es muy diferente. Uno de los grupos es hidrófilo; es decir, muy soluble en agua: el otro es hidrófobo, muy insoluble en agua. El grupo hidrófobo más importante es la cadena de hidrocarburos  $C_nH_{2n+1}$ . La actividad depende del tamaño de estos grupos y de sus solubilidades relativas. Como consecuencia de sus diferentes solubilidades, los agentes tensoactivos se acumulan en la superficie.

En particular, los grupos hidrófobos se acumulan en la interfase aire-agua. Para las moléculas tensoactivas la superficie no es tan energéticamente desfavorable como lo es para las moléculas de agua. Por tanto, la tensión superficial disminuye, sin esta reducción el líquido no podría evolucionar desde su estado inicial, en el que la superficie libre es mínima, hasta un estado espumoso, en el que la concentración de películas hace que la superficie del líquido sea considerablemente mayor. Sin embargo, la solubilidad de las moléculas tensoactivas tiene un límite: cuando éste se alcanza (en una masa líquida o en la película individual de una espuma), la tensión superficial ya no puede disminuir más, debido a que las moléculas tensoactivas que se añaden al líquido no pueden incorporarse a la disolución. En lugar de ello, las moléculas tensoactivas empiezan a asociarse entre sí, dando lugar a la formación de micelios dinámicos. Estos micelios son agregados subsuperficiales de moléculas tensoactivas en los que los grupos hidrófobos de algunas moléculas, que se van agrupando con el fin de disminuir su contacto con el agua que les rodea. Las moléculas tensoactivas pueden constituir también una fase de cristal líquido en la que las moléculas se ordenan de forma bastante rígida en una determinada dirección, pero son libres de moverse en otras direcciones.

### **2.12.2. Estabilización de la espuma.**

La presencia de moléculas tensoactivas estabiliza la espuma a través de dos fenómenos relacionados: el efecto Gibbs y el efecto Marangoni

#### **2.12.2.1. El efecto Gibbs.**

Se produce al estirar una película delgada que contiene moléculas tensoactivas en disolución. El estiramiento aumenta la superficie de la película y abre así la posibilidad de que lleguen a la superficie nuevas moléculas tensoactivas. Sin embargo la tensión superficial aumenta y cuando se alcanza el equilibrio (es decir, cuando las proporciones de moléculas tensoactivas en la

superficie y en el interior del líquido ya no cambian) en la superficie del líquido existen menos moléculas tensoactivas por unidad de superficie. El efecto Gibbs determina que una película estirada intente contraerse, de forma análoga a lo que sucede en una membrana elástica; de hecho, el efecto Gibbs suele denominarse también elasticidad de Gibbs y siempre depende de la concentración del agente tensoactivo según se ha observado<sup>(47)</sup>.

#### **2.12.2.2. El efecto Marangoni.**

Es transitorio y se produce debido a que se requiere cierto tiempo para que las moléculas tensoactivas se difundan hasta la superficie de una película recién estirada. Por tanto, la concentración de tensoactivos en la superficie es inicialmente muy baja y la tensión superficial es aun mayor de lo que predice el cálculo de la magnitud del efecto Gibbs. La tensión disminuye lentamente hasta alcanzar el valor Gibbs a medida que los agente tensoactivos se difunden hacia la superficie y se equilibra la película. Cuando actúan conjuntamente, el efecto Gibbs y el efecto Marangoni tienden a estabilizar las fluctuaciones de las espumas. En todos los casos, el objetivo tecnológico es el de controlar los procesos que promueven la inestabilidad. Estos son principalmente los procesos de drenado de la fase continua de las delgadas películas entre las burbujas y el efecto de envejecimiento de Ostwald, que consiste en una recristalización en que las partículas mas pequeñas del sólido son sustituidas por otras mayores así pues, en un sistema cerrado el envejecimiento cristalino supone un aumento de tamaño de las partículas, ampliando la distribución de tamaño de partículas del sólido y disminuyendo el número total de partículas existentes<sup>(48)</sup>.

### **2.12.3. Características de las espumas.**

#### **2.12.3.1. Volumen.**

El volumen y las propiedades de las espumas varían con los métodos y equipos utilizados para su preparación, Phillips y col.,<sup>(30)</sup> propusieron un método para determinar las propiedades de espumado de las proteínas para aplicaciones básicas e industriales. Estos autores, remarcaron que el método más útil para la comparación de las propiedades de espumado es por batido, ya que este método se relaciona mejor con el proceso industrial, la investigación realizada por ellos comprende la formación de dispersiones y batidos de dispersiones de proteínas en un mezclador.

#### **2.12.3.2. Densidad de la espuma.**

Es un parámetro relacionado con la capacidad de agente espumante para aumentar el volumen de una disolución, en sistemas alimenticios el agente espumante puede ser alguna proteína, polisacáridos o grasas, usualmente se necesita saber hasta que punto el agente espumante es capaz de incorporar aire a una disolución, la densidad puede indicar la capacidad de incorporación del aire a la disolución, cuando el valor de la densidad se mantiene constante en función del tiempo y bajo la acción mecánica del aspa de una batidora Phillips<sup>(30)</sup>.

La densidad de una espuma también se ha medido por el método de conductividad eléctrica<sup>(49)</sup>. El procedimiento consiste en hacer pasar nitrógeno prehumidificado a través de la solución de agente espumante de tipo aniónico, catiónico o no iónico para formar espuma que asciende continuamente a través de una columna vertical. Esta columna está equipada con celdas de conductividad eléctrica dispuestas a diferentes alturas de la columna, la densidad de la espuma medida a diferentes alturas de la columna se relaciona con la tasa de coalescencia de la espuma.

### **2.12.3.3. Estabilidad de una espuma.**

Es un término que indica la capacidad de los agentes espumantes para formar películas y estructuras lamelares en la espuma, con características fisicoquímicas que permiten resistir las perturbaciones del medio que les rodea. Además, las películas formadas deben estar en equilibrio con las fases continuas y dispersas para evitar el colapso de las burbujas y el drenado de las espumas.

Para medir la estabilidad se ha recurrido a varios métodos, como estudios sofisticados para medir líquido drenado de espuma utilizando equipos de radiaciones magnéticas nucleares. Este método es de alta precisión pues describe el comportamiento a través del drenado de líquido inmediatamente después de haber formado la espuma. Espinosa-Paredes y Soria<sup>(50)</sup> presentaron un método analítico y numérico para determinar la estabilidad lineal de la fase dispersa en un medio continuo. El método consiste en determinar la velocidad de propagación de las ondas de la fase dispersas en la fase continua. Otro método que podemos descartar es el de Phillips<sup>(30)</sup>, en donde la estabilidad se relaciona con el tiempo que tarda una espuma en disminuir la mitad de su volumen como consecuencia del drenado del líquido interlamelar. Adicionalmente el comportamiento del drenado del líquido en una espuma se puede estudiar en función del tiempo y proporcionar información a través de su cinética como se ha reportado<sup>(51)</sup>, para diferentes proteínas.

### **2.12.3.4. Morfología de la espuma.**

Para definir la morfología de una espuma real, es necesario distinguir entre espumas húmedas y espumas secas. En una espuma húmeda el contenido de líquido es elevado y, por lo tanto, las paredes de las celdas son gruesas. Como consecuencia, las celdas, suficientemente alejadas unas de otras, no resultan distorsionadas, de aquí que las celdas sean esféricas, por la misma razón que los son las gotas de agua: la tensión superficial determina que la burbuja aislada (o las gotas) presentan una forma esférica, pues, de este modo su

superficie es mínima. A medida que el líquido abandona la espuma es decir, que a medida que la espuma se seca, su geometría se torna más compleja, las celdas separadas entre sí por paredes más delgadas, sufren su influencia mutua, y debido a ello, las burbujas esféricas se convierten en poliedros. El líquido de una espuma poliédrica se distribuye entre las películas y las llamadas fronteras de Plateau, es decir, los canales que se forman en los lugares en que se encuentran las películas. La curvatura de estas fronteras manifiesta que la presión en su interior es menor que la presión en las celdas y en las películas. La consiguiente “succión de las fronteras” tiene efectos desestabilizadores, puesto que tiende a retirar el líquido de las películas. El balance de fuerzas es tal que, en muchos casos la mayoría del líquido de una espuma se encuentra en las fronteras de *Plateau*<sup>(52)</sup>. Cuando tres películas forman una frontera de *Plateau*, los ángulos que determinan son idénticos e iguales a 120°, debido al equilibrio de las fuerzas de tensión superficial. Más aún, el empaquetamiento de dodecaedros pentagonales ha servido de modelo para estudiar las relaciones entre contenido de líquido, tamaño de las celdas, espesor de las películas y curvaturas de las fronteras de *Plateau*. Un poliedro irregular denominado betatetracaidecaedro se aproxima mucho más a las formas de las películas que se encuentran realmente en una espuma. Afortunadamente, los cálculos teóricos de muchas propiedades de las espumas no son muy sensibles a la geometría precisa de las celdas en el modelo matemático de una espuma. En consecuencia, las relaciones matemáticas basadas en geometrías sencillas pueden servir como aproximaciones válidas de las espumas con geometrías complejas.

#### **2.12.3.5. Reología de la espuma.**

La estabilidad a largo plazo de las espumas depende en gran parte de las propiedades reológicas de la fase continua<sup>(53)</sup>, y de las películas adsorbidas en la interfase agua-aire<sup>(iError! Marcador no definido.)</sup>. Desde un punto de vista práctico existen dos caminos para tratar de formular una espuma estable conteniendo una fase líquida extensa: (1) Disminuir el tamaño de burbuja para disminuir la alta diferencia en densidad ( $\Delta\rho$ ) entre la fase líquida continua y la fase gaseosa

discontinua, que ocasionan que las burbujas de diámetro (d) tiendan a coalescer espontáneamente a una velocidad ( $V_c$ ) bajo el efecto de la gravedad (g) de acuerdo a la ley de Stokes:

$$V_c = g \Delta\rho d^2 / 18 \eta_{app}$$

(2) Incrementar la viscosidad aparente  $\eta_{app}$  de la fase continua, de esta manera el valor de  $V$ , se vería disminuido de acuerdo con la ley de Stokes<sup>(54)</sup>. Cohen-Addad<sup>(46)</sup> observó que las espumas acuosas se comportaban como sólidos viscoelásticos cuando se sometieron a esfuerzos pequeños. Más allá del esfuerzo de cadencia observaron un comportamiento de fluido no newtoniano. Frecuentemente se puede modelar un amplio rango de esfuerzos cortantes con el modelo que sigue la ley de potencia que incluye el término de cadencia:

$$\tau - \tau_0 = k \dot{\gamma}^n$$

En donde  $\tau$  es el esfuerzo cortante,  $\tau_0$  es el esfuerzo de cadencia, k es el índice de consistencia,  $\dot{\gamma}$  la tasa de deformación y n el índice de flujo<sup>(55)</sup>. A esta ecuación también se le conoce como el modelo de Herschel-Bulkley<sup>(56)</sup>. En la práctica, las espumas alimenticias son inmovilizadas o geladas por la formación de una estructura interconectada en la fase continua. Las mismas burbujas deben permanecer estables hasta que los componentes en la fase continua interactúan. Este incremento continuo en la viscosidad o valor del esfuerzo de cadencia permite lograr una estabilidad a largo plazo, German<sup>(53)</sup>.

### 2.13. Obtención de biopolímeros.

### 2.14 Antecedentes

Al realizar una revisión de la literatura científica, de los últimos años, se encuentran numerosos reportes de aplicaciones de almidones para la obtención de biopolímeros, los más relevantes para este estudio, se reseñan a continuación.

Luna y col.,<sup>(57)</sup> emplearon almidón de yuca reforzado con fibra de fique como material de refuerzo y glicerol como plastificante para la obtención de almidones termoplásticos, utilizando diferentes concentraciones de los productos de partida, tal como se indica en la tabla número 3.

**Tabla 3:** Diseño experimental para la obtención de los almidones termoplásticos.

<b>Experimento</b>	<b>Almidón (%)</b>	<b>Fibra (%)</b>	<b>Glicerol (%)</b>
Mbra M <sub>1</sub>	70	10	20
Mbra M <sub>2</sub>	65	15	20
Mbra M <sub>3</sub>	60	20	20
HCM M <sub>1</sub>	70	10	20
HCM M <sub>2</sub>	65	15	20
HCM M <sub>3</sub>	60	20	20

Utilizando dos almidones diferentes para observar sus comportamiento experimental, (Mbra M<sub>1</sub>) y (HCM M<sub>1</sub>), los investigadores encontraron que las propiedades mecánicas (esfuerzo y elongación), para las muestras con 10 % de fique, presentan una mayor compatibilidad con el almidón y mejora la propiedad de esfuerzo del termoplástico pero disminuye su elongación; sin embargo las muestras con mayor porcentaje de fique presentan una disminución en la propiedad de esfuerzo, pero aumento de su elongación.

En cuanto a la microscopia óptica, la misma reveló que, con el incremento del 10 % de fibra se obtiene una matriz plastificada debido a la fusión del gránulo de almidón. Con 15 % y 20 % de fibra no se evidenció

homogeneidad en el proceso de fusión del almidón debido al incremento de fibra que interrumpe la gelatinización.

Kaisangsri y col.,<sup>(58)</sup> prepararon espumas biodegradables a partir de almidón de yuca mezclados con polímeros naturales de fibra y quitosano. Los autores variaron la concentración de fibra y quitosano como lo muestra la tabla número 4.

**Tabla 4:** Composición de las mezclas preparadas.

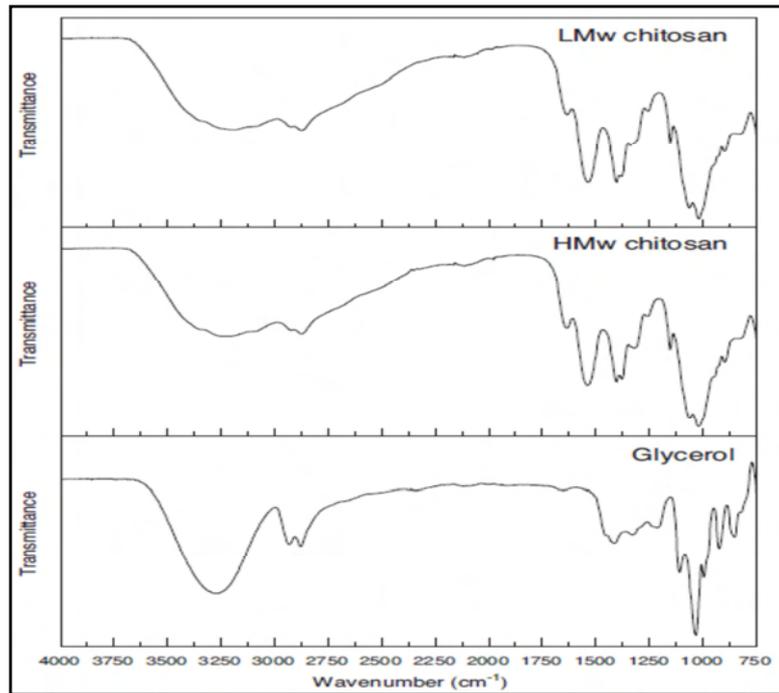
	<b>Fibras naturales (%)</b>	<b>Quitosano (%)</b>
<b>Almidón 80%</b>	10	0
	20	2
	30	4
	40	6

Los resultados demostraron que a mayor concentración de quitosano el contenido de fibra afecta significativamente el color de la espuma a base de almidón de yuca, la adición de quitosano disminuye los valores de luminosidad debido al color amarillo que aporta a la espuma. La densidad de la espuma fue afectada por la concentración de fibra y quitosano, las espumas elaboradas con solo almidón de yuca mostraron valores de menor densidad en cuanto a las espumas elaboradas con almidón de yuca y fibra mostraron valores de densidad más altos.

Segovia<sup>(59)</sup> trabajó en la elaboración de películas y coberturas a partir del almidón de mapuey nativo y modificado por entrecruzamiento con trimetafosfato. En este estudio se encontró que la modificación química del almidón por entrecruzamiento afectó la composición química en cuanto a humedad, proteínas, cenizas, contenido de fósforo, amilosa, y algunas características físicas. Las películas elaboradas a base de almidón modificado entrecruzado, mostraron mayor valor del índice de luminosidad, observándose más blanquecinas en comparación a las películas a base de almidón nativo, lo cual era de esperarse ya que el almidón *per se* fue modificado.

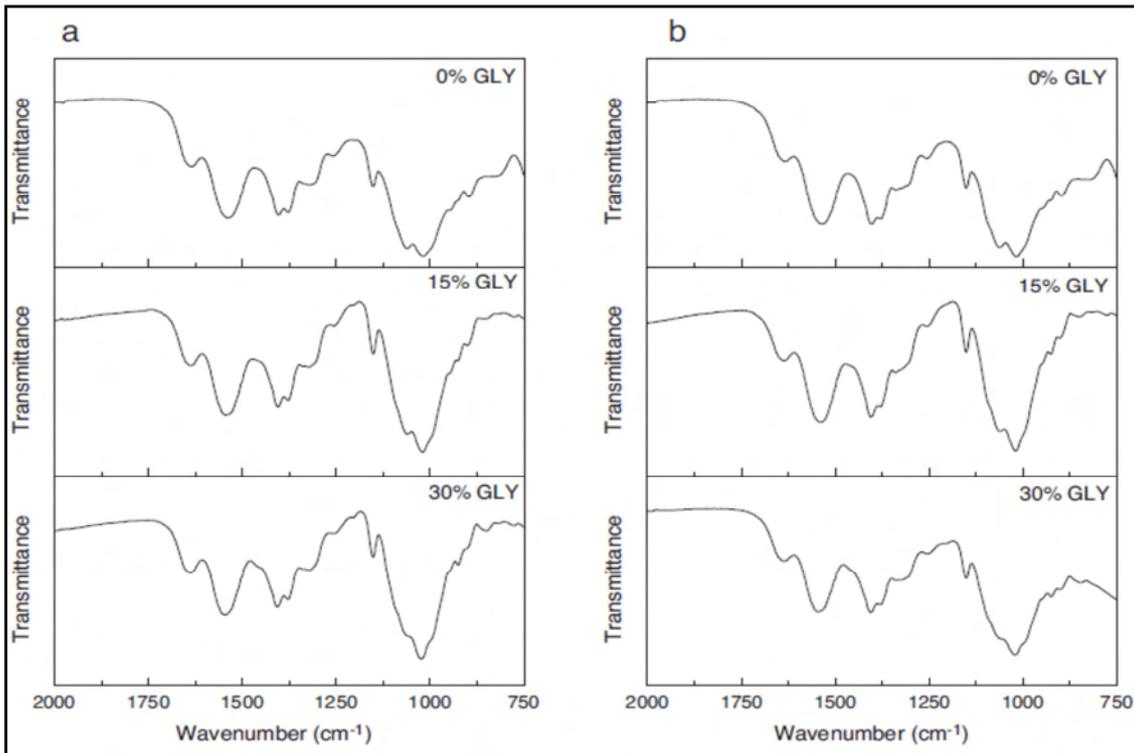
Sívoli<sup>(60)</sup> estudió los cambios en la estructura granular, molecular y cristalina del almidón de yuca por efecto de la fosfatación-acetilación encontrando que la modificación química de los almidones mejora y controla las propiedades reológicas de los productos finales, la autora reportó, utilizando microscopia óptica de luz polarizada, simple y barrido, que el almidón a pesar de estar sometido al proceso de modificación, estos mantienen su morfología pero aumenta ligeramente el tamaño del gránulo ya que, el grado de sustitución está directamente relacionado con el incremento del tamaño del gránulo al iniciarse el proceso de modificación química empleando trimetafosfato, éste introduce los grupos fosfato en la molécula originando el aumento del tamaño del gránulo probablemente por arreglo interno de la molécula del almidón.

Leceta y col.,<sup>(61)</sup> trabajaron con películas de quitosano plastificadas con glicerol, las cuales fueron preparada con el objetivo de obtener materiales amigables con el medio ambiente, para aplicaciones de embalaje. Se incorporaron diferentes contenidos de glicerol en soluciones de quitosano para mejorar las propiedades mecánicas, logrando que todas las películas obtenidas fueran flexibles y transparentes. Por otra parte, la adición de glicerol mejoró la flexibilidad de la película con un ligero aumento en el carácter hidrófilo de las mismas. Estas mejoras en las propiedades funcionales pueden ser explicadas por las interacciones glicerol-quitosano que se muestran en los análisis de IR-FT.



**Figura 11.** Espectros infrarrojo del quitosano de bajo peso molecular (LMw), alto peso molecular (HMw) y del glicerol.

En la figura 11, se observan los espectros de IRFT de las variedades de quitosano y del glicerol, puras. Al comparar estos espectros con los observados en la figura 12, que corresponden a la mezcla quitosano/glicerol, nos permiten apreciar las interacciones entre los mismos. Como se puede apreciar en la comparación las señales principales y la zona de la huella digital de los compuestos puros, sufren cambios bien apreciables cuando se realizan las películas utilizando distintas mezclas de glicerol con quitosano. Por esa razón, los cambios observados en la intensidad de las bandas mostraron que el glicerol interactúa con el quitosano.



**Figura 12.** Espectros IR-FT de películas de glicerol/quitosano preparadas con (a) quitosano de alto peso molecular (HMw) y (b) quitosano de bajo peso molecular (LHw).

Los picos de absorción a  $1.045\text{ cm}^{-1}$  y  $1.117\text{ cm}^{-1}$  asociados al estiramiento C-O, se unen para convertirse en un solo pico, cuando el contenido de glicerol se incrementa, lo que sugiere que hay interacciones entre los grupos hidroxilo de quitosano y el glicerol por medio de puentes de hidrógeno. Este hecho se observa al combinar tanto quitosano de alto peso molecular (figura 12a) y quitosano de bajo peso molecular (figura 12b) con glicerol.

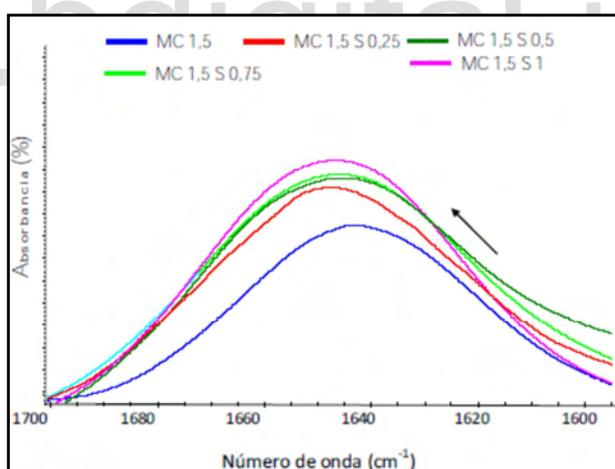
Tavera y col.,<sup>(62)</sup> caracterizaron películas biodegradables a base de metilcelulosa (MC), estudiaron los efectos de agregar sorbitol como plastificante en diferentes concentraciones (0,25; 0,5; 0,75 y 1 %). Se pudo comprobar en este estudio, que el agregado de sorbitol modificó las propiedades mecánicas, térmicas y microestructurales de las películas de metilcelulosa, haciéndolas más deformables a iguales valores de esfuerzo aplicado; tanto a bajas, como a altas temperaturas. La Tabla 5 muestra los valores del módulo elástico obtenido para todas las películas. Se observó que este valor disminuyó significativamente con el aumento de la temperatura y con la concentración del plastificante.

**Tabla 5:** Módulo elástico (Ec) de las películas de MC (1,5 %) con agregado de sorbitol (0-1 %) a 5 y a 100 °C.

Sorbitol (%) peso	Ec (Mpa) 5 °C	Ec (Mpa) 100 °C
0	3340,3 <sup>d</sup>	758,2 <sup>c</sup>
0,25	2441,5 <sup>c</sup>	365,1 <sup>b</sup>
0,50	1655,1 <sup>b</sup>	339,3 <sup>b</sup>
0,75	641,6 <sup>a</sup>	184,1 <sup>a</sup>
1	649,7 <sup>a</sup>	200,4 <sup>a</sup>

<sup>a, b, c, d.</sup> Letras distintas en cada columna indican diferencias significativas ( $P < 0,05$ ).

Las películas sin plastificante exhibieron valores más altos de tensión que las películas plastificadas, para las dos temperaturas ensayadas. Los espectros IR-TF mostraron mayor contenido de agua a medida que aumentaba el contenido de sorbitol, lo cual se pudo observar con el aumento del pico de  $1.650\text{ cm}^{-1}$  (Figura 13).



**Figura 13.** Espectros de IR-TF de películas de MC 1,5 % con agregado de sorbitol (0-1 %).

El área de los picos se incrementó conforme aumentó el contenido de plastificante de las muestras. Además puede observarse que el pico de máxima absorción, correspondiente a la película con 1 % de sorbitol, aumentó ligeramente a valores más altos de longitudes de onda comparado con el pico de la película sin sorbitol. Esto se puede correlacionar con el contenido de humedad de las muestras que resultaron ser 6,75; 8,01; 8,64; 9,85 y 10,54 % para cantidades de plastificante desde 0 a 1 %, respectivamente.

Debiagi y col.,<sup>(63)</sup> estudiaron las espumas biodegradables a base de almidón, poli(alcohol vinílico) (PVA), quitosano y fibra de caña de azúcar por extrusión, variando sus concentraciones como lo muestra la tabla número 6.

**Tabla 6:** Composición de las mezclas de espumas extruidas.

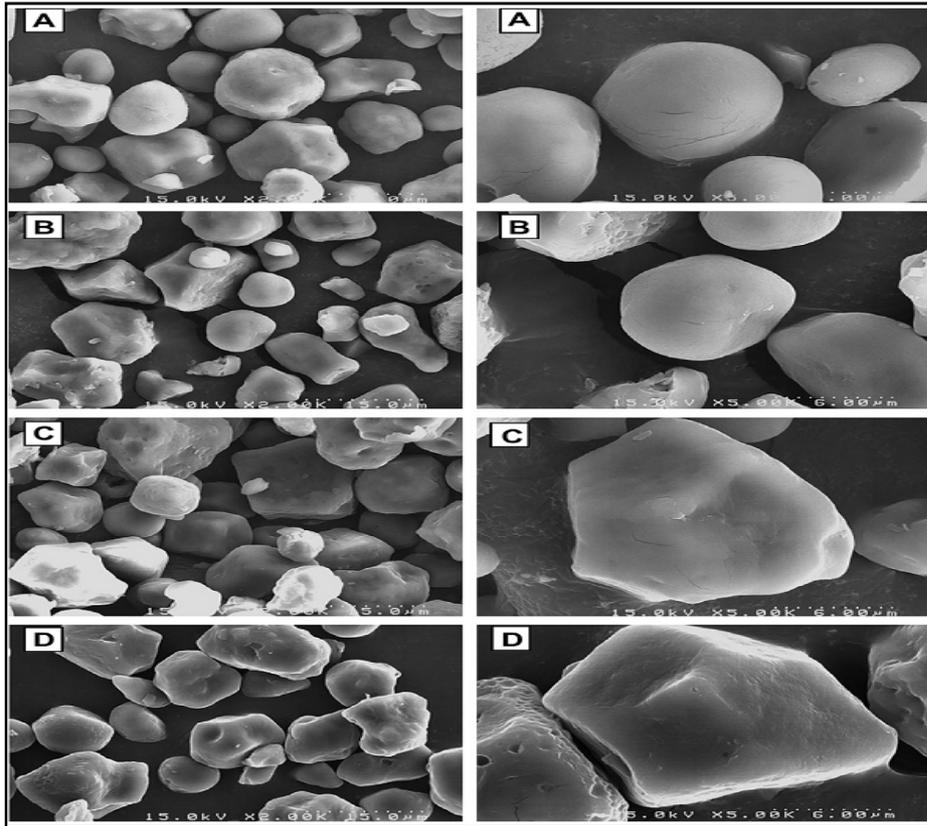
Muestra	Almidón/PVA (%)	Quitosano (%)	Fibra (%)
1	100	0	0
2	98	2	0
3	70	2	28
4	72	0	28
5	86	0	14
6	99	1	0
7	84	2	14
8	71	1	28
9	85	1	14
10	85	1	14
11	85	1	14

Estas variaciones de concentración muestran que a mayor contenido de fibra, almidón/PVA y quitosano mayor es su densidad que fue de 0,20 a 0,34 g/cm<sup>3</sup>, esta densidad fue superior a la reportada para el poliestireno expandido que fue de 0,06 g/cm<sup>3</sup>. También estudiaron la relación entre la microestructura y propiedades de la espuma, la adición de almidón/PVA, en una alta proporción, aumenta el índice de expansión y resistencia mecánica del material de las espumas. Hubo una tendencia a la formación del color amarillo cuando los compuestos tienen una mayor cantidad de fibra y quitosano respectivamente.

Zamudio<sup>(64)</sup> estudió las características estructurales de películas elaboradas con almidón modificado de plátano y con quitosano, el análisis de la humedad en las muestras de almidón nativo y los almidones modificados (oxidado acetilados) osciló entre 8,3 y 13,1%; encontró que el contenido de humedad incrementaba conforme aumenta el nivel de oxidación (concentración de cloro activo) utilizado para oxidar el almidón, esto se relaciona con el aumento en el carácter hidrofílico de los almidones ya que a medida que se incrementa el nivel de oxidación se incrementa el contenido de humedad,

también encontró que la doble modificación no incrementa el contenido de proteína en los almidones; en cuanto al contenido de ceniza en el almidón nativo fue de 1,89 %, este valor disminuyó hasta un valor de 0,54 % para el almidón doblemente modificado a medida que aumenta la concentración de cloro activo, esto se debió a una degradación de estas moléculas. Al evaluar el color en las películas observó que a medida que aumenta el nivel de oxidación aumenta su luminosidad. Al hacer análisis FTIR verificó la presencia de los grupos funcionales carbonilos, carboxilos y acetilos.

Seung y col.,<sup>(65)</sup> trabajaron con almidón de maíz entrecruzando con diferentes concentraciones de trimetafosfato de sodio (STMP) y tripolifosfato de sodio (STPP) STMP/STPP (0, 5, 10, y 12 %), los investigadores encontraron que con valores menores al 10 % no se observa ningún cambio en la estructura del almidón. Las micrografías electrónicas de barrido SEM mostró que el entrecruzamiento causa ligeros cambios en la estructura de gránulos de almidón en comparación con almidón nativo. Los gránulos de almidón nativos (Fig. 14A) eran de forma poligonal con bordes bien definidos, mientras que los gránulos de almidón entrecruzados (Fig. 14B-D) mostraron zona oscuras en la superficie ligeramente rugosa.



**Figura 14.** Microfotografía electrónica de barrido (SEM) de almidón de maíz nativo y entrecruzado con diferentes concentraciones de la mezcla STMP/STPP. (A) nativo, (B) CLPC-5, (C) CLPC-10, (D) CLPC-12.

### **3. HIPÓTESIS.**

La modificación química del almidón de yuca con trimetafosfato (TMP), podría cambiar las propiedades térmicas, morfológicas y estructurales del almidón, lo cual permitiría obtener un almidón con grupos funcionales fosfatados, el cuál podría ser utilizado para la obtención de espumas biodegradables por combinación con quitosano, celulosa y sorbitol como agentes plastificantes.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## **4. OBJETIVOS.**

### **4.1. Objetivo General.**

Formular y elaborar espumas biodegradables de almidón de yuca, modificado químicamente por fosfatación mezclado con quitosano y celulosa, usando sorbitol como plastificante; evaluar sus características estructurales y sus propiedades mecánicas

### **4.2. Objetivos Específicos.**

1. Modificar el almidón de yuca (*Manihot esculenta Crantz*) por entrecruzamiento con trimetafosfato.
2. Caracterizar el almidón entrecruzado en su composición proximal, contenido de fósforo, grado de sustitución y propiedades funcionales.
3. Formular y elaborar espumas variando las concentraciones del almidón de yuca modificado, sorbitol, quitosano y metilcelulosa y analizar la incidencia en las propiedades mecánicas y flexibilidad de las espumas obtenidas.
4. Evaluar las características físicas y químicas de las espumas obtenidas a partir del almidón de yuca modificado, copolimerizado con quitosano, metilcelulosa y sorbitol como agente plastificante.
5. Determinar la temperatura de resistencia, permeabilidad, actividad de agua ( $a_w$ ), color y porcentaje de humedad de las espumas obtenidas.
6. Evaluar la microestructura de las espumas mediante Microscopía Electrónica de Barrido.
7. Caracterizar las espumas mediante Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).

## 5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El presente trabajo se llevó a cabo en las instalaciones de Laboratorio de Granos, Raíces y Tubérculos, del Instituto de Ciencias y Tecnología en Alimentos, de La Facultad de Ciencias, de la Universidad Central de Venezuela, el cual cuenta con la infraestructura y materiales básicos necesarios para tal fin.

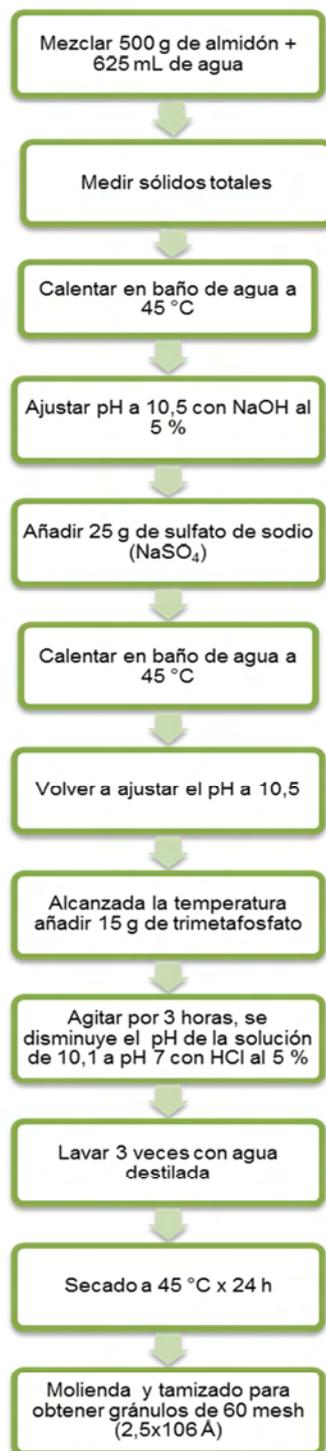
### **Materiales:**

- Para la realización de este trabajo se utilizó almidón de yuca (*Manihot esculenta* Crantz) variedad blanca, donado por la compañía Alfonzo Rivas de varios lotes de la producción.
- Metilcelulosa al 99 % comercial.
- D-Sorbitol, Himedia Laboratories PVT. LTD.
- Hidróxido de Sodio (NaOH), Riedel-de-Haen.
- Ácido Clorhídrico (HCl) 37 %, Riedel-de-Haen.
- Trimetafosfato de Sodio (TMP), Sigma-Aldrich.
- Quitosano, Sigma-Aldrich.

### **5.1. Modificación de almidón.**

Las reacciones de entrecruzamiento de almidón con TMP se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento propuesto por el método de Kerr y Cleveland (Citado por Lim and Seib)<sup>(66)</sup> con algunas modificaciones, para ello se colocaron 500 g de almidón nativo en 625 mL de agua destilada con agitación constante, luego se le agregó hidróxido de sodio al 5 % hasta alcanzar un valor de pH de 10,5; y después se añadió 25 g de sulfato de sodio ajustando el pH a 10,5; se calentó la mezcla hasta alcanzar la temperatura de 45 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, se agregó 15 g de TMP agitando constantemente por tres horas. Por último se neutralizó la solución con HCl al 5 % hasta pH 7. La mezcla neutralizada se centrifugó y se lavó con agua destilada repetidas veces. Luego se secó en la estufa a 45 °C por 24 horas. El

almidón modificado se molió hasta obtener una granulometría de 60 mesh (2,5x106 Å), (Diagrama 1).



**Diagrama 1.** Flujograma de modificación química por entrecruzamiento con trimetafosfato de sodio (Lim y Seib)<sup>(66)</sup>.

## 5.2. Obtención de las espumas.

### 5.2.1. Método A.

Para obtener las espumas se siguió el método reportado por Luna y col.,<sup>(557)</sup> con algunas modificaciones y se procedió de la siguiente manera. Se añadieron 100 mL de agua destilada a 7; 5 y 2,5 g de almidón modificado (entrecruzado) variando los porcentajes de celulosa, según tabla 5, se adicionó seguidamente 1 g de quitosano disuelto en solución de ácido acético al 1 %, a cada una de las diferentes mezclas. Cada mezcla se calentó a una temperatura de 80 °C y se agitó fuertemente durante 30 minutos, con la finalidad de introducir burbujas de aire dentro de la mezcla, una vez transcurrido este tiempo se adicionaron 30 g de la mezcla en cápsula de Petri y se dejaron secar en una estufa a 45 °C toda la noche (Diagrama 2).

**Tabla 7:** Composición de la muestra a preparar.

<b>Método</b>	<b>Almidón(g)</b>	<b>Celulosa(g)</b>	<b>Quitosano(g)</b>
Almidón modificado	7	2	1
	5	5	1
	2,5	5	1
	7	4	1



**Diagrama 2.** Flujograma del método A para obtener las espumas (Luna y col.,)<sup>(557)</sup>.

Se llevó a cabo otro estudio siguiendo el mismo procedimiento del método A, pero esta vez utilizando en la mezcla el almidón en las dos concentraciones, la celulosa se mantuvo a una concentración fija de 5 g añadiendo sorbitol en concentraciones variables como lo indica la tabla 8.

**Tabla 8:** Composición de la muestra a preparar.

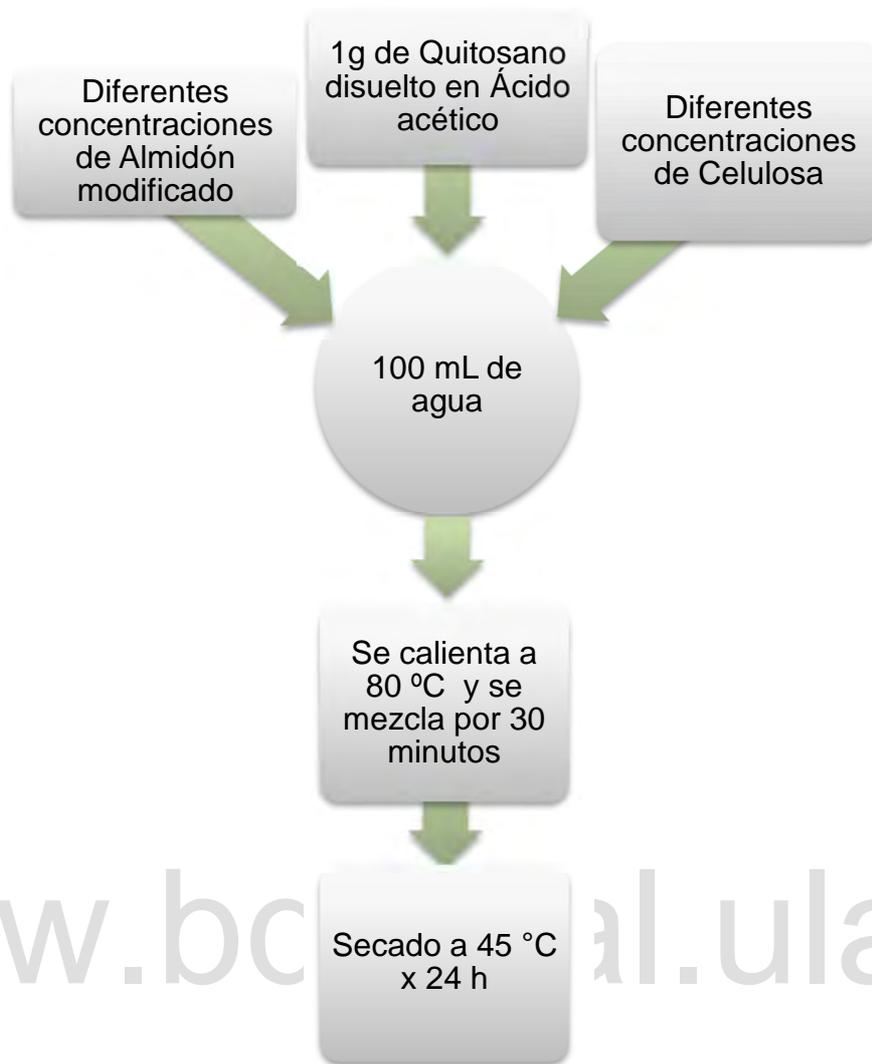
Método	Almidón(g)	Celulosa(g)	Sorbitol(g)
Almidón modificado	7	5	1
	7	5	1,5
	7	5	2
	5	5	1
	5	5	1,5
	5	5	2

### 5.2.2. Método B

Este procedimiento se llevó a cabo empleando el método propuesto por Kaisangsri y col.,<sup>(558)</sup> con algunas modificaciones. A 100 mL de agua destilada se le agregó diferentes concentraciones de almidón y sorbitol en 1; 1,5 y 2 % como lo muestra la tabla 9, y mezclando durante 5 minutos. Una vez mezclado se agregó una solución de 1 g de quitosano en ácido acético al 1 %, la mezcla se calentó a una temperatura de 80 °C y se agitó, con la finalidad de introducir burbujas de aire dentro de la mezcla durante 30 minutos. Posteriormente se adicionó 30 g de la pasta en las cápsulas de Petri dejándolas en la estufa a 45 °C, por 24 horas (Diagrama 3).

**Tabla 9:** Composición de la muestra a preparar.

Método	Almidón(g)	Sorbitol(g)	Quitosano(g)
Almidón modificado	7	1	1
	7	1,5	1
	7	2	1
	5	1	1
	5	1,5	1
	5	2	1



**Diagrama 3.** Flujograma del método B para obtener las espumas Kaisangsri y col.,<sup>(58)</sup>.

Se realizó una modificación del método B, pero esta vez utilizando almidón, sorbitol, quitosano y celulosa en diferentes concentraciones como lo indica la tabla 10.

**Tabla 10:** Composición de la muestra a preparar.

Método	Almidón(g)	Sorbitol(g)	Quitosano(g)	Celulosa(g)
Almidón modificado	2,5	1,5	1	7

### 5.3. Caracterización del almidón nativo y modificado de yuca, mediante análisis químicos, físicos.

#### 5.3.1 Humedad.

El contenido de humedad se fundamenta en la pérdida de peso que experimenta una muestra cuando se calienta bajo condiciones específicas. Se pesaron entre 2-3 g de almidón en una cápsula de aluminio, de peso constante previamente tarada. Se colocó en una estufa a  $130 \pm 1$  °C por una hora, contada al momento que el interior de la estufa alcance dicha temperatura. Luego, la cápsula se colocó rápidamente en el desecador. Se dejó enfriar a la temperatura ambiente y se pesó<sup>(67)</sup>.

$$\text{Porcentaje de humedad (\%)} = \frac{\text{Pérdida de peso (g)}}{\text{Peso de muestra (g)}} \times 100$$

#### 5.3.2 Cenizas.

Se pesaron de 2 a 3 g de almidón en un crisol de porcelana a peso constante, previamente tarado. Se incineró la muestra hasta que se carbonizó en la plancha de calentamiento bajo campana. Se encendió la mufla y se llevó a la temperatura de 525 °C. Se colocó el crisol en la mufla, hasta obtener cenizas de color gris o blanco. Se retiró el crisol y se colocó en un desecador, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se pesó<sup>(17)</sup>.

$$\text{Porcentaje de ceniza (\%)} = \frac{\text{Peso del residuo (g)}}{\text{Peso de muestra (g)}} \times 100$$

#### 5.3.3 Determinación de Materia Grasa.

Se pesaron 5 g de almidón en un vaso precipitado de 100 mL, se humedeció con 5 mL de etanol al 95 %. Se añadieron 5 mL de ácido clorhídrico 8 M y se mezcló con un agitador de vidrio. Se colocó en un baño de agua manteniendo la temperatura entre 70-80 °C durante 1 hora. Se agitó

ocasionalmente para hidrolizar el almidón. Se añadieron 5 mL de etanol y posteriormente se enfrió. Se transfirió cuantitativamente a un embudo de separación. Se enjuagó el vaso precipitado con 3 porciones de 7 mL de éter dietílico y se vertió al embudo de separación. Se tapó y agitó vigorosamente, abriendo la llave para liberar la presión interna, realizando este procedimiento dos o tres veces. Se añadieron 20 mL de éter de petróleo, se agitó, abriendo la llave para liberar la presión interna realizando este procedimiento dos o tres veces, y se dejó en posición vertical hasta que la capa superior estuviera prácticamente clara. Se retiró la fase etérea, se filtró en un embudo pequeño a través de lana de vidrio y se recolectó el filtrado en un vaso precipitado de 150 mL. Se repitió la extracción del líquido remanente en el embudo de separación dos veces más, una con 20 mL de éter dietílico y la otra con 20 mL de éter de petróleo. Se recogió nuevamente la capa etérea filtrada en el vaso precipitado. Se repitió el proceso una vez más. Se lavó el embudo y la lana de vidrio con unos pocos mL de una mezcla de partes iguales de ambos éteres y se recogió el líquido en el vaso precipitado. Se evaporó lentamente el disolvente en un baño de maría, bajo campana bien ventilada. Se colocó el vaso precipitado en la estufa a  $100 \pm 1$  °C durante 20 min. Se añadieron 10 mL de tetracloruro de carbono y se calentó para disolver la grasa. Se filtró en un embudo pequeño a través de lana de vidrio. Se recogió el filtrado en un vaso precipitado tarado de 100 mL. Se repitió el proceso dos veces más. Se evaporó el contenido del vaso precipitado en un baño de vapor en una campana bien ventilada y se colocó en estufa a  $100 \pm 1$  °C durante dos horas. Se colocó el vaso precipitado en el desecador, se dejó enfriar y se pesó<sup>(68)</sup>.

$$\text{Porcentaje de materia grasa (\%)} = \frac{\text{Peso de materia grasa (g)}}{\text{Peso de muestra (g)}} \times 100$$

#### **5.3.4 Determinación de Proteína.**

El método se basa en la destrucción de la materia orgánica presente en la muestra por calentamiento con ácido sulfúrico concentrado, en presencia de

sulfato de potasio y de sulfato cúprico, que actúan como catalizadores. El nitrógeno presente se destila como amoníaco (fig. 15), liberándose del sulfato de amonio con la solución concentrada de hidróxido de amonio. El amoníaco se recoge en una solución de ácido bórico y el borato de amonio formado se cuantifica con una solución valorada de ácido<sup>(67)</sup>. Se pesaron 300 g de almidón en un trozo de papel de filtro. Se colocó el conjunto en el balón de digestión y se añadió la punta de la espátula la mezcla de catalizador y 3 mL de ácido sulfúrico concentrado (95-98 %). La mezcla se mantuvo en el equipo de digestión (fig. 16) hasta que la preparación tomó una coloración verde claro o trasparente. Al terminar, se retiró el balón de digestión y dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Se le agregaron 15 mL de ácido bórico al 4 % y 2 gotas de la mezcla indicadora a una fiola o erlemeyer de 125 mL. Se colocó la fiola sobre el soporte ubicado por debajo del tubo de salida del condensador, de modo que la punta de dicho tubo permaneció sumergida en la solución de ácido bórico. Se abrió la llave para permitir la entrada al destilador. Se cerró la llave lentamente para que se mezclara con la muestra. Se cerró la llave y se tituló hasta completar un volumen de 50 mL en la fiola. Se tituló el contenido de la fiola con ácido clorhídrico 0,01 M hasta el color rosada tenue<sup>(17)</sup>.



**Figura 15.** Equipo de destilación de micro Kjeldahl del Laboratorio de Raíces y Cereales de La Universidad Central de Venezuela.



**Figura 16.** Equipo de digestión de micro Kjeldahl del Laboratorio de Raíces y Cereales de La Universidad Central de Venezuela.

$$\text{Porcentaje de nitrógeno (\%)} = \frac{(A - B) \times N \times 0,014 \left(\frac{g}{meq}\right)}{\text{Peso de muestra (g)}} \times 100$$

A: Volumen de la solución de ácido gastado por la muestra

B: Volumen de la solución de ácido gastado por el blanco

N: Normalidad de la solución de ácido (meq/l)

$$\text{Porcentaje de proteínas (\%)} = \text{Porcentaje de nitrógeno} \times 6,25$$

### 5.3.5 Pureza.

El contenido de pureza del almidón, se determinó calculando la diferencia del 100 % del total menos la sumatoria de los otros constituyentes, presentes en el almidón:

$$\text{Porcentaje de almidón (\%)} = 100 - [\% PC + \% MG + \% FC]$$

**PC** = Porcentaje de proteína

**MG**= Porcentaje materia grasa

**FC**= Porcentaje de ceniza

### **5.3.6 Determinación del contenido de fósforo en el almidón.**

La determinación de fósforo en el almidón nativo y modificado, se realizó de acuerdo a la metodología descrita por Smith and Caruso<sup>(69)</sup>. El cual es un método calorimétrico. La determinación se realizó a partir de las cenizas obtenidas según método previamente reportado, las cuales fueron impregnadas con ácido nítrico al 29 %, y se evaporó a sequedad en un baño de agua, hasta su completa deshidratación. La muestra se retomó a la mufla a 550 °C por 30 min. Se dejó enfriar y se añadió por los bordes de la cápsula de porcelana 15 mL de agua. La cápsula se cubrió con un vidrio de reloj, se calentó hasta ebullición y se mantuvo por 10 min., dejó enfriar y se filtró en un frasco volumétrico.

Posteriormente fueron añadidos 10 mL de ácido nítrico al 29 %, 10 mL de vanadato de amonio al 0,25 %, y 10 mL de solución de molibdato al 5 %, la solución se diluyó en agua y se llevó a 100 mL, se mezcló y se dejó en reposo por 10 min., se midió la absorbancia a 460 nm. Para cuantificación del contenido de fosforo en la muestra se preparó una curva patrón. Para ello se preparó una solución madre y a partir de la misma se tomaron alícuotas para preparar soluciones estandarizadas de fósforo que contenían 0,5; 1; 1,5; 2,0 y 2,5 mg de fósforo respectivamente. A cada una de la soluciones le, fueron añadidos los reactivos antes mencionados, y diluidos con agua hasta alcanzar la concentración de fósforo ya predeterminada en cada una de ellas para elaborar la curva patrón, e igualmente se midió la absorbancia a 460 nm a cada una. Y por último se graficó una curva de calibración de Absorbancia vs. contenido de fósforo (mg/100 mL).

### 5.3.7 Determinación del grado de sustitución.

Los almidones fosfatados pueden agruparse en dos clases: monoesterificados y diesterificados, estos últimos son el producto de la reacción de entrecruzamiento. El grado de sustitución para el fosfato dialmidón se determinó a través de la siguiente ecuación:

$$DS \text{ (fosfato dialmidón)} = 324 P/3100 - 96 P.$$

Donde P = % de fósforo (en base seca) del almidón entrecruzado<sup>(69)</sup>.

## 5.4 Caracterización de los Biopolímeros Sintetizados.

### 5.4.1 Determinación del color.

El color se determinó utilizando un Colorímetro Macbeth R modelo Color-Eye 2445, que fue calibrado con un prisma blanco. Los parámetros medidos fueron: la claridad (L), el matiz (a), y la intensidad (b), utilizando un iluminante y un observador. Los cambios de color fueron evaluados a través de la diferencia de color ( $\Delta E$ ), a través de la siguiente fórmula:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}}$$

El valor de L representa una mayor o menor reflectancia de la luz y sus valores pueden variar entre 0 (negro) y 100 (blanco).

Los valores de  $a^*$  y  $b^*$  representan coordenadas de cromaticidad, donde hay valores en una coordenada pasando por cero; en el caso de  $a^*$ , los valores positivos indican rojo, el cero representa al color gris y los valores negativos indican verde. En el caso de la coordenada  $b^*$ , los valores positivos indican al

color amarillo, cero al color gris y los valores negativos son representados por el color azul.

Se calculó además el índice de blanco (IB), el cual representa la blancura total de la muestra, de acuerdo a la ecuación usada por Hsu y col.<sup>(70)</sup>:

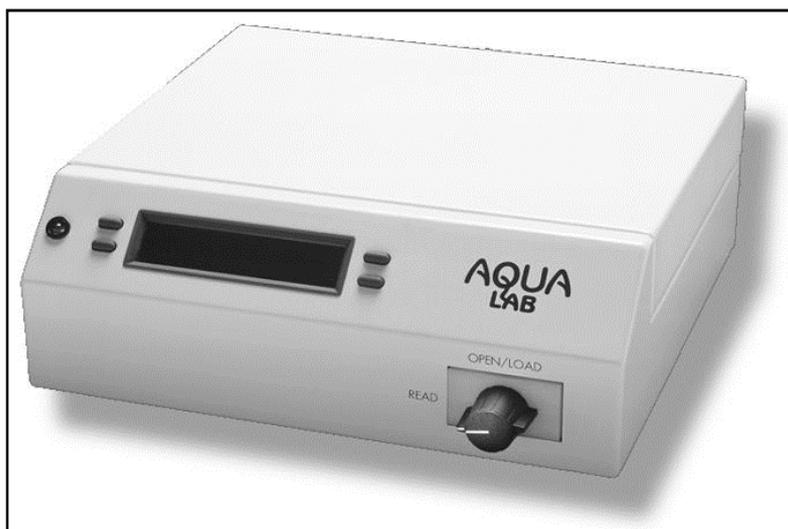
$$IB = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2}$$



**Figura 17.** Equipo Colorimétrico del Laboratorio de Raíces y Cereales de La Universidad Central de Venezuela.

#### **5.4.2 Determinación de la actividad de agua ( $a_w$ ).**

La actividad de agua ( $a_w$ ) de los polímeros se estimó, por triplicado, empleando un equipo Psicrométrico Aqualab CX-2 (Decagon, Pullman, Washington, EE.UU.) previamente calibrado con agua destilada a 25 °C, siguiendo el procedimiento indicado en el manual del Decagon. El tratamiento consistió en cortar tres pedacitos de la espuma del copolímero en diferentes partes de la matriz principal para hacer por triplicados las medidas



**Figura 18.** Equipo para medir la actividad de agua ( $a_w$ ) de los polímeros del Laboratorio de Raíces y Cereales de La Universidad Central de Venezuela.

#### **5.4.3 Espectroscopia de Absorción Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-TF).**

Espectroscopia de absorción es la medida de la cantidad de luz absorbida por un compuesto en función de la longitud de onda, en general se irradia una muestra con una fuente de luz transmitida a varias longitudes de onda, utilizando un detector y registrando el fenómeno en un gráfico<sup>(27)</sup>. Obteniéndose de tal modo espectros completos con fines de identificación cualitativa, a partir de los cuales se puede obtener información de un compuesto e interpretar el tipo de enlaces que éste tiene. Ésta es una de las técnicas más efectivas para identificar grupos funcionales de compuestos orgánicos e inorgánicos, porque con la excepción de unas pocas moléculas homonucleares tales como el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , todas las especies moleculares absorben radiación infrarroja. Además exceptuando las moléculas quirales en el estado cristalino, cada especie molecular tiene un único espectro de absorción infrarrojo. Además de que presenta la gran ventaja de una gran sensibilidad, resolución y alta velocidad de adquisición de datos<sup>(71)</sup>. Los espectros se realizaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo RX1, acoplado a una computadora. Los polímeros fueron caracterizados en el intervalo de número de onda entre  $4.000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ ; en el Laboratorio de Docencia de Química Orgánica de La Facultad de Ciencias.

#### 5.4.3.1 Evaluación semicuantitativa del contenido de humedad de los polímeros mediante espectroscopia infrarroja.

Las muestras de polímeros fueron preparadas en forma de pastillas con KBr en un vidrio de reloj se pesaron 2,3 mg de la espuma del copolímero y 72,3 mg de KBr las cuales fueron mezclados y triturados en un mortero por 10 minutos. La mezcla fue compacta en forma de pastilla mediante una prensa hidráulica, mediante el programa Spectrum 2.0 se determinó el área bajo la curva de las tres principales bandas del copolímero que se encontraban en el rango de 3.422-3.448  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a los grupos hidroxilos, la segunda banda estaba en el rango 2.932  $\text{cm}^{-1}$  y es característica de la vibración estiramiento del enlace C-H, y la última banda estaba en el rango de 1.638-1.640  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de tensión C-H. Se calculó el área bajo la curva empleado la siguiente expresión de relación de áreas:

$$A_T = A_1/A_2$$

Donde  $A_T$  es área total

$A_1$  es el área bajo la curva en el rango 3.422-3.448  $\text{cm}^{-1}$

$A_2$  es el área bajo la curva en el rango 1.638-1.640  $\text{cm}^{-1}$

Ahora para calcular la razón de área se emplea la siguiente expresión:

$$R = A_T/P$$

Donde P es el peso de la pastilla



**Figura 19.** Espectrofotómetro Perkin-Elmer Modelo RX1 del Laboratorio de Docencia de Química Orgánica de La Universidad de Los Andes.

#### **5.4.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).**

Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades de la MEB son la alta resolución ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. Además de la obtención de un espectro químico en un punto concreto de la muestra, existen dos formas gráficas de obtener información de la señal de rayos X: a) los perfiles de línea que permiten identificar gráficamente la variación de la concentración de uno o varios elementos entre dos puntos; y b) los mapas de RX que sirven para ver gráficamente la distribución de los elementos en la zona seleccionada, asignando un color diferente a cada uno. Los mapas de RX también ofrecen imágenes semicuantitativas de la concentración de los elementos mediante la

densidad de puntos de un determinado color en la zona<sup>(72)</sup>. Para la observación por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), las muestras de la espuma del copolímero fueron suspendidas en etanol al 40% y sometidas a ultrasonido por 5min., con la finalidad de separar los agregados de almidón posteriormente se colocaron dos gotas de esta solución en el porta muestra y se dejaron secar. Una vez seca, cada muestra se colocó en el cubridor de platino-paladio por 8 minutos, dejando 2 minutos de descanso en el proceso. Una vez cubierta la muestra, se le colocaron los puntos de plata y se observó en un MEB Hitachi mod. S-500 con voltaje de aceleración de 10Kv<sup>(73)</sup>

#### **5.4.5. Análisis Termogravimétrico (ATG).**

En esta técnica, se detectan los cambios de masa o peso que tienen lugar en la muestra, cuando se somete a calentamiento variando la temperatura a cierta velocidad de calentamiento. Igualmente se puede medir la variación del peso en función del tiempo, a una cierta temperatura. Para ello se utiliza una balanza sensible, que sigue el cambio del peso de la muestra en función de la temperatura. Aplicaciones características incluyen la evaluación de la estabilidad térmica y temperatura de descomposición, así como muchas otras<sup>(74)</sup>. Las muestras de las espumas del copolímero analizado, fueron realizadas mediante las siguientes condiciones se pesaron en un rango de 8,5-7,7 mg de muestras, que se colocan en la termobalanza del equipo (figura 19). La temperatura se incrementó desde 0 hasta 600 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de nitrógeno a un flujo constante de 100 mL/min.



**Figura 20.** Analizador térmico marca TA Instruments, modelo SDT Q600, perteneciente al Laboratorio de Cinética y Catálisis de La Facultad de Ciencias de La Universidad de Los Andes.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

### 6.1 Almidones.

**Tabla 11:** Composición química del almidón nativo y modificado de yuca.

Parámetro	Almidón Nativo	Almidón modificado
% Humedad	12,53 ± 0,10	9,27 ± 0,05
% Ceniza	0,170 ± 0,003	0,763 ± 0,002
% Proteína	0,66 ± 0,02	0,36 ± 0,05
% Grasa	0,69 ± 0,03	0,26 ± 0,04
% Pureza	98,78	98,31
Concentración Fósforo	(58 ± 2) ppm	(100 ± 3) ppm
% Grado de sustitución	NA	0.001

\*NA= No aplica

### 6.1.1 Humedad.

Los valores de humedad obtenidos para el almidón nativo y modificado fueron 12,53 y 9,27 % respectivamente (tabla N° 11). El valor de humedad para el almidón nativo fue más elevado que los reportados por Sívoli<sup>(60)</sup>, para el almidón de yuca con un promedio de 11,74 % y por Segovia<sup>(59)</sup>, para el almidón de mapuey de 11,75 %, pero para el almidón modificado el valor fue menor que los reportados por Segovia<sup>(59)</sup> fue 10,19 %. Estas diferencias se pueden atribuir a dos factores: 1.- tiempo de exposición a la deshidratación y 2.- posiblemente a diferencias estructurales de tipo genética entre la materia prima estudiada aquí y la reportada en la bibliografía, que limitan en cierto grado la salida de agua del tejido. El valor de humedad nos permite predecir la estabilidad de los almidones con el tiempo y un mayor contenido de agua conlleva un rápido deterioro químico y microbiológico. Carmona-García y col.,<sup>(75)</sup> reportaron valores muy bajos de humedad en almidones de plátanos modificados por entrecruzamientos con diferentes reactivos; ellos señalaron que los valores de humedad disminuyen un 100 % al compararlo con el almidón nativo; debido a que los grupos hidroxilos (OH) de las unidades de glucosa del almidón y el reactivo químico bi o polifuncional, utilizado en esta reacción química, limitan la posibilidad de reacción entre los grupos OH de las cadenas del almidón y las moléculas de agua y consecuentemente el incremento de agua en el polímero.

### 6.1.2 Ceniza.

En cuanto al contenido de ceniza los resultados obtenidos entre el almidón nativo y modificado muestran diferencias significativas, con valores de 0,1699 y 0,7633 % (tabla N° 11), respectivamente; valores similares reporta Sívoli<sup>(60)</sup> para almidón de yuca doblemente modificado de 0,12 % para el nativo y 0,6 % para el modificado. Estas diferencias que presentan los almidones nativo y modificado según Carmona-García y col.,<sup>(75)</sup> se deben a la introducción de grupos fosfatos en la molécula de amilopectina durante el proceso de modificación. Por lo que, como se observa el almidón entrecruzado con trimetafosfato posee un más alto contenido de ceniza. Esto es evidente debido

a la introducción de grupos fosfatos en la molécula, lo que incrementa obviamente el contenido de ceniza en el almidón modificado.

### **6.1.3 Proteína.**

Con respecto al contenido de proteína cruda para los dos almidones se encontraron valores 0,3580 y 0,6636 % (tabla N° 11) para el almidón nativo y modificado, estos valores son mucho más elevados que los reportados por Sívoli<sup>(60)</sup> 0,14 y 0,06 % para el almidón nativo y modificado pero se encuentran dentro del rango de las proteínas reportadas por Carmona–García y col.<sup>(75)</sup> con valores de proteínas que oscilan 0,75 y 0,86 % y con grados de sustitución 0,059 % y 0,085 % en almidón de banano entrecruzado con POCl<sub>3</sub> y una mezcla de STMP/STPP. Méndez Brenda<sup>(76)</sup> modificó mediante un mecanismo químico dual (entrecruzamiento- carboximetilación) el almidón de plátano, cita que la reducción en el contenido de las misma se debe a la solubilización de las proteínas durante la modificación química que rompe los enlaces entre las proteínas y el almidón, por lo tanto, las moléculas proteínicas pueden estar libres y como consecuencia solubilizarse en el medio de reacción.

### **6.1.4 Grasa.**

Los valores de grasa obtenidos son de 0,692 % para el almidón nativo 0,2581 % para el modificado (tabla N° 11), estos valores son mucho más elevados que los reportados por Segovia<sup>(59)</sup> que fueron 0,05 y 0,04 % para el almidón de mapuey nativo y modificado respectivamente, Sívoli<sup>(60)</sup> reportó valores para almidón de yuca doblemente modificado de 0,185% para los almidones nativos y alrededor de 0,14% en los modificados estos valores son más cercanos que lo que se reportan en este trabajo. Las diferencias aquí reportadas se atribuyen a dos factores 1.- el método utilizado no fue tan eficiente para la obtención de grasa cuando el almidón es modificado, ó 2.- la materia grasa se elimina durante el proceso de modificación del almidón.

### **6.1.5 Pureza.**

Los valores de pureza obtenidos para el almidón nativo y modificado fueron 98,78 y 98,31 % (tabla N° 11) respectivamente. Estos valores son inferiores a los reportados por Segovia<sup>(59)</sup> quien obtiene para el nativo 99,90 y 99,69 % para el modificado por entrecruzamiento, lo cual nos indica que podría asumirse que el almidón era de varios clones, los niveles de impureza eran mayores; resulta importante evaluar la pureza de los almidones por la influencia que tienen las impurezas sobre las propiedades reológicas del mismo. A pesar de que los valores reportados en este estudio son más bajos que los citados por algunos autores, sigue teniendo un valor de pureza bastante aceptable. El número de lavados también pueden influir en el valor de pureza.

### **6.1.6 Contenido de fósforo y Grado de sustitución.**

El valor obtenido es de 100 ppm para el almidón modificado (tabla 11), es de esperarse debido a que el proceso de modificación por entrecruzamiento con trimetafosfato de sodio implica la inserción de grupos fosfatos en la molécula de almidón. Sívoli<sup>(60)</sup> obtuvo valores de fósforo de 210 ppm para almidón nativo de yuca, el cual aumentaba a medida que se agregó el agente modificante (trimetafosfato de sodio). Obteniendo un valor máximo de 1900 ppm en el momento del corte del proceso de la modificación, luego este valor disminuyó como consecuencia del proceso de lavado del almidón llegando a registrarse el valor del contenido de fósforo de 350 ppm para el almidón modificado.

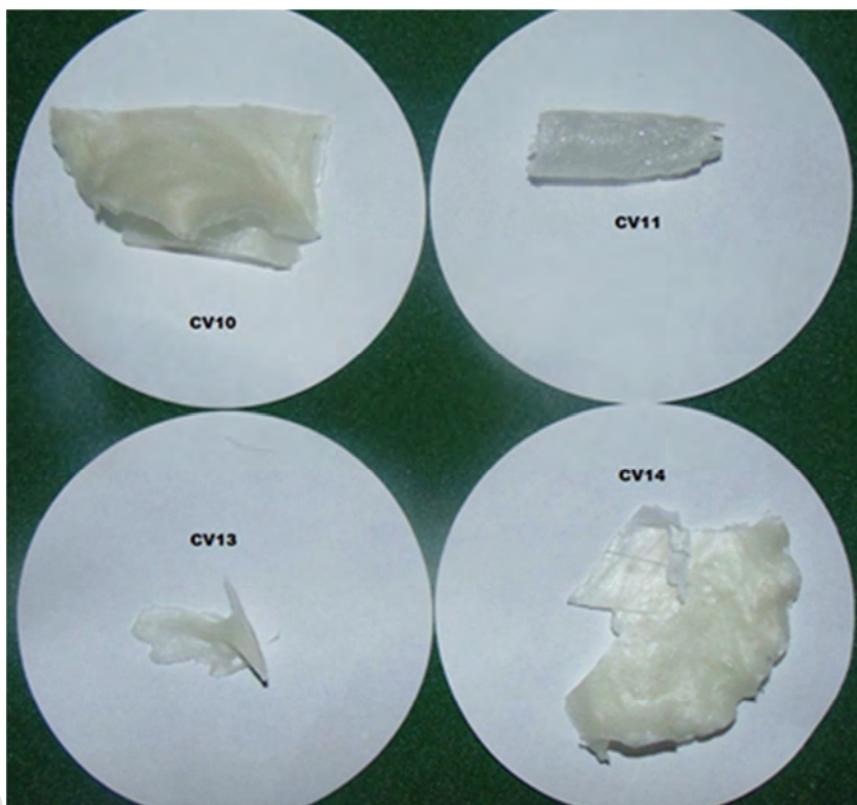
La modificación del almidón generalmente es expresada por el grado de sustitución (DS) cuando el grupo sustituyente (en este caso el grupo fosfato), reacciona con el grupo hidroxilo de la unidad D-Glucopiranosil (Thomas y Atwell<sup>(16)</sup> y Carmona-García y col.,<sup>(75)</sup> Exponen que el grado de entrecruzamiento de los almidones, el cual es medido a través del DS, depende directamente del reactivo utilizado. Carmona-García y col.,<sup>(75)</sup> señalan que tanto el oxiclورو de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ), como el trimetafosfato de sodio (ambos agentes de entrecruzamiento), producen la misma estructura en el gránulo de

almidón. Estos autores reportan que, con el reactivo de trimetafosfato el número de grupos fosfatos incorporados en el almidón es mayor, debido a que con  $\text{POCl}_3$ , los enlaces cruzados se forman sólo en la superficie de los gránulos, mientras que con trimetafosfato de sodio, los grupos fosfatos se introducen en el gránulo. En su investigación estos autores obtuvieron valores de entrecruzamiento de 0,010 % para el almidón de plátano entrecruzado con  $\text{POCl}_3$  y de 0,214 % para el almidón entrecruzado con trimetafosfato de sodio. Segovia<sup>(59)</sup>, reportó valores del DS para mapuey de 0,00010 para el almidón nativo y 0,00048 % para el modificado entrecruzado con trimetafosfato, los valores de DS reportados en esta investigación fue de 0,0006 para el almidón nativo y 0,001 % para el almidón modificado.

En este sentido Wattanachant y col.<sup>(77)</sup> exponen que en algunos casos cuando el grado de entrecruzamiento es muy bajo el DS es difícil de determinar en forma directa, por lo tanto la caracterización del almidón entrecruzado depende de la medición de sus propiedades físicas.

www.bdigital.ula.ve

## 6.2. Biopolímeros Espumas.



**Figura 21.** Espumas elaboradas de almidón de yuca modificado, con quitosano, metilcelulosa y sorbitol.

### 6.2.1 Determinación del color.

Los resultados muestran que las concentraciones de quitosano, celulosa y sorbitol afectan el color de las espumas elaboradas a base de almidón de yuca. El índice de luminosidad demostrado por el parámetro ( $L^*$ ) indica que las muestras con mayor índice de claridad son aquellas donde no se añadió quitosano (muestras CV-10; CV-11; CV-13; CV-15), la luminosidad se ve influenciada positivamente al agregar mayor concentración de almidón, Nattapon y col.<sup>(58)</sup> reportaron valores de luminosidad ( $L^*$ ) similares a los encontrados en esta investigación (entre 65-70) los autores señalan al añadir quitosano en las películas biodegradables, se produce una disminución en los valores de luminosidad ( $L^*$ ), pero se aumentan los valores de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$ . En cuanto al matiz  $a^*$  se observan valores negativos, lo que indica un color verde, Segovia<sup>(59)</sup> obtuvo estos mismos resultados de color para películas

de almidón de mapuey entrecruzados. Los valores de intensidad color  $b^*$ , obtenidos en las películas indican que las muestras tienden a un color amarillento siendo más amarilla las muestras con quitosano ya que el quitosano es de color amarillo y él imparte ese color, Bourtoom y Chinnan <sup>(78)</sup> demostraron que el almidón de arroz con quitosano aumenta el color amarillo, en las películas elaboradas. Cabe aclarar, que aunque los valores del parámetro  $b^*$  aumentaron, el desarrollo de color de las películas no afectaría la aceptabilidad del producto por parte del consumidor.

**Tabla 12:** Determinación del color de los polímeros elaborados.

<b>Polímero</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
<b>CV-01</b>	40,50	- 0,59	4,31
<b>CV-02</b>	51,53	- 0,74	8,43
<b>CV-03</b>	50,97	- 0,82	6,36
<b>CV-04</b>	45,48	- 0,80	7,01
<b>CV-05</b>	40,03	- 0,28	10,53
<b>CV-06</b>	21,70	- 0,08	1,58
<b>CV-07</b>	26,51	- 0,17	1,05
<b>CV-08</b>	32,53	0,14	8,46
<b>CV-09</b>	26,80	- 0,04	4,05
<b>CV-10</b>	59,44	- 0,38	3,12
<b>CV-11</b>	60,66	- 0,45	5,53
<b>CV-12</b>	52,64	- 0,52	6,15
<b>CV-13</b>	59,52	- 0,40	3,32
<b>CV-14</b>	53,18	- 0,30	2,78
<b>CV-15</b>	63,91	- 0,35	4,68
<b>CV-16</b>	40,17	- 0,48	5,38
<b>CV-17</b>	54,23	- 0,35	16,05
<b>CV-18</b>	57,35	- 0,56	4,74

### 6.2.2 Actividad de agua.

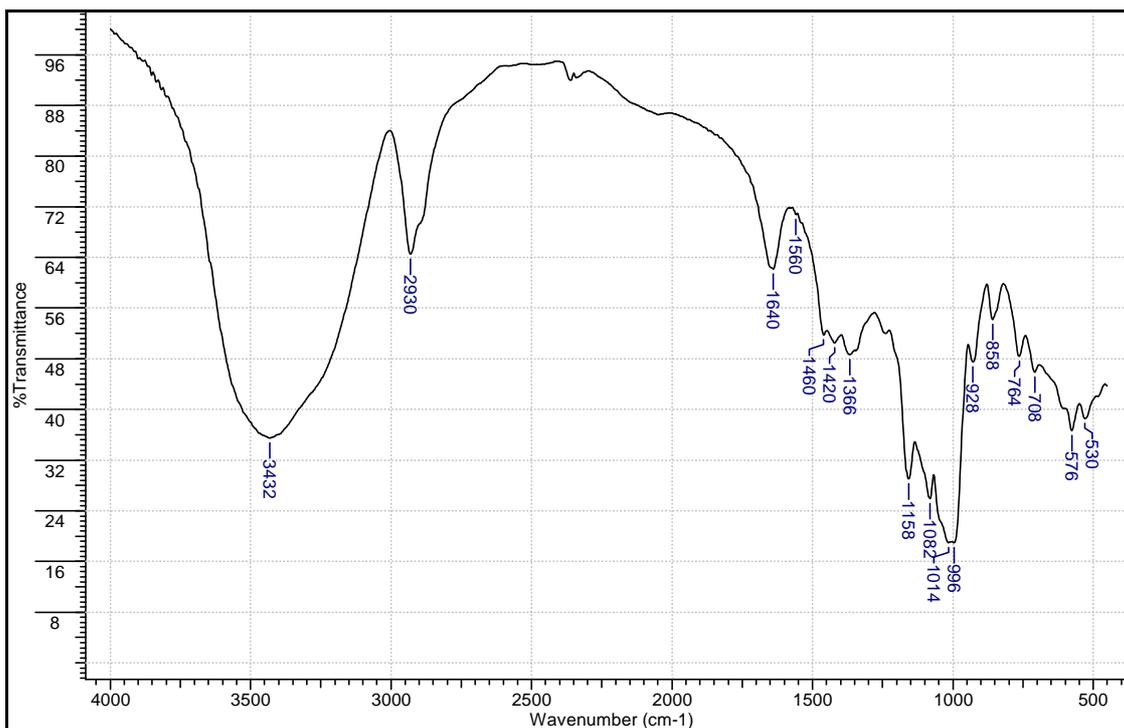
Según López y col.,<sup>(79)</sup> los valores de  $a_w$  están relacionados directamente con las texturas de las muestras. Los valores obtenidos para las espumas del copolímero están entre el rango 0,39-0,58 (tabla N° 13), estos resultados nos sugieren que el producto mantiene condiciones adecuadas de manipulación y almacenamiento y que la restricción en el agua disponible,  $a_w$ , es adecuada para crear un ambiente hostil que evita la proliferación de microorganismos en las mezclas elaboradas. García y Pacheco<sup>(80)</sup> señalaron que el intervalo de  $a_w$  entre 0,5 - 0,58 es adecuado para prevenir el daño microbiológico y mantiene las propiedades nutritivas y sensoriales en los productos; así mismo Baudi<sup>(81)</sup>, cita que el contenido de agua, por sí solo, no proporciona información sobre la estabilidad de un alimento y es por eso que productos con una misma humedad presentan distintas vidas en los anaqueles. Estudios sugieren que el quitosano en las películas plastificadas o no, muestra actividad fungistática, haciendo posible con su uso el desarrollo de nuevos empaques activos con buenas propiedades térmicas. Factores tales como la temperatura de almacenamiento y las modificaciones de las propiedades mecánicas y de barrera influenciadas por aditivos y otros tipos de sustancias antimicrobianos pueden potenciar este efecto Martínez<sup>(82)</sup>.

**Tabla 13:** Valores de la actividad de agua.

<b>Polímeros</b>	<b><math>a_w</math></b>
CV-01	0,406
CV-02	0,479
CV-03	0,532
CV-04	0,451
CV-05	0,407
CV-06	0,431
CV-07	0,496
CV-08	0,400
CV-09	0,410
CV-10	0,553
CV-11	0,467
CV-12	0,398
CV-13	0,478
CV-14	0,390
CV-15	0,582
CV-16	0,502
CV-17	0,454
CV-18	0,543

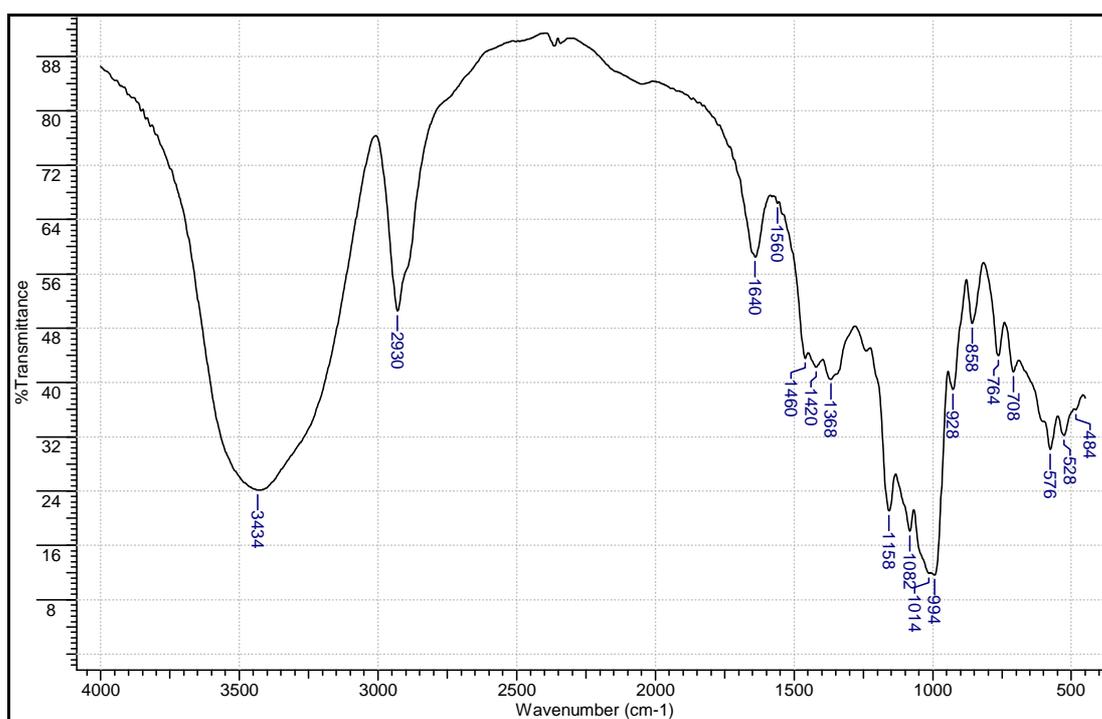
### **6.2.3 Análisis por Espectroscopia de Absorción Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-TF).**

En la figura 22, observamos el espectro IR del almidón de yuca modificado por entrecruzamiento. En el mismo se puede apreciar una banda ancha de absorción correspondiente al estiramiento O-H a 3.432  $\text{cm}^{-1}$ . A 2.930  $\text{cm}^{-1}$  se observa la señal correspondiente a una tensión asimétrica C-H; a 1.640  $\text{cm}^{-1}$  se ubica una banda de flexión O-H correspondiente al agua adsorbida lo que podría indicar el carácter higroscópico del almidón, como lo asigna el trabajo de Gonzales y col.<sup>(83)</sup>; otras bandas localizadas entre 1.420 - 1.366  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden a vibración de tensión C-H.



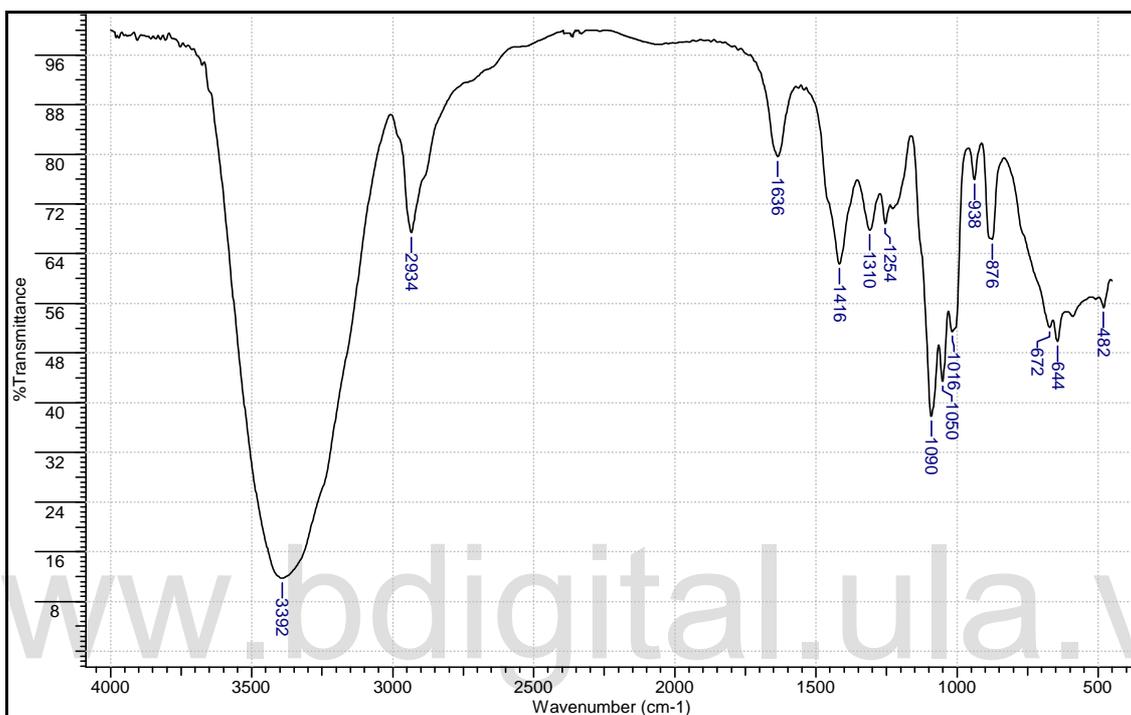
**Figura 22.** Espectro infrarrojo (KBr) de almidón modificado.

En la región conocida como huella dactilar se observan tres picos que se encuentran juntos al final del espectro, son los picos característicos de los polisacáridos atribuidos a la deformación de tensión C-O-C a  $1.014\text{ cm}^{-1}$  y flexión C-OH a  $1.082\text{ cm}^{-1}$ .



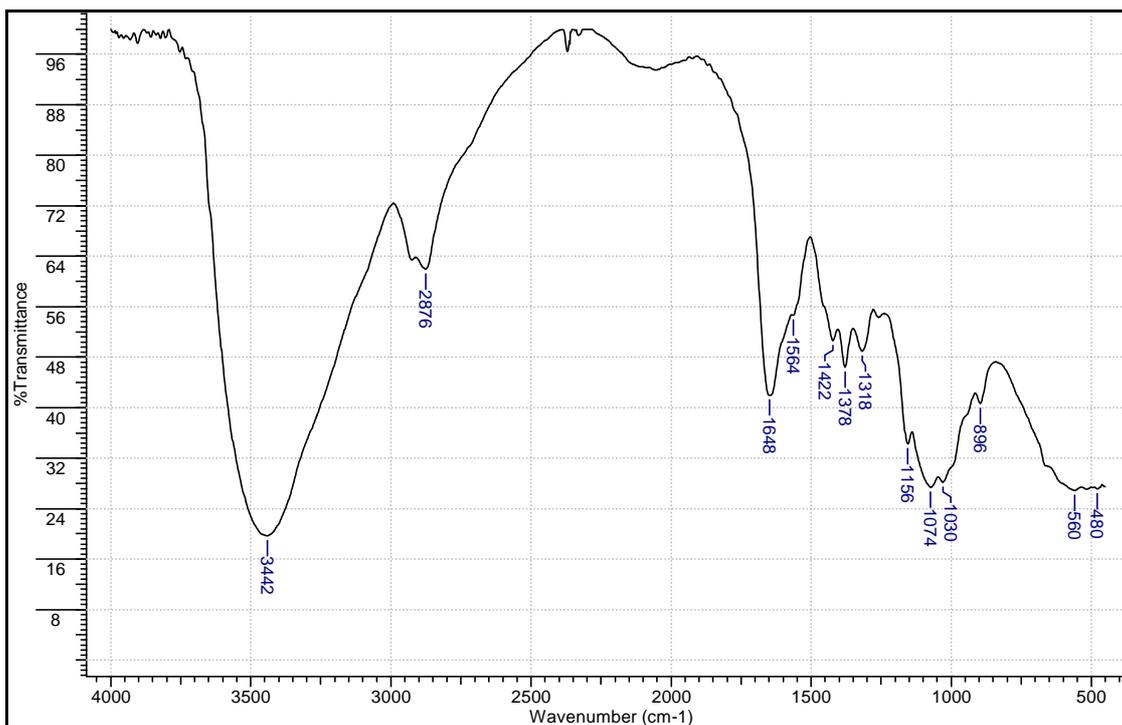
**Figura 23.** Espectro infrarrojo (KBr) de almidón nativo.

Para el almidón nativo (figura 23), obtuvimos las mismas bandas características que para el almidón modificado, la diferencia es que la intensidad de las bandas en el almidón modificado es menor; debido a la disminución de OH en las moléculas por estar involucradas en el entrecruzamiento.



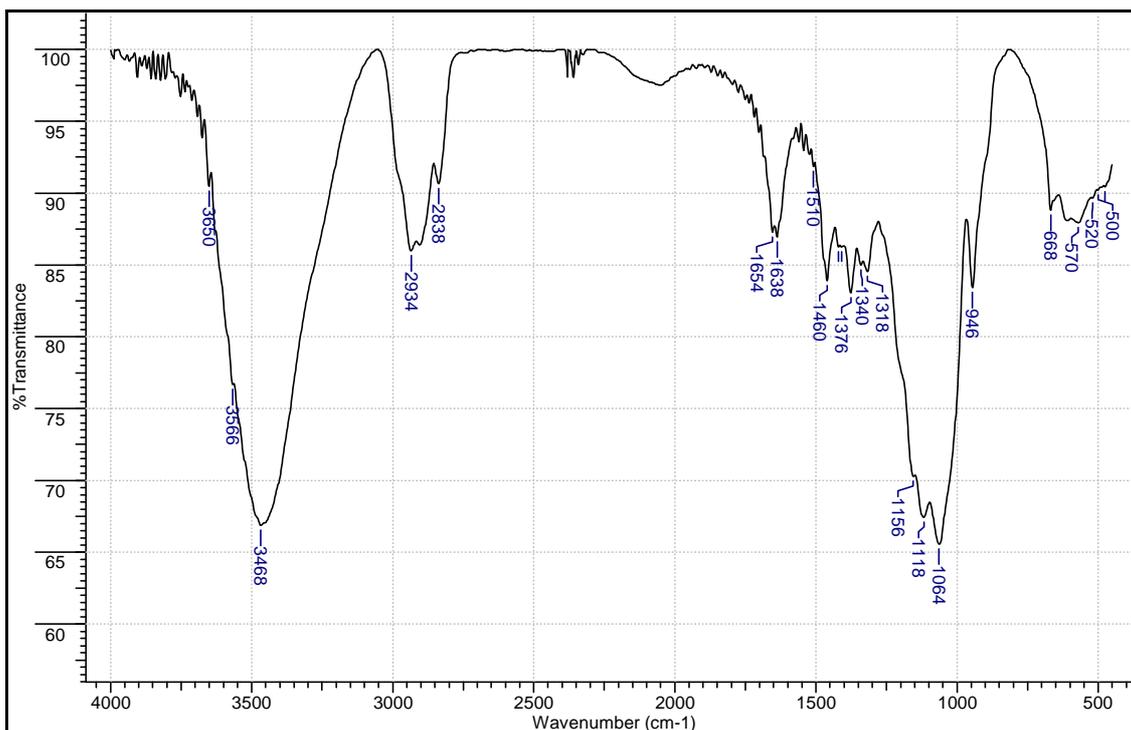
**Figura 24.** Espectro infrarrojo (KBr) del sorbitol.

En la figura 24 se presenta el espectro IR del sorbitol, se observa una banda de absorción intensa que es característica del estiramiento del grupo O-H a  $3.392\text{ cm}^{-1}$ , a  $2.934\text{ cm}^{-1}$  tenemos una tensión asimétrica C-H, se encuentran a  $1.636\text{ cm}^{-1}$  una banda de flexión OH correspondiente al agua lo que podría indicar el carácter higroscópico del sorbitol, tal como lo asigna el trabajo de Gonzales y col.<sup>(83)</sup>, las vibraciones de tensión C-H se encuentra a  $1.416$  y  $1.310\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 25.** Espectro infrarrojo (KBr) del Quitosano.

El espectro FTIR del quitosano (figura 25) muestra una banda de vibración de tensión de estiramiento O-H en  $3.442\text{ cm}^{-1}$ , esta banda traslapó en la misma región al estiramiento del grupo amino N-H, a  $2.876\text{ cm}^{-1}$  se observa el estiramiento C-H, en  $1.648\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda de agua, a  $1.564\text{ cm}^{-1}$  se muestra una débil torsión N-H<sub>2</sub>, a  $1.422\text{ cm}^{-1}$  hay tensión C-H en  $1.310\text{ cm}^{-1}$  hay vibración de tensión (C-N), encontramos una deformación de tensión C-O-C en  $1.156\text{ cm}^{-1}$  y para  $1.074\text{-}1.030\text{ cm}^{-1}$  vibración del esqueleto propias de la estructura glucopiranosica.



**Figura 26.** Espectro infrarrojo (KBr) de la Metilcelulosa.

En la figura 26 observamos el espectro IR de la metilcelulosa, se puede apreciar la banda característica de absorción correspondiente al estiramiento O-H a  $3.468\text{ cm}^{-1}$ , a  $2.934\text{ cm}^{-1}$  tenemos una tensión asimétrica C-H, a  $2.838\text{ cm}^{-1}$  encontramos enlace O-CH<sub>3</sub> de la lignina según Mina José <sup>(84)</sup>. En  $1.460$  y  $1.366\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de tensión C-H, por último las tres picos que se encuentran juntos al final del espectro son los picos característicos de los polisacáridos, atribuidos a las deformación de tensión C-H a  $1.156\text{ cm}^{-1}$  y C-O-C a  $1.018\text{ cm}^{-1}$ , flexión C-OH a  $1.064\text{ cm}^{-1}$ .

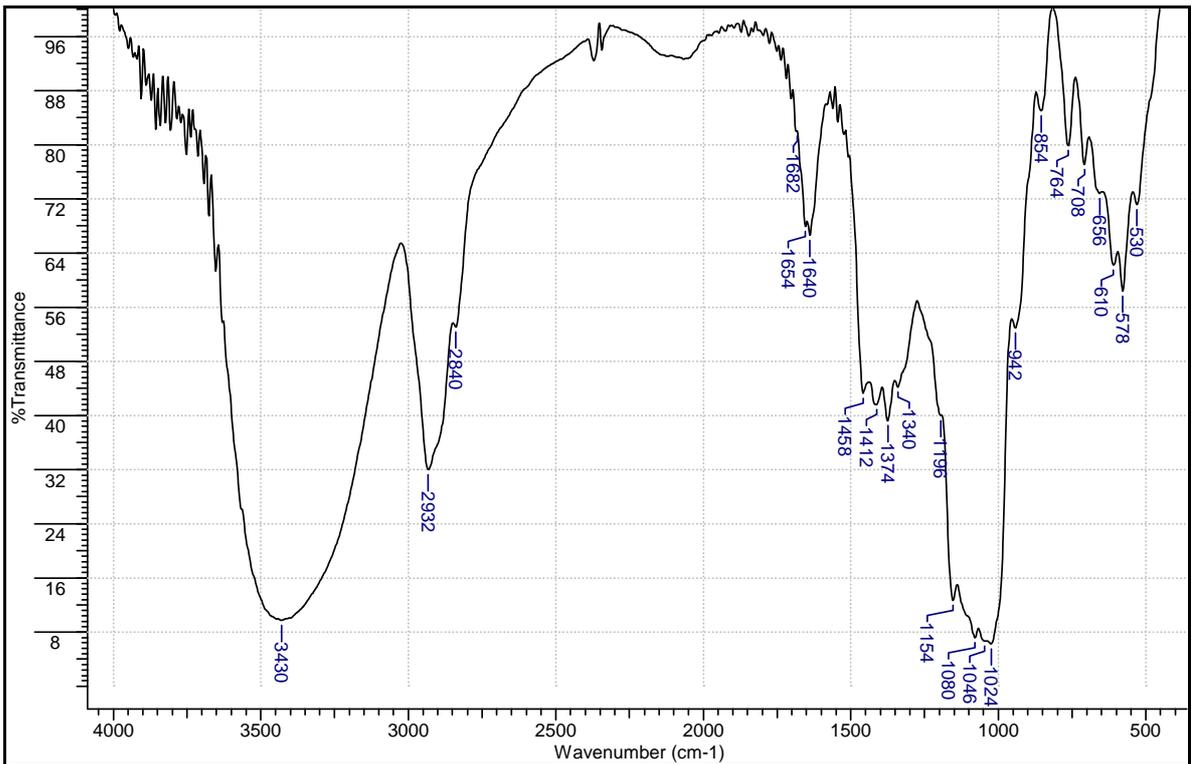


Figura 27. Espectro infrarrojo (KBr) del copolímero CV-10.

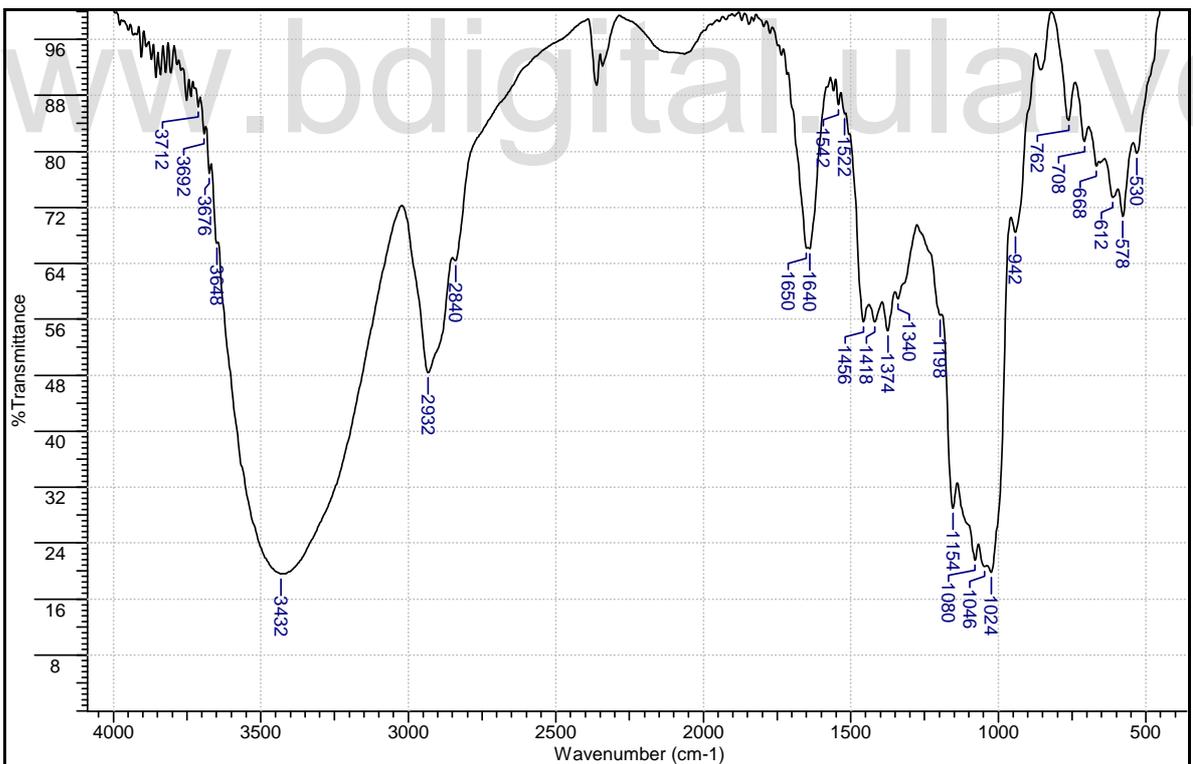


Figura 28. Espectro infrarrojo (KBr) del copolímero CV-11.

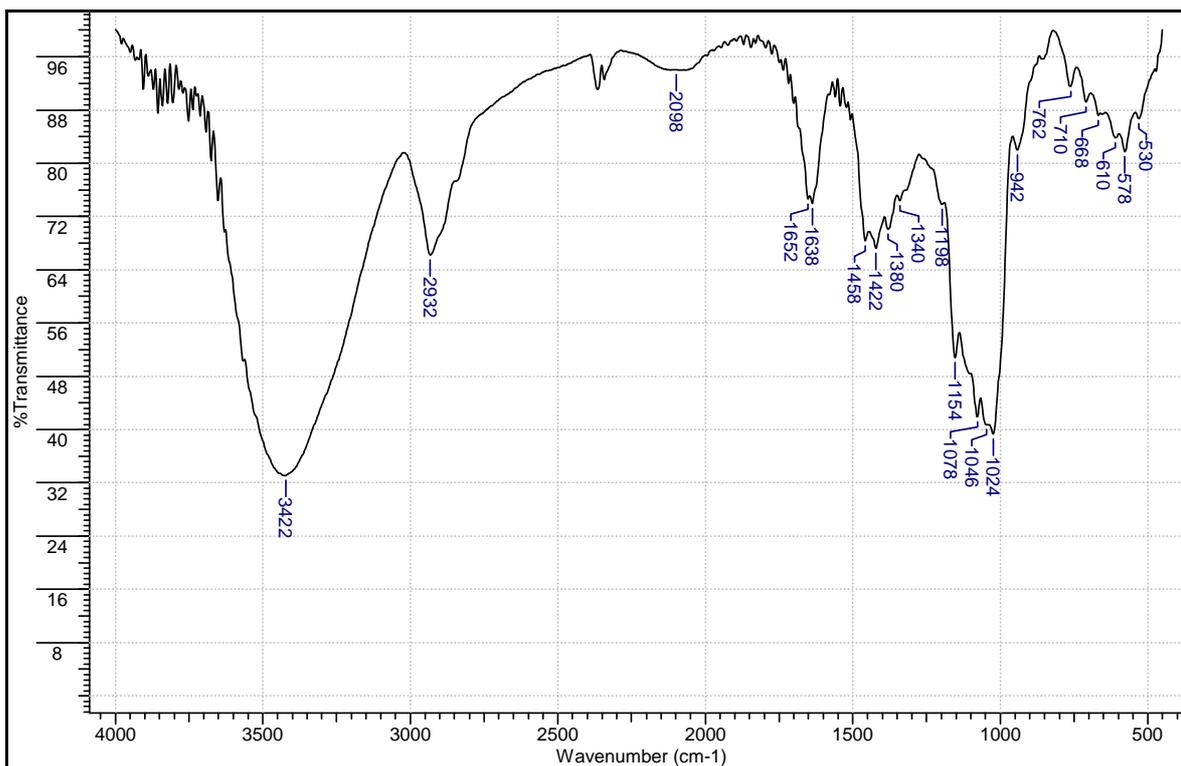


Figura 29. Espectro infrarrojo (KBr) del copolímero CV-13.

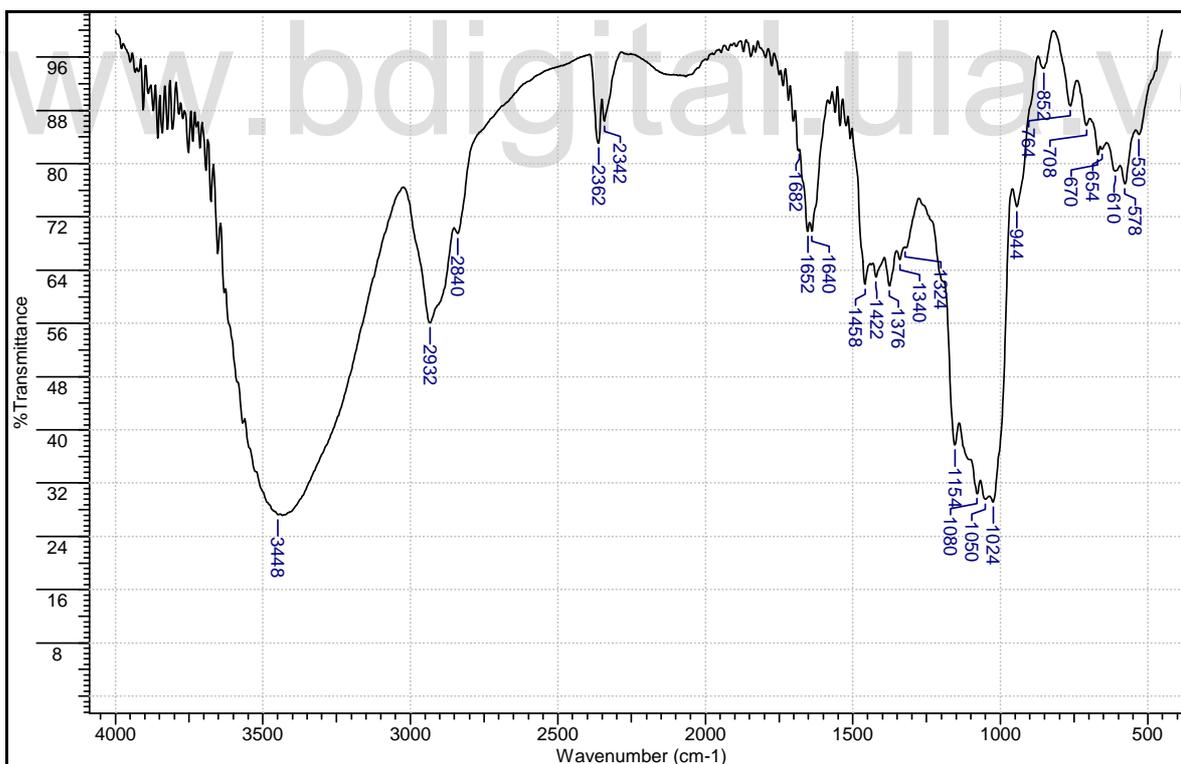


Figura 30. Espectro infrarrojo (KBr) del copolímero CV-14.

La Espectroscopia FTIR se utilizó para evaluar la compatibilidad entre los componentes de los copolímeros utilizados para elaborar las espumas de

almidón en estudio, ya que cuando dos o más sustancias se mezclan, las interacciones físicas y químicas se reflejan en cambios en los picos característicos de los espectros FTIR Guan y col.,<sup>(85)</sup> Para realizar este análisis se tomaron los FTIR de los componentes primarios de la mezcla, que presentaron las señales típicas de estiramiento, flexión y deformación correspondientes a los principales grupos funcionales característicos del almidón modificado, nativo, sorbitol, celulosa y quitosano; la banda característica de absorción correspondiente al estiramiento O-H que aparecen en los espectros figuras 27, 28, 29 y 30 en el rango de 3.422-3.448  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los grupos hidroxilos enlazados por puentes de hidrógeno. Esta banda corresponde al complejo vibracional de estiramiento asociado con grupos hidroxilos libres, inter e intramolecularmente enlazados que forman parte de la estructura del almidón, Wu, y col.<sup>(86)</sup>, los picos que aparecen en las figuras 27, 28, 29 y 30 en 2.932  $\text{cm}^{-1}$  son característicos de la vibración estiramiento del enlace C-H, encontrados también en los compuestos de partida; por otra parte, en las figuras 27, 28, 29 y 30, en el rango de 1.638-1.640  $\text{cm}^{-1}$  de las figuras 27, 28, 29 y 30 que se ubica una banda de flexión O-H correspondiente al agua adsorbida lo que podría indicar el carácter higroscópico del almidón, como lo asigna el trabajo de Gonzáles y col.,<sup>(83)</sup>, en el rango de 1.458 y 1.456  $\text{cm}^{-1}$  se observan las vibraciones de tensión C-H, y por último los tres picos que se encuentran juntos al final de las figuras 27, 28, 29 y 30 son los característicos a los polisacáridos atribuidos a la deformación C-H a 1.156  $\text{cm}^{-1}$  y C-O-C a 1.080  $\text{cm}^{-1}$  y flexión C-OH a 1.064  $\text{cm}^{-1}$ .

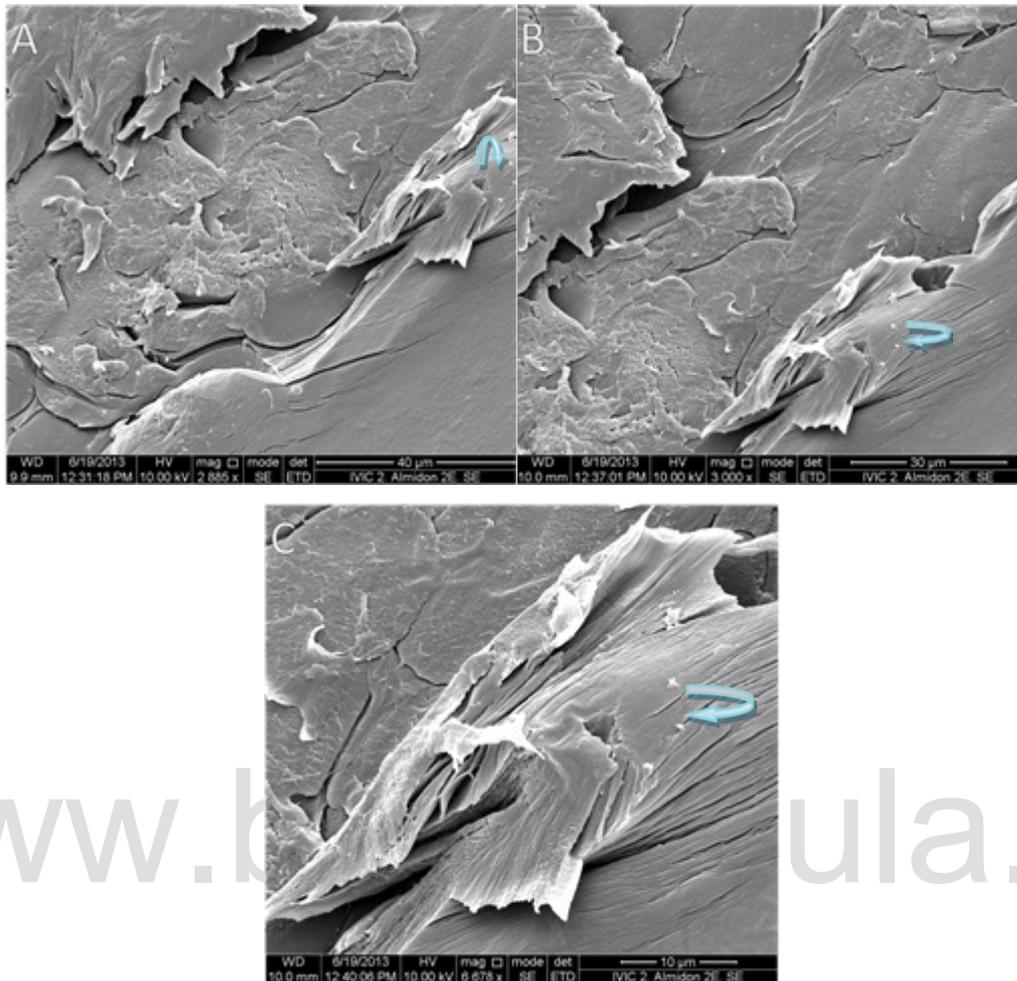
### 6.2.3.1 Evaluación semicuantitativa del contenido de humedad de las espumas del copolímero mediante Espectroscopia Infrarroja.

**Tabla 14:** Resumen del estudio de humedad y la razón de áreas.

Polímero	Humedad	Almidón	Sorbitol	Metilcelulosa	R <sub>1</sub> área Cantidad de OH	R <sub>2</sub> área Cantidad de C-H
CV-10	0,553	7	1	5	383,84	38,37
CV-11	0,467	7	1,5	5	341,56	35,58
CV-13	0,478	5	1	5	328,15	27,51
CV-14	0,390	5	1,5	5	344,44	38,55

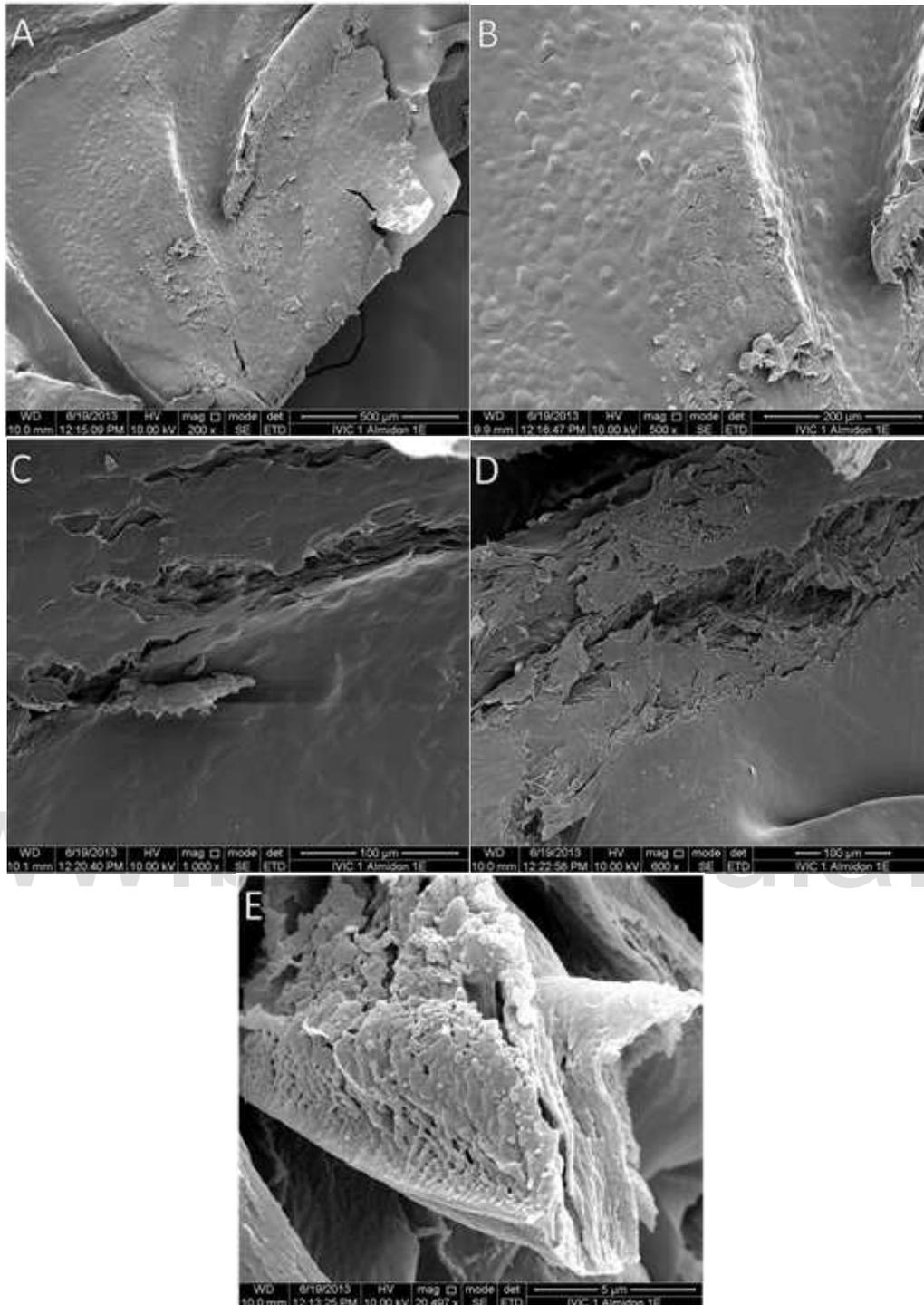
En la tabla numero 14 encontramos un resumen de las áreas tomadas de varias muestras, encontrando que la muestra CV-10 presentan la mayor área bajo la curva, como también la mayor humedad al compararla con las espumas de copolímero CV-11 donde se incrementó el contenido de sorbitol y mantuvo constantes lo otros parámetros, se observó la disminución de la humedad como el área bajo la curva, en los dos casos encontramos que a medida que aumentan los grupos OH hay una disminución de grupos C-H, en cuanto a la muestra CV-13, se observó una disminución del área bajo la curva pero un aumento de humedad al compararla con la muestra CV-14, en la cual encontramos que al aumentar el sorbitol se observó un aumento del área, pero una disminución considerable de humedad, no sabemos con certeza, por poca cantidad de muestra, quien es el que aporta mayor cantidad de grupos OH a la espuma del copolímero tendríamos que tener otras técnicas para concluir como interacciona el sorbitol y el almidón con los demás componentes. También observamos que a mayor aumento de grupos OH disminuye la cantidad de C-H en la molécula. Este comportamiento fue similar para las espumas del copolímero CV-11 y CV-13 exceptuado la espuma del copolímero CV-14 que presentó la segunda mayor área pero menor humedad. No podemos dar un resultado certero para este patrón debido a que se debería hacer un estudio detallado con otras técnicas y mantener un patrón fijo para realizar un análisis completo. Es de notar que el sorbitol es un agente humectante, es decir sustituye al agua, dando las características reológicas de humectación.

#### 6.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).



**Figura 31.** Microscopías de la espuma del copolímero CV-10 (La figura 31A con 40 de aumento; 31B con 30 de aumento y 31C con 10 de aumento).

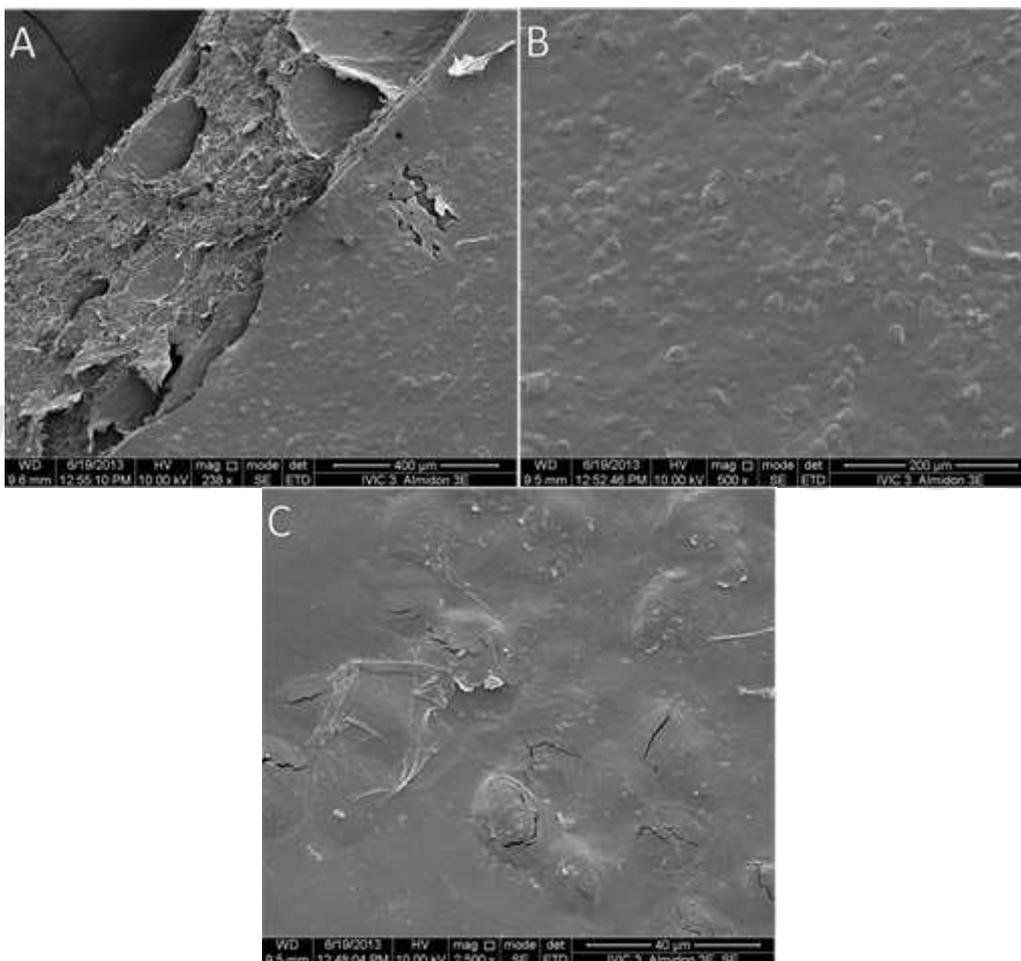
La figura 31 muestra las micrografías de la espuma del copolímero CV-10 con diferentes aumentos. En ella se observa la interacción entre el plastificante y el almidón ya que, encontramos superficies de capas con rugosidades como también algunos puntos blancos, estos son probablemente partículas de los plastificantes, estos resultados son similares por los reportados por Ghambarzadeh<sup>(87)</sup> en películas hechas por extrusión con zeína y fructosa-glicerol, las cuales presentaron puntos blancos en la superficie.



**Figura 32.** Microscopías de la espuma del copolímero CV-11 (Figuras 32A con 500 de aumento, 32B con 200 de aumento, 32C; 32D con 100 de aumento y 32E con 5 de aumento).

Las micrografías electrónicas de barrido de la espuma del copolímero CV-11 (Figuras 32A, 32B) observados con el MEB muestran una superficie donde se aprecian los gránulos de almidón con formas redondeadas y oval-truncada con algunas deformidades y con diversidad de tamaños, con un

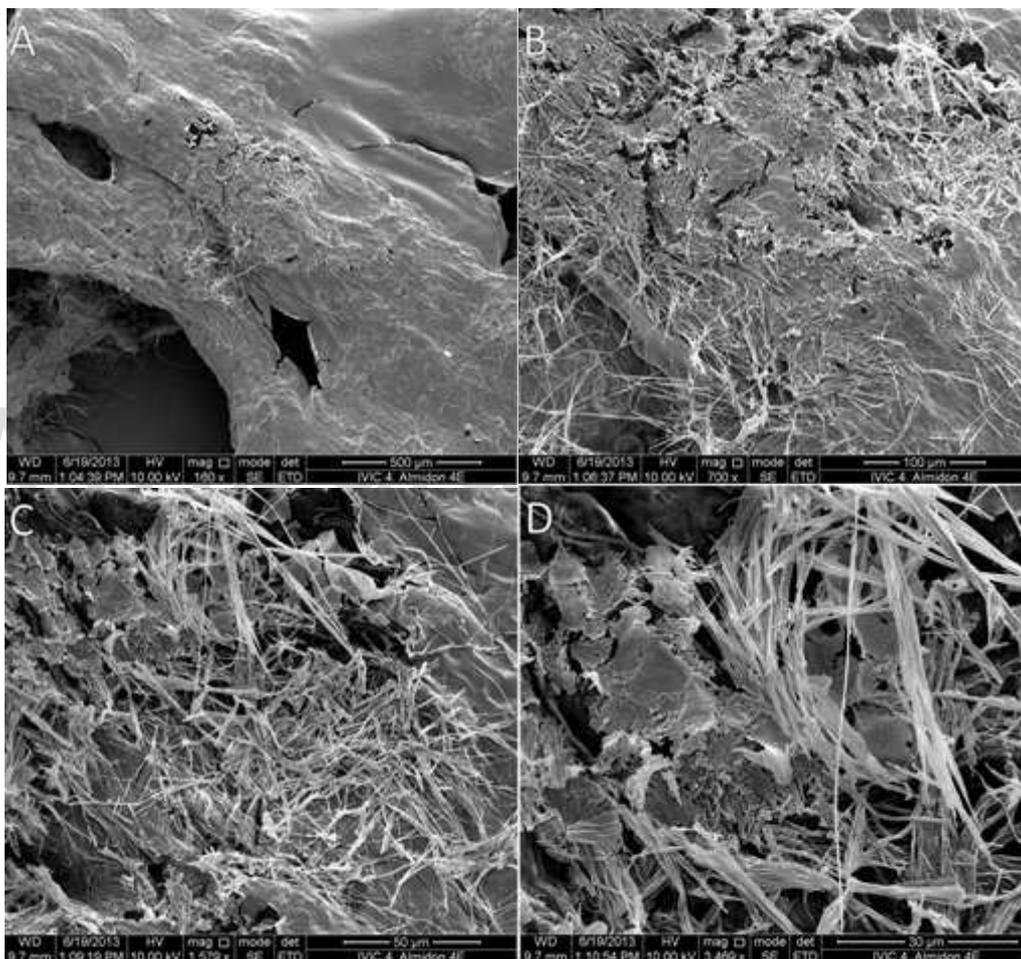
tamaño promedio de  $(22 \pm 6) \mu\text{m}$ , al compararlos con los resultados de Sívoli<sup>(60)</sup> para almidón de yuca nos encontramos dentro del mismo rango de tamaño de gránulo, un acercamiento en la micrografía (32E) no solo se observa los gránulos en la matriz polimérica; sino también, unos pequeños orificios donde pudiese ser la incorporación del encapsulamiento de aire en la espuma del copolímero, en cuanto a las micrografías (32C y 32D) se ve una matriz polimérica en forma de capas lo que podría indicar la incorporación de aire en la misma.



**Figura 33.** Microscopías de la espuma del copolímero CV-13 (Figuras 33A con 400 de aumento, 33B con 200 de aumento y 33C 40 de aumento).

Las micrografías de la espuma del copolímero CV-13 (Figuras 33B y 33C) muestran nuevamente una superficie donde se aprecian los gránulos de almidón con formas redondeadas y truncadas con algunas deformidades y con diversidad de tamaños, y con un tamaño promedio de  $(20 \pm 5) \mu\text{m}$ , resultados

similares fueron reportados por Sívoli<sup>(60)</sup> empleando almidón de yuca. La autora reporta que al iniciarse el proceso de modificación química, empleando trimetafosfato de sodio la introducción de grupos fosfato en la molécula, origina un aumento de tamaño con un promedio de 19  $\mu\text{m}$ , probablemente al rearrreglo interno en la molécula de almidón; en cuanto a la micrografía, figura 33A; no solo apreciamos el tamaño del gránulo, sino también una matriz en forma de escama y algo porosa, donde se encuentra probablemente un mejor encapsulamiento de aire en el polímero.



**Figura 34.** Microscopías de la espuma del copolímero CV-14 (Figuras 34A con 500 de aumento, 34B a 100 de aumento, 34C a 50 de aumento y 34D 30 de aumento).

En la figura 34, se muestran cuatro imágenes obtenidas por SEM del polímero CV-14, en cada una se observan las fibras celulósicas en forma de aglomerados fibrosos por toda la matriz polimérica; las cuales se encuentran

entrelazadas entre sí, como también pequeños agujeros que podrían indicar encapsulamiento de aire.

### 6.2.5 Análisis Termogravimétrico.

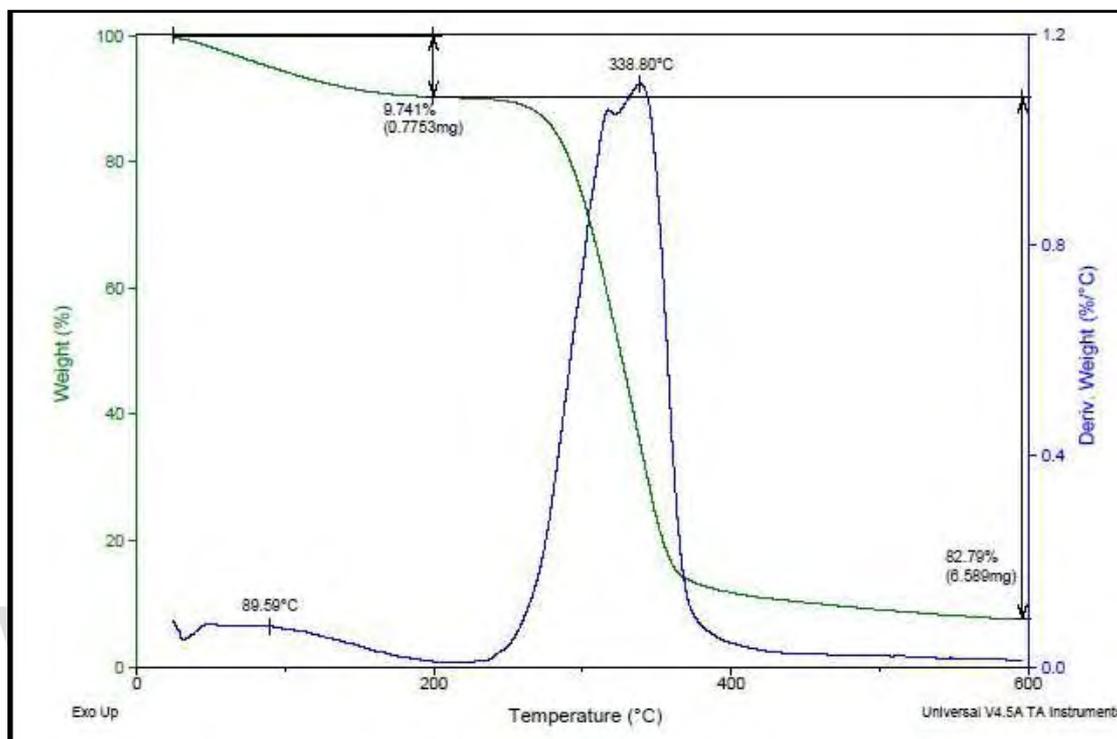
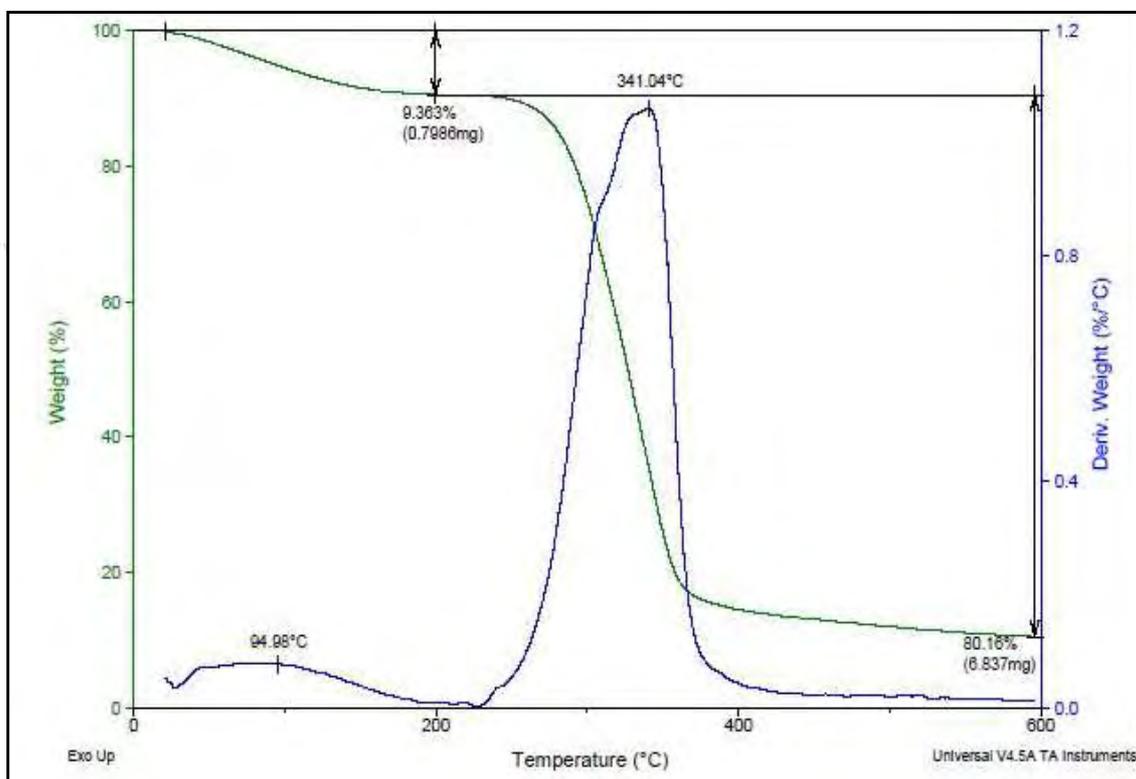


Figura 35. Curvas de TGA Y DTG de la espuma del copolímero CV-10.

Los TGA y DTG comprenden la pérdida de masa en función de la temperatura en sus ejes. La curva de TGA (línea verde) representa el porcentaje de la pérdida de masa en función de la temperatura, junto con el correspondiente registro de su primera derivada DTG (línea azul). En general, casi todas las muestra de la espuma del copolímero presentan un comportamiento similar en cuanto a los perfiles de pérdida de masa en función de la temperatura, sin embargo, los análisis de los TGA se hicieron por separado, de este modo se pueden analizar con más detalle cada uno de ellos. El rango de barrido para la gráfica fue desde temperatura ambiente hasta 600 °C.

En la figura 35 se muestran los perfiles TGA-DTG de la espuma del copolímero CV-10, durante todo el proceso se evidencian dos etapas

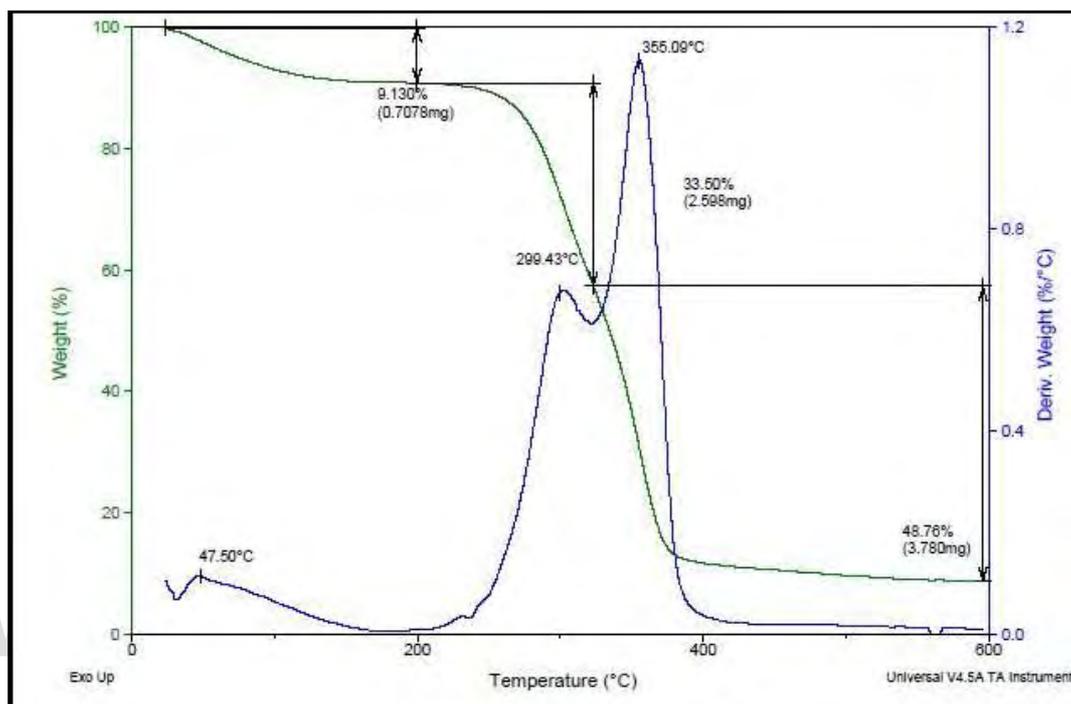
relacionadas con la pérdida de masa. El primero de ellos ocurrió a 89,59 °C, esta pérdida de masa que conllevó a un 9,741 % de la muestra inicial, el cual se le atribuye a la pérdida del agua contenida en la espuma. La pérdida de masa mas representativa se evidenció a una temperatura de 338,80 °C lo que correspondía a un 82,79 % del sólido, esta pérdida de masa se le puede atribuir según Ruiz Aviléz.<sup>(11)</sup> a la degradación de la amilosa y la amilopectina causada por sus diferentes grados de interacción con el sorbitol. La amilosa se degrada a una temperatura menor que la amilopectina debido que es una molécula lineal, esto lo podemos observar en el hombro que se forma antes de llegar a la temperatura de 338,80 °C, también a esta temperatura se degrada la cantidad total de almidón presente en la muestra.



**Figura 36.** Curvas de TGA y DTG de la espuma del copolímero CV-11.

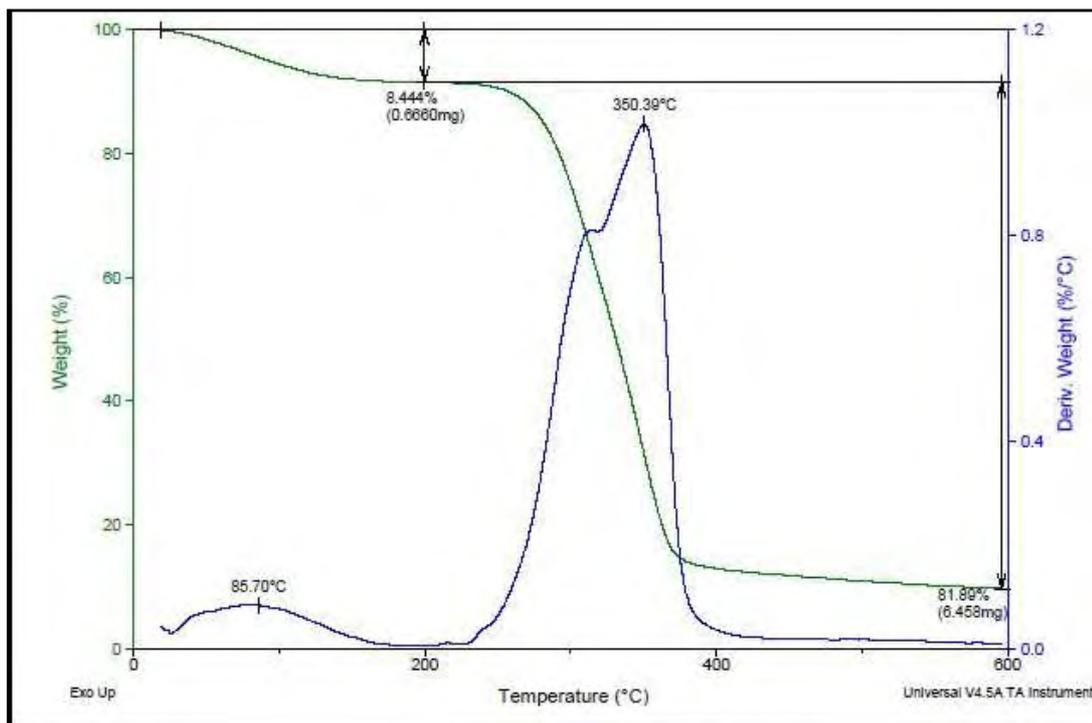
En la figura 36 se muestran los perfiles TGA-DTG de la espuma del copolímero CV-11 durante todo el proceso se evidencian dos etapas relacionadas con la pérdida de masa. El primero de ellos ocurrió a 94,98 °C, esta pérdida de masa que conllevó a un 9,363 % de la muestra pesada inicialmente, el cual se le atribuye a la pérdida del agua contenida en la

espuma. La última etapa, se evidenció a una temperatura de 341,04 °C lo que correspondía a un 82,16 % del sólido, esta pérdida de masa se le atribuye a la degradación de la amilosa y la amilopectina causada por sus diferentes grados de interacción con el sorbitol también a esta temperatura se degrada la cantidad total de almidón presente en la muestra.



**Figura 37.** Curvas de TGA Y DTG de la espuma del copolímero CV-13

En la figura 37 se muestran los perfiles TGA-DTG de la espuma del copolímero CV-13 durante todo el proceso se evidencian tres etapas relacionadas con la pérdida de masa. El primero de ellos ocurrió a 47,50 °C, esta pérdida de masa que conllevó a un 9,130 % de la muestra inicial, el cual se le atribuye a la pérdida del agua contenida en la espuma. La segunda etapa podemos observar con mayor claridad la degradación de la amilosa y la amilopectina a una temperatura de 299,43 °C lo que corresponde a un 33,50 % del sólido. La última etapa se evidencia la pérdida de masa a 355,09 °C lo que corresponde a un 48,76 % del sólido donde se degrada la cantidad total de almidón presente en la muestra.



**Figura 38.** Curvas de TGA y DTG de la espuma del copolímero CV-14.

En la figura 38 se muestran los perfiles TGA-DTG del polímero CV-14, durante todo el proceso se evidencian dos etapas relacionadas con la pérdida de masa. El primero de ellos ocurrió a 85,70 °C, esta pérdida de masa que conllevó a un 8,44 % de la muestra pesada inicialmente, el cual se le atribuye a la pérdida del agua contenida en la espuma. La última etapa, se evidenció a una temperatura de 350,39 °C lo que correspondía a un 81,89 % del sólido, esta pérdida de masa se le atribuye a la degradación de la amilosa y la amilopectina causada por sus diferentes grados de interacción con el sorbitol también a esta temperatura se degrada la cantidad total de almidón presente en la muestra.

## 7. CONCLUSIONES

- La modificación química por entrecruzamiento con trimetafosfato afectó la composición química en cuanto a humedad, proteínas, cenizas, contenido de fósforo, y algunas características físicas, lo cual era de esperarse por la modificación realizada.
- La metodología utilizada, para la modificación química por entrecruzamiento, produjo un almidón con un grado de sustitución de 0,001 % suficiente para lograr la modificación de las propiedades físico-químicas y reológicas del almidón.
- Se logró realizar una espuma biodegradable procedentes de fuentes naturales renovables, no tóxico con propiedades de barrera eficaces, que se pueden utilizar como protector para recubrimiento y mantener la calidad de los alimentos y al mismo tiempo reducir el Impacto ambiental que generan los envases de residuos fósiles.
- Las espumas a base de almidón entrecruzado con almidón, metilcelulosa y sorbitol mostraron mayor valor del índice de luminosidad en comparación de las espumas elaboradas con mezclas con almidón, quitosano y metilcelulosa. El quitosano tiene propiedades antimicrobianas y resistentes a la luz ultravioleta, lo que sugiere tener un retraso en la oxidación de productos inducidos por la luz UV, ayudando a mantener la calidad del producto, lo cual lo hace un material potencial para el envasado.
- Todas las muestras analizadas por FTIR presentan bandas de adsorción características de los grupos funcionales presentes en el almidón, celulosa, sorbitol, y quitosano que son los componentes de partidas en las espumas de los copolímero realizados. Estas interacciones en las espumas elaboradas no es de tipo químico sino físico.
- Los termogramas (TGA-DTG) correspondientes a las diferentes mezclas, muestran que las temperaturas de descomposición del almidón oscilan entre 338,8-355,09 °C permitieron determinar que las muestras con mayor cantidad de almidón presenta una mayor pérdida de masa como

también una disminución en la temperatura de degradación de la espuma.

- Por medio del SEM se observó una morfología porosa, y de escamas de las espumas de copolímeros estudiados; como también se determinó el tamaño promedio del gránulo de almidón y la interacción del plastificante con el polímero. Así como la incorporación de aire en la estructura del copolímero, corroborando una estructura de espuma en el copolímero CV13.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## 8. RECOMENDACIONES.

- Para trabajos futuros, realizar una cromatografía de exclusión de tamaño para determinar el peso molecular de los polímeros biodegradables.
- Realizar un estudio detallado de Resonancia Magnética Nuclear (RMN- $^1\text{H}$ , RMN- $^{13}\text{C}$  y RMN- $^{31}\text{P}$ ) para determinar los cambios en la estructura del almidón, en la formación de los biopolímeros).
- Estudios de estructura mecánica (dureza, fracturabilidad, elasticidad cohesividad) y permeabilidad de agentes (gases y líquidos) para determinar la funcionalidad de los polímeros.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## 9. BIBLIOGRAFÍA.

---

- <sup>1</sup> Stevens, E.S.S. Green Plastic, *An introduction to the new science of biodegradable plastics*, NJ Princenton University Press (2001), 1-272.
- <sup>2</sup> Donhowe I.G Fennema O, *The effects of plasticizers, on cristallinity on permeability and mechanical properties of methylcellulose films*, Journal of Food Processing and Preservation (1993), 17; 247-257.
- <sup>3</sup> Shahidi, F., Synowiecki, J. *Isolation and characterization of nutrients and value-added products from snow crab (Chionoecetes opilio) and shrimp (Pandalus borealis) processing discards*». Journal of Agricultural and Food Chemistry (1991), 39(8):1527-1532.
- <sup>4</sup> Stevens, E. S. Green plastics: *An introduction to the new science of biodegradable plastics*. NJ: Princeton University Press, (2002), 238.
- <sup>5</sup> Matzinos, P., *Processing and Characterization of LDPE/Starch products*, Journal of Applied Polymer Science (2000), 79,: 2548-2557.
- <sup>6</sup> Ceballos,H. *Taxonomía y morfología de la yuca*.En: Ospina,16-31Cali.
- <sup>7</sup> Thomas, D. Atwell, W. Starch structure in: *Practical guie for the food industry*. Eagan Press Handbook Serie. St. Paul Mn. (1999).
- <sup>8</sup> Anchundia, M., *Obtención de Almidón Acetilado de Batata (Ipomoea batatas). Caracterización y Uso en la Formulación de un Producto Alimenticio Tipo Pudín*. T.E.G. Facultad de Ciencias, U.C.V. (2005), 1-80
- <sup>9</sup> Jobling, S., *Improving starch for food and industrial applications*. Current Opinion in Plant Biology, (2004), 7: 210-218.

---

<sup>10</sup> Atwell, W., Hood, L., Linebak, D., Varriano-Marston, E.; Zobel, H. *The terminology and methodology associated with Basic Starch phenomena*. Cereal Food World. (1988), 33 (3): 249-256.

<sup>11</sup> Ruiz, G. *Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca*. Revista Ingeniería y Ciencia Universidad EAFIT. (2006), 2(4): 5-28.

<sup>12</sup> Fritz, H. G.; Seidenstucker, T.; Bolz, U., Juza, M. *Study on production of thermoplastics and fibers based mainly on biological materials*. Stuttgart. European Commission, (1994), 392.

<sup>13</sup> Borne, F. *Technological treatments of cereals. Repercussions on the physiological properties of Starch*. Carbohydrate Polymer. (1993), 21:195 -203.

<sup>14</sup> Colonna, P., Mercier C. *Macromolecular structure of wrinkled and smooth pea starch components*. Carbohydrate Research (1984), 126: 233-247.

<sup>15</sup> Rogols S. *Starch modifications: A view into the future*. Cereals Food World. (1986), 31(12):869-874.

<sup>16</sup> Thomas D.J.; Atwell W., *Starch structure* In: *Starches practical guide for the food industry*. Eagan Press Handbook series. (1999), 1-12.

<sup>17</sup> Light J., *Why, What, Where and Who*. Cereal Food Word. (1990), 35(11): 1081-1092.

<sup>18</sup> Wurzburg O.B. *Crosslinking starches* In: *Modified Starches: properties and uses* (1986), 41-53.

<sup>19</sup> Singh J.; Kaur L.; McCarthy O.J., *Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications – A review* Food Hydrocolloids (2007), 21:1- 22.

---

<sup>20</sup> Liu, Q., Understanding starches and their role in foods. In: *Food carbohydrates: chemistry, physical properties, and application*, (2005), 7:314-323.

<sup>21</sup> Quan, Y., Jianguo, M., R., *Effects of cross linking on functional properties of cationic corn starch*. *Starch/Starke*. (1997), 49: 458-464.

<sup>22</sup> Han, J.-A., BeMiller, J., *Effects of protein on crosslinking of normal maize, waxy, maize, and potato starches*. *Carbohydrate Polymers*. (2008), 73: 532-540.

<sup>23</sup> Sang Y., Prakash O., Seib, P., A. *Characterization of phosphorylated cross-linked resistant starch by P nuclear magnetic resonance (P NMR) spectroscopy*. *Carbohydrate Polymers*. (2007), 67: 207-212.

<sup>24</sup> Ege, S., *Química Orgánica: Estructura y reactividad*. Tomo II (2003) 1283-1284.

<sup>25</sup> Jyothi, N., A., Moorthy N., S. RajasEkharan, N., K. *Effect of cross-linking with epichlorohydrin on the properties of cassava starch*. *Starch/Starke*. (2006), 58: 292-299.

<sup>26</sup> Fennema, O.R., *Introducción a la Ciencia de los Alimentos*. Ed. Reverté. Universidad Nacional Autónoma de México (1997).

<sup>27</sup> Powrie, W.D., Tung, M. A. En: *Introducción a la Ciencia de los Alimentos*. (1985), 633-670.

<sup>28</sup> Griffin, W. Lynch, M.J. *Surface active agents*. En: *CRC Handbook of Food Additives*. Eds. T.E. Furia. (1972), Vol.1. Cap 9.

<sup>29</sup> Damodaran, S. *Interfaces, Proteins films and foams*. En: *Advances in Food Nutrition Research*. (1990), 1-79.

- 
- <sup>30</sup> Phillips, L. G., German, J. B., O'Neill, T. E., *Standardized procedure for measuring foaming properties of three proteins, a collaborative study*. Journal of Food Science and Technology. (1990), 55 (5):1441-1445.
- <sup>31</sup> Halling, P. J., *Protein-stabilized foams and emulsions*. CRC, Food Science and Nutrition. (1981), 15(2):155-203.
- <sup>32</sup> Xialolin L. H., Catignani, L.G., y Swaisgood, E.H. *Micro-scale method for determining foaming properties of protein*. Journal of Food Science. (1997), 62 (5): 1028-1030.
- <sup>33</sup> Aspinall, G.O. General Introduction. *The Polysaccharides*, Aspinall G.O. Academic Press, Inc. (1982), 1-17.
- <sup>34</sup> Rees. D. A., Morris, E.R., Thom, D., Madden J.K. *Shapes and interactions of carbohydrate chains*. En: The Polysaccharides 1, Ed. Aspinall G.O. Academic Press, hc., (1982), 195-290.
- <sup>35</sup> Lapasin, R., Prici, S., *Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications*. Chapman y Hall. Inglaterra. (1995).
- <sup>36</sup> Gianni Teo, Yasuo Suzukiv, *Silencing leaf sorbitol synthesis alters long-distance partitioning and apple fruit quality*. Proceedings of the National Academy of Sciences. (2006), 103(49): 18842–18847.
- <sup>37</sup> N.B. Shaw, F.J., Monahan. *Physical Properties of WPI Films Plasticized with Glycerol, Xylitol, or Sorbitol*. Journal of Food Science. (2002), 67(1): 164–167.
- <sup>38</sup> Gennadios, A. Weller, C.L. *Edible films and coatings from wheat and corn proteins*. Food Technology. (1990), 44(10): 63-69.
- <sup>39</sup> Wu, Y., Weller, C., Hamouz, F., *Development and application of multicomponent edible coatings and films: A review*. Advances in Food and Nutrition Research. (2002), 44: 347-394.

---

<sup>40</sup> Han, J.H, Gennadios, A. Edible films and coatings: A review. En: *Han, J.H. Innovations in food packaging*. Elsevier Academic Press.London. (2005), 239-259.,

<sup>41</sup> Hernández, O., *Películas y coberturas comestibles a base de diferentes almidones: Digestibilidad in vitro de películas y caracterización física de coberturas sobre fresas (Fragaria ananassa)*. T.E.G. U.C.V. (2006).

<sup>42</sup> Rojas-Graü, M.A., Tapia, M.S. *Empleo de recubrimientos comestibles en frutas frescas cortadas: nuevo enfoque de conservación y desarrollo de productos Alimentario*. Alimentaria: Revista de Tecnología e Higiene de los Alimentos. (2007), 38:105-118.

<sup>43</sup> McHugh, T.H. Krochta, J.M. Milk-protein-based edible films and coatings. Food Technology. (1994), 48: 97-103.

<sup>44</sup> Tapia, M. S., *Desarrollo de un producto funcional de fruta por impregnación a vacío y películas comestibles usando matrices sólidas de papaya (Carica papaya L.)*. T.E.G. U.C.V. (2007).

<sup>45</sup> Baniel, A., Fains, A. y Popineau, Y. Foaming properties of egg albumen with bubbling apparatus compared with whipping. Journal Food Science. (1997), 55:377-381.

<sup>46</sup> Cohen-Addad, S., Hoballah, H., y Hohler, R. *Viscoelastic response of a coarsening foam*. Physical. Society. (1998), 57 (6): 6897-6901.

<sup>47</sup> Lucassen R., *Interfacial viscoelasticity in emulsions and foams*. Food Structure. (1993) 12, 1-12.

<sup>48</sup> Rodríguez J.M, *Fisicoquímica de las aguas*, Ediciones Díaz Santos, S.A, (1999), 263

---

<sup>49</sup> Jashnani, L., y Lemlich, R. *Coalescence and conductivity in dynamic foam*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. (1975), 14:131-133.

<sup>50</sup> Espinosa-Paredes, G. Soria, A., *Method of finite difference solutions to the transient bubbly air/water flows*. International Journal for Numerical in Fluids. (1998), 26:1155-1180.

<sup>51</sup> Elizalde, B.E., Giaccaglia, D., Pulosof, A.M.R., Bartholomai, G.B. *Kinetics of liquid drainage from protein-stabilized foams*. Journal Food Science. (1991), 56: 24-26.

<sup>52</sup> Kocszo, K., Lobo, L. A., *Effect of oil on foam stability: aqueous foams stabilized by emulsion*, Journal Colloid Interface Science. (1992), 150:492-506.

<sup>53</sup> German, J. B., *Properties of stabilizing components in foams*. En: Food Emulsions and Foams: Theory and Practice. AICHE S. S. 277. Editor: E. L. Gaden. (1990), 62-69.

<sup>54</sup> Prins, A., *Principles of foam stability*. En: *Advances in Food Emulsions and Foams*. Eds. E. Dickinson y G. Stainsby. Elsevier Applied Science Publishers Ltd. Inglaterra. (1988), 9 l.

<sup>55</sup> Rao, M.A., Rizvi, S.S.H., *Rheological properties of fluid foods*. En: *Engineering Properties of Foods*. Inc. Nueva York. (1986), 1-25.

<sup>56</sup> Sherman, P., *Rheology of emulsions*. En: *Emulsion Science*. Academic Press, Londres. (1968) 21 7.

<sup>57</sup> Luna, G., Velasco, H., *Almidón Termoplástico de yuca reforzado con fibra de fique*. Preliminares.Dyna , (2009) , 76:, 159:145-151.

<sup>58</sup> Kaisangsri, N., Kerdchoechuen, O., Laohakunjit, N. *Biodegradable Foam tray from cassava Starch blended with natural fiber and chitosan*, Industrial Crops and products. (2011), 1-5.

---

<sup>59</sup> Segovia X., *Elaboración de películas y coberturas a partir del almidón de mapuey nativo y modificado*. T.E.G. Facultad de Ciencias, U.C.V. (2010), 1-179.

<sup>60</sup> Sívoli R. L., *Cambios en la estructura granular, molecular y cristalinidad del almidón de yuca por efecto de la modificación química (fosfatación-acetilación)*. T.E.G. Facultad de Ciencias, U.C.V. (2009), 1-291

<sup>61</sup> Leceta P. Guerrero K., *Functional properties of chitosan-based films*. Carbohydrate Polymers. (2012), 93:339-346.

<sup>62</sup> Tavera Quiroz, M.J., Urriza, M., Pinotti, A., N. Bertola, N., *Desarrollo y Caracterización de Películas Biodegradables a base de Almidón y Metilcelulosa: Efecto del Agregado de Sorbitol*. CIBIA 8. Lima (2011). NT-12.

<sup>63</sup> Debiagi, F., Mali. S., *Biodegradable Foams Base on Starch, Polyvinil alcohol, Chitosan and sugarcane Fiber Obtained by Extrusion*. Biology Tehcnology. (2011), 54:1025-1043

<sup>64</sup> Zamudio P., *Caracterización estructural de películas elaboradas con almidón modificado de plátano y con quitosano en desarrollos de productos Bióticos* T.E.G Instituto Politécnico Nacional, México. ( 2008), 1-123

<sup>65</sup> Seung H. K, Kwang Y. L., *Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch*. Food Hydrocolloids. (2010), 24:619-625

<sup>66</sup> Lim S. Seib, P.A., *Preparation and pasting properties of wheat and Corn starch phosphates*. Cereal Chemistry. (1993), 70 (2):137–143

<sup>67</sup> AACC. *Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists*, 7ma. Ed. St. Paul Minn. USA Methods. (1988), 44-15A ; 44-40 y 46-13.

<sup>68</sup> Schoch T.J. Fatty acids substances in starch. En: *Methods in Carbohydrates Chemistry*. Whistler RL Rd. Academic Press New York, USA VOL. IV (1964), 56-61.

---

<sup>69</sup> Smith, R.J., Caruso, J., Determination of phosphorus. *Methods in carbohydrates chemistry*. R.L. Whistler, ed. Academic Press: Orlando, FL. (1964), 4:42-46

<sup>70</sup> Hsu C-L., Wenlung C, Ming W-Y., Tsenga C-Y., *Chemical composition, physical properties and antioxidant activities of yam flours as affected by different drying methods*. Food Chemistry. (2003), 83:85-92

<sup>71</sup> Barrera, J. "Copolimerización Radicalaria de Estireno y Acetato de Vinilo", T.E.G., Universidad de los Andes, (2010), 32.

<sup>72</sup> Oxford Instrument microanalysis group Link ISIS operator's guide. Oxford instruments (UK) Limited microanalysis group. (1997), Vol. I ,1-14.

<sup>73</sup> Sívoli L, Pérez E, Rodríguez P., Raymúndez MB, Ayesta C. Técnicas microscópicas y de dispersión de luz empleadas en la evaluación de la estructura del almidón de yuca (*Manihot esculenta* C). *Acta Microscópica*, (2009),18 (3): 195-203.

<sup>74</sup> Bilmeller F., "Experiments in Polymer Science", Editorial Willey I, New York (1963), Pág. 339.

<sup>75</sup> Carmona-García, R., Sánchez-Rivera, M.M., Méndez-Montealvo, G., Garza-Montoya, B., Bello-Pérez, L.A. *Effect of the cross-linked reagent type on some morphological, physicochemical and functional characteristics of banana starch (Musa paradisiaca)*. Carbohydrate Polymers, (2009), 76:117-122

<sup>76</sup> Mendez B., *Efecto de la modificación química dual del almidón de plátano (Musa paradisiacal L.) sobre las propiedades térmicas, morfológicas y estructurales*. T.E.G. Universidad del Papaloapan Campus Tuxtepec, México (2012), 1-59

---

<sup>77</sup> Wattanachant, S., Muhammad, K., Mat Hashim, D., Rahman, R.A. Effect of crosslinking reagents and hydroxypropylation levels on dual-modified sago starch properties. *Food Chemistry*, (2003), 80: 463-471.

<sup>78</sup> Bourtoom, T. Chinnan, S.M., *Preparation and properties of rice starch–chitosan blend biodegradable film*. *Food Science and Technology*. (2008), 41:1633–1641.

<sup>79</sup> López, O., García, M.A., Zaritzky, N.E. *Film forming capacity of chemically modified corn starches*. *Carbohydrate Polymers*. (2008), 73: 573-581.

<sup>80</sup> García, A.; E. Pacheco; J. Tovar; E. Pérez. *Caracterización fisicoquímica y funcional de las harinas de arracacha (Arracacia xanthorrhiza) para sopas instantáneas*. *Ciencia y Tecnología de Alimentos*. (2007), 5:1– 10.

<sup>81</sup> Badui, S. (ed). *Química de los alimentos*. Cuarta edición. Pearson Educación, México. (2006).

<sup>82</sup> Martínez-Camacho, A. P., Cortez-Rocha M. O., Ezquerra-Brauer J. M., Graciano-Verdugo A. Z., Rodríguez-Félix F., Castillo-Ortega M.M., Yépez-Gómez M. S., *Chitosan composite films: Termal structural mechanical an antifugal properties*. *Carbohidrate Polymer*. (2010), 82(2): 305-315.

<sup>83</sup> Gonzales T. Carlos, Ortiz L., *Obtención de almidón de yuca modificado a partir de una reacción de acilación con anhídrido propiónico*, T.E.G; Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. (2008), 16-18.

<sup>84</sup> Mina J., *Caracterización físico-mecánica de un almidón termoplástico yuca y análisis interfacial de fibra de fique*. *Revista de Biotecnología del Sector Agropecuario Agroindustrial*. (2012), 10(2):99-106

---

<sup>85</sup> Guan, Y.; Liu, X.; Zhang, Y. y Yao, K., *Study of phase behavior on chitosan/viscose rayon blend film*. Journal of Applied Polymer Science, (1998). 67(12):1965–1972.

<sup>86</sup> Wu, C., *Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite*. Polymer Degradation and Stability. (2003), 80: 127–134.

<sup>87</sup> Ghambarzadeh, B., Muusavi, M., Oromiehie, A.R. Rezayi., Razmi E., Milani J. *Effect of plasticizing sugars on water vapor permeability, surface energy and microstructure propierties of zeín films*. LWT- Food Science and Technology. (2007). 40(7):1191-1197.

www.bdigital.ula.ve