



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

**EFFECTO DE LA HOMOGENEIZACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES
FISICOQUÍMICAS Y MECÁNICAS DE UNA PELÍCULA ELABORADA A BASE DE
ALMIDÓN DE MAÍZ DOBLEMENTE MODIFICADO**

TESIS:

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADA EN QUÍMICA EN ALIMENTOS

PRESENTA:

DENNISE MERARI GHINIS ROJAS

DIRECTORES DE TESIS:

DR. CARLOS ALBERTO GÓMEZ ALDAPA

M.C. ULIN ANTOBELLI BASILIO CORTÉS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
 Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Mineral de la Reforma, Hgo., a 22 de octubre de 2018

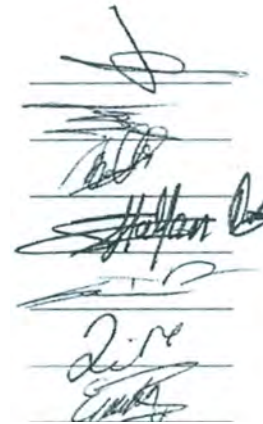
Número de control: ICBI-D/829/2018
 Asunto: Autorización de impresión.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
 DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

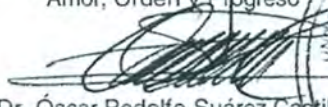
Por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de Licenciatura en Química en Alimentos Dennise Merari Ghinis Rojas, quien presenta el trabajo de titulación "Efecto de la homogeneización sobre las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de una película elaborada a base de almidón de maíz doblemente modificado" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

- PRESIDENTE: Dr. Javier Castro Rosas
- PRIMER VOCAL: Dr. Carlos Alberto Gómez Aldapa
- SEGUNDO VOCAL: M. en C. Ulin Antobelli Basilio Cortés
- TERCER VOCAL: Dra. Reyna Nallely Falfán Cortés
- SECRETARIO: Dr. Israel Oswaldo Ocampo Salinas
- PRIMER SUPLENTE: Dra. María Luisa Rodríguez Marín
- SEGUNDO SUPLENTE: Dra. Esmeralda Rangel Vargas



Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"

 Dr. Óscar Rodolfo Suárez Castillo
 Director del ICBI



ORSC/SEPC

Carretera Pachjca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo Mexico. C.P. 42184
 Teléfono: +52 (71) 71 720 00 ex 2231
 Fax 2109
 direccion_icbi@uah.edu.mx



AGRADECIMIENTOS

A Dios:

Por haberme permitido llegar hasta este punto y darme salud para lograr mis metas, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente; por haber puesto en mi camino aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo este tiempo, además de su infinito amor.

A mi mamá:

Por haberme dado la vida y apoyado en todo momento, por tus consejos, valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien. Por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por tu paciencia, por creer en mí, por no dejarme caer y enfrentar los momentos difíciles. Porque has sido y serás mi ejemplo tanto de fortaleza, profesionalismo, sabiduría y responsabilidad, pero más que nada, por tu incondicional amor, te amo.

A mi papá (†):

Porque a pesar de que ya no estás físicamente con nosotras y aunque nos faltaron muchos momentos para vivir, sé que este logro hubiera sido tan especial para ti como lo es ahora para mí; siempre estás presente en mi corazón y en mis oraciones.

A mi tío Gonzalo:

Por acompañarme durante todo este camino, por apoyarme y quererme como si fuera tu propia hija. Por esperar de mí lo mejor y ofrecerme aún lo mejor de ti, por compartir momentos significativos conmigo, has sido parte fundamental en mi vida.

A mi familia:

Por siempre estar al pendiente de mí y darme su apoyo, por fortalecer mi carácter, por todo su afecto, por orientar mis habilidades, fortalezas y dirigirme cada vez con mayor claridad hacia el camino que he escogido, del cual me siento orgullosa.

A mis directores de tesis:

Por su gran apoyo, disponibilidad y motivación para la culminación de este proyecto, por el tiempo compartido, su confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable.

A mis sinodales:

Por la oportunidad y el tiempo que me han dedicado al leer este trabajo, así como sus valiosas aportaciones para la mejora del presente.

A la Dra. Yaneli y a la M.C Zaira:

Por su tiempo, disponibilidad y generosidad para compartir sus conocimientos, así como su apoyo para este trabajo.

A mis amigos:

Por su valiosa amistad, por todo su apoyo que ha sido importante en el logro de mis metas, por compartir bonitos recuerdos y experiencias, por ayudarme a crecer y por dejarme ser parte de sus historias.

A Fel-Tor Azúcar y XIUGAR MX:

Por confiar en mí y darme la oportunidad de desarrollarme como una profesionalista, así mismo, por enseñarme a confiar en mí y en mis capacidades, por servir de enlace entre mis aspiraciones y mis logros. Por brindarme la oportunidad de crecer con experiencias, entre personas inigualables, porque me hacen sentir parte de un equipo y de una familia.

Gracias a todos mis maestros y a todas las personas que participaron de este proceso, ya sea de manera directa o indirecta, por haber contribuido en mi formación. Gracias a todas aquellas personas que han y están marcado mi vida y que me han permitido ser parte de la suya, a todos aquellos que no están aquí, pero que me ayudaron a que este gran esfuerzo se volviera una realidad.

"La vida a veces duele, a veces cansa, a veces hiere. No es perfecta, no es coherente, no es

fácil. Pero a pesar de todo, la vida es bella".

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	<i>i</i>
ÍNDICE GENERAL.....	<i>ii</i>
ÍNDICE DE TABLAS.....	<i>iii</i>
ÍNDICE DE FIGURAS.....	<i>iv</i>
RESUMEN.....	<i>v</i>
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1 Polímeros.....	3
2.1.1 Polímeros sintéticos.....	4
2.1.2 Biopolímeros.....	6
2.2 Almidón.....	7
2.2.1 Amilosa.....	8
2.2.2 Amilopectina.....	10
2.3 Características y propiedades del almidón de maíz.....	11
2.4 Cambios en el almidón por tratamientos hidrotérmicos.....	11
2.4.1 Gelatinización.....	11
2.4.2 Gelación.....	14
2.4.3 Retrogradación.....	14
2.4.4 Temperatura de transición vítrea.....	15
2.5 Almidón modificado.....	16
2.5.1 Reordenamiento molecular.....	18
2.5.1.2 Vire por reordenamiento molecular.....	19
2.5.2 Hidrólisis ácida.....	20
2.5.3 Esterificación con octenil succinato anhídrido (OSA).....	21
2.6 Películas biopoliméricas.....	22
2.7 Métodos para elaboración de películas.....	23
2.8 Plastificantes.....	24
2.8.1 Glicerol.....	25
2.9 Ultraturrax.....	25

III. JUSTIFICACIÓN.....	27
IV. HIPÓTESIS.....	28
V. OBJETIVOS.....	29
VI. METODOLOGÍA.....	30
6.1 Materia prima.....	30
6.1.1 Determinación del contenido de amilosa.....	30
6.2 Modificación de almidón de maíz para la elaboración de películas.....	30
6.2.1 Hidrólisis ácida.....	30
6.2.2 Esterificación con octenil succinato anhídrido (OSA).....	31
6.2.3 Grado de sustitución (DS) y eficiencia de reacción (RE)..	31
6.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	32
6.3 Elaboración de películas por método de vaciado en placa o casting mediante ultraturrax y método convencional.....	32
6.4 Caracterización fisicoquímica de películas elaboradas a partir de almidón de maíz doblemente modificado.....	33
6.4.1 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).....	33
6.4.2 Difracción de rayos X (DRX).....	34
6.4.3 Determinación del espesor.....	34
6.4.4 Determinación de color.....	34
6.4.5 Capacidad hidrofóbica de las películas.....	35
6.4.5.1 Contenido de humedad.....	35
6.4.5.2 Solubilidad en agua.....	35
6.4.5.3 Permeabilidad al vapor de agua (PVA).....	36
6.4.5.4 Absorción de agua.....	37
6.4.5.5 Higroscopicidad.....	37
6.5 Caracterización de las propiedades mecánicas de películas elaboradas a partir de almidón de maíz doblemente modificado.....	37
6.5.1.1 Determinación de tensión, porcentaje de elongación (%E) y módulo de Young.....	37
6.5.1.2 Análisis termomecánico (TMA).....	38

6.6	Análisis estadístico.....	39
VII.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	40
7.1	Determinación del contenido de amilosa.....	40
7.2	Caracterización del almidón de maíz doblemente modificado.....	40
7.2.1	Efecto del grado de sustitución (GS) y eficiencia de reacción (ER).....	40
7.2.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	41
7.2.3	Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).....	42
7.2.4	Difracción de rayos X (DRX).....	44
7.3	Caracterización fisicoquímica de las películas del almidón de maíz doblemente modificado.....	44
7.3.1	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	44
7.3.2	Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).....	47
7.3.3	Difracción de rayos X (DRX).....	48
7.3.4	Determinación de color.....	49
7.3.5	Contenido de humedad.....	53
7.3.6	Solubilidad.....	54
7.3.7	Permeabilidad al vapor de agua (PVA).....	55
7.3.8	Absorción de agua.....	57
7.3.9	Higroscopicidad.....	58
7.4	Caracterización mecánica de las películas del almidón de maíz doblemente modificado.....	60
7.4.1	Determinación de tensión, porcentaje de elongación (%E) y módulo de Young.....	60
7.4.2	Análisis termomecánico (TMA).....	63
VIII.	CONCLUSIONES.....	67
IX.	PERSPECTIVAS.....	68
X.	BIBLIOGRAFÍA.....	69

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Modificaciones de almidones.....16

Tabla 2: Parámetros de color y espesor de las películas elaboradas por ambos métodos52

Tabla 3: Valores de humedad y solubilidad de las películas elaboradas por ambos métodos..... 55

Tabla 4: Valores de permeabilidad al vapor de agua en las películas elaboradas por ambos métodos55

Tabla 5: Propiedades mecánicas de las películas elaboradas por ambos métodos.....62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ordenamiento de la estructura del gránulo de almidón.....	8
Figura 2. Estructura de la amilosa.....	9
Figura 3. Estructura de la amilopectina.....	10
Figura 4. Comportamiento del almidón antes, durante y después de la gelatinización	13
Figura 5. Micrografías de almidón de maíz A) nativo (AN), B) hidrolizado (AH) e C) hidrolizado succinatado (AHS) a 3000X	42
Figura 6. Espectros FT-IR de almidón de maíz (AN), almidón de maíz hidrolizado (AH) y almidón de maíz hidrolizado succinatado (AHS)	43
Figura 7. Patrones de difracción de rayos X de almidón de maíz (AN), almidón de maíz hidrolizado (AH) y almidón de maíz hidrolizado succinatado (AHS).....	44
Figura 8. Micrografías de la película elaborada por el método ultraturax a diferentes amplitudes a)550, b)1000, c)2000 y d)2500X	46
Figura 9. Micrografías de la película elaborada por el método convencional a diferentes amplitudes a)500, b)1000, c)2000 y d)2500X	46
Figura 10. Espectros FT-IR de película elaborada por el método convencional (PAMC) y película elaborada por el método ultraturax (PAMU).....	47
Figura 11. Patrones de difracción de rayos X de película elaborada por el método convencional (PAMC) y película elaborada por el método ultraturax (PAMU).....	49
Figura 12. Color de la dispersión durante la elaboración de las películas mediante: a) ultraturax y b) convencional	51
Figura 13. Capacidad de absorción de agua de las películas elaboradas por ambos métodos	58
Figura 14. Contenido de humedad en equilibrio de las películas elaboradas por ambos métodos a diferentes humedades relativas	59
Figura 15. Curvas del análisis termomecánico de las películas elaboradas por ambos métodos a diferentes humedades relativas A) 0% B) 11% C) 57% y D) 90%.....	64

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue evaluar el efecto de la modificación doble del almidón de maíz: hidrólisis ácida con ácido clorhídrico (5%), posteriormente succinatado mediante la metodología descrita por Bhosale y Singhal (2006) y la forma de dispersarlo (agitación magnética y ultraturrax a una velocidad constante de 8000 rpm) sobre las propiedades fisicoquímicas (espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), humedad, solubilidad, absorción de agua, permeabilidad al vapor de agua (PVA), microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X, color) y mecánicas (tensión, porcentaje de elongación, módulo de Young y análisis termomecánico (TMA)), de películas obtenidas por casting.

El contenido de amilosa del almidón fue de 27% y al modificarlo, su grado de sustitución (GS) fue de 0.0208 y la eficiencia de reacción (ER) de 75.9%. La hidrólisis ácida no afectó la estructura granular del almidón. En los resultados obtenidos por MEB, se observó que el almidón AHS (hidrolizado y succinatado) presentó poros, por lo que se asume que la esterificación realizada fue en el interior, obteniendo películas lisas, debido a la doble modificación. Los espectros de FT-IR evidenciaron cambios debido a las modificaciones químicas en el almidón, mientras que, en las películas, la diferencia fue en la intensidad de los picos. El almidón nativo (AN), y en los modificados, mostraron el patrón de difracción de rayos X tipo A, sin embargo, la cristalinidad de las películas fue prácticamente nula. Los resultados obtenidos de tensión y porcentaje de elongación (%E) tuvieron diferencias significativas, mientras que el módulo de Young de las películas en estudio (elaboradas por el método convencional y ultraturax) obtuvieron valores superiores (51.86 MPa y 58.06 MPa, respectivamente) en comparación con películas de almidón de maíz sin modificar (48 MPa). De acuerdo al mayor porcentaje de humedad relativa a la que fueron acondicionadas las películas, el valor de la temperatura de transición vítrea (Tg) fue disminuyendo, además, se observó una contracción en las películas cuando se analizaron sus propiedades dimensionales (compresión-expansión) mediante el análisis termomecánico (TMA). En general, los parámetros de color, fueron

similares a los de las películas elaboradas con almidón de maíz sin modificar, sin embargo, la opacidad fue mayor para la película elaborada por el ultraturrax (PAMU). Mientras que, la película elaborada por el método convencional (PAMC), presentó valores más bajos de humedad, solubilidad, permeabilidad al vapor de agua (PVA) e higroscopicidad, aunque su absorción de agua fue mayor.

I. INTRODUCCIÓN

Los biopolímeros son moléculas producidas por la naturaleza, tales como almidón, celulosa y quitosano los cuales pueden ser asimilados por varias especies, no tienen efecto tóxico y son biodegradables, lo cual resulta en una ventaja con respecto a los polímeros sintéticos (Pacheco-Arredondo *et al.*, 2014). Es por ello, que actualmente, se fabrican películas a partir de estos biopolímeros, para reducir la contaminación, además de que pueden actuar como una capa protectora para los alimentos, prolongando su vida útil (Castro-Rosas *et al.*, 2016).

Con respecto a lo anterior, el almidón nativo, ha sido empleado para otorgar ciertas cualidades en productos alimenticios, sin embargo, tiene ciertas limitaciones, por lo tanto, con el fin de mejorar sus propiedades fisicoquímicas y funcionales para aplicaciones específicas, se han empleado diferentes métodos para modificar la estructura del almidón. De igual forma se sabe, que, las propiedades fisicoquímicas y funcionales dependen de la fuente botánica, de las condiciones empleadas durante la reacción, el número de sustituciones y la naturaleza de los sustituyentes empleados, principalmente. En los últimos años, se han realizado estudios donde se llevan a cabo modificaciones dobles en el almidón, donde el control de las condiciones de reacción es el factor más importante (Chen *et al.*, 2018).

El almidón es una alternativa viable para la elaboración de materiales plásticos porque es barato, renovable y biodegradable; sin embargo, las películas elaboradas a partir de este polímero poseen ciertas desventajas, tales como las propiedades hidrofílicas, la baja estabilidad en comparación con otros materiales sintéticos y su naturaleza semicristalina, aunque esas características, pueden ser modificadas empleando diversos tratamientos químicos o físicos con el fin de mejorar su aplicación (Colivet y Carvalho 2017). Pues, las películas adquieren sus propiedades de acuerdo a las características de las sustancias que forman dicha matriz y para su aplicación intervienen diversos factores: propiedades mecánicas,

ópticas (brillo y opacidad), su efecto barrera frente al flujo de gases, resistencia estructural al agua, las condiciones bajo las que se elaboraron las películas, entre otros (Quintero et al., 2010).

Es por ello que en este estudio se le realizaron dos modificaciones al almidón. La hidrólisis ácida que ha sido ampliamente investigada, para modificar almidones nativos y crear productos para su aplicación en alimentos, papel, textiles y otras industrias, debido a la obtención de nuevas propiedades fisicoquímicas (Wang *et al.*, 2015). Y, la esterificación química por sustitución, con grupos de octenil succinato anhídrido (OSA), para la obtención de almidón succinatado (AS), que ha permitido la obtención de materiales con propiedades funcionales anfífilas (Sweedman *et al.*, 2013).

Se han implementado diversas estrategias con el fin de obtener mejores propiedades en películas a base de almidón de maíz (mayor %E, resistencia a la humedad y estabilidad), sin embargo, no se ha evaluado el efecto de la dispersión del almidón en la elaboración de películas y su efecto en las propiedades de estas.

II. MARCO TEÓRICO

2.1 Polímeros

La materia está formada por numerosas moléculas unidas por enlaces (covalentes, de Van der Waals, dipolos permanentes, enlaces de hidrógeno, iónicos), llamados polímeros. Los polímeros se producen por la unión de cientos de miles de moléculas, denominadas monómeros, que forman cadenas con diversas estructuras, algunas presentan ramificaciones e incluso redes tridimensionales. La estructura química tridimensional de los polímeros, es influenciada por la unión de los monómeros por enlaces covalentes, pero la cohesión entre las cadenas puede ser proporcionada por diferentes fuerzas de atracción o repulsión, además el volumen de los átomos presentes en las cadenas y su polaridad, son factores que alteran dicha estructura, viéndose reflejado en la flexibilidad del material, las temperaturas de fusión y de transición vítrea, en la capacidad de cristalización, entre otras propiedades (Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis, 2012).

La longitud de cadena de un polímero, se determina por el número de veces que la unidad constitucional repetitiva (UCR) se encuentra en la cadena, a lo cual, se le llama grado de polimerización y al multiplicar el grado de polimerización por el peso de la unidad constitucional repetitiva, se obtiene el peso molecular (López-Carrasquero, 2004). La densidad polimérica es relativamente baja (0.9 a 2.3 g/cm³). La estructura física de los polímeros está constituida principalmente por regiones amorfas y cristalinas, indicando regiones desordenadas y ordenadas, respectivamente. En cuanto a las propiedades ópticas de ambas regiones, los polímeros amorfos son transparentes y los cristalinos son opacos (Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis, 2012). Sin embargo, pueden ocurrir cambios en el orden estructural del polímero. La temperatura de transición vítrea, se refiere a cuando un polímero sufre un cambio importante en la movilidad molecular, lo cual influye en sus propiedades fisicoquímicas y funcionales, mientras que la temperatura de fusión se relaciona con la fusión de

polímeros cristalinos o semicristalinos, aunque ambas se encuentran limitadas por impedimentos estéricos.

Las leyes de la termodinámica, mencionan que los sistemas poliméricos, tienden a ordenar sus moléculas, formando redes cristalinas, al alcanzar cierta temperatura, sin embargo, dependiendo de las condiciones (e.g. térmicas, mecánicas) a las que se someta el polímero, se obtienen comportamientos diferentes, dependiendo si tienen la capacidad de cristalizar o no (Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis, 2012).

Clasificación de polímeros (Hermida, 2011):

- Por su origen: naturales y sintéticos.
- Según la estructura de la cadena: lineal, ramificado, entrecruzado, homopolímero y copolímero.
- Según su respuesta termo-mecánica: termoplásticos, termorrígidos, elastómeros, adhesivos, recubrimientos superficiales y fibras.

2.1.1 Polímeros sintéticos

Los materiales sintéticos, son el resultado de una reacción llamada polimerización, la cual consiste en la combinación de monómeros, formando una cadena macromolecular. Existen dos tipos de polimerización (Hermida, 2011):

- 1) Adición o crecimiento de cadena: es aquella en la que los iones, radicales libres o complejos metálicos que son intermediarios del proceso, no pueden aislarse y son transitorios.
- 2) Condensación o crecimiento por pasos: es una reacción sencilla y rápida, que se efectúa entre macromoléculas con grupos funcionales y a los intermediarios del proceso se les llama oligómeros y se pueden aislar.

Los polímeros sintéticos, se dividen en dos categorías, según su comportamiento al ser sometidos a elevadas temperaturas: termoplásticos y termoestables (Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis, 2012).

Algunos ejemplos de polímeros sintéticos de uso frecuente son: polietileno, polipropileno, poliestireno, policloruro de vinilo, poliacrilonitrilo, polimetacrilato de metilo, polibutadieno, poliéster, poliamida, policarbonato, polietilenterftalato y poliuretano (Beltrán-Rico y Marcilla-Gomis, 2012). El proceso de degradación de estos compuestos puede tardar años e inclusive décadas, lo cual se ha convertido en un problema ambiental a nivel mundial. La producción de plásticos ha estado en constante crecimiento y en especial en las últimas décadas. De acuerdo a Green Peace (España), se estima que, en 2020, la producción mundial de plásticos superará los 500 millones de toneladas anuales. Según Góngora-Pérez (2014), en la revista del comercio exterior de ese año, mencionó que el principal productor de plásticos en el mundo es China, con 24%, seguido del resto del continente Asiático, con un 21%, finalmente Europa (Alemania, Italia, Francia y Reino Unido) y América del Norte (EUA), con un 20%, respectivamente. Los principales usos de los plásticos son para empaque y almacenamiento (39.4%), para artículos del hogar, muebles, etc. (22.4%), construcción (20.3%), autopartes (8.2%), eléctricos y electrónicos (5.5%) y agricultura (4.2%). Cabe mencionar que México es el país número 10 en el mundo en generar basura y de acuerdo a la distribución de la basura generada en el país, 5.8% corresponde a plástico (Moctezuma-Viveros, 2012).

Aproximadamente 8 millones de toneladas de basura plástica entra al océano cada año (Amaral-Zettler, 2019), aunque el tiempo en que varios materiales plásticos permanecen en el mar no se conoce certeramente. Sin embargo, se ha reportado una estimación de la degradación de algunos desechos en el agua marina, por ejemplo, una bolsa de plástico tarda de 10-20 años, mientras que una botella de plástico lo hace en 100 años. Esto ocurre, debido a que se encuentran conformados por polímeros sintéticos, los cuales tienen tasas de biodegradación muy lentas, por lo que se quedan de manera semipermanentemente cuando están dispuestos en el mar y a su vez, las especies microbianas que pueden metabolizar estos polímeros son difíciles de encontrar en la naturaleza, especialmente en el medio marino (Niaounakis, 2017).

2.1.2 Biopolímeros

Los biopolímeros son macromoléculas producidas por la naturaleza y pueden ser asimilados por varias especies, no tienen efecto tóxico y son biodegradables, lo cual resulta en una ventaja con respecto a los polímeros convencionales (sintéticos). *The American Society for Testing and Materials* (ASTM D-5488-944) define la biodegradabilidad como la capacidad de un material en descomponerse en CO₂, metano, agua y componentes orgánicos o biomasa, durante dicho proceso, el mecanismo predominante es la acción enzimática de microorganismos (Pacheco-Arredondo *et al.*, 2014). Sin embargo, hay que diferenciar los bioplásticos de los plásticos biodegradables, ya que los últimos, pueden provenir del petróleo, pero se les adicionaron aditivos para mejorar su capacidad de degradación (García-Quiñónez, 2015).

En la actualidad, los polímeros naturales, se dividen en tres grupos, dependiendo de su origen (Pacheco-Arredondo *et al.*, 2014):

- 1) Polímeros obtenidos a partir de biomasa: almidón, celulosa, caseína, gluten, quitosano.
- 2) Polímeros obtenidos a partir de síntesis química, utilizando monómeros, obtenidos a partir de recursos naturales: bio-poliéster y ácido poliláctico (PLA).
- 3) Polímeros sintetizados por microorganismos: polihidroxialcanoato (PHA) y polihidroxibutirato (PHB).

La degradación de los biopolímeros se lleva a cabo en menor tiempo y se evita la contaminación, siendo estos amigables con el medio ambiente (Pacheco-Arredondo *et al.*, 2014). Es por ello, que actualmente, se fabrican películas empleando biopolímeros, para reducir la contaminación, además de que pueden actuar como una capa protectora para los alimentos y prolongar su vida útil (Castro-Rosas *et al.*, 2016). Así mismo, se ha observado que estas películas presentan buenas propiedades mecánicas y de transferencia de gases, con una moderada permeabilidad al vapor de agua, debido a su carácter hidrofílico y cuando son expuestas a condiciones de elevada humedad relativa, las moléculas

de agua se adsorben en las cadenas, ejerciendo un efecto plastificante, lo cual repercute en las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de las películas (Aguirre-Loredo *et al.*, 2016).

2.2 Almidón

El almidón se encuentra en la naturaleza, como complejas partículas discretas, con ordenamiento radial, denominadas gránulos. Estos están constituidos mayormente por dos polisacáridos: amilosa y amilopectina. La amilosa es un polímero esencialmente lineal, formado por moléculas de glucosa, unidas mediante enlaces glucosídicos α -(1 \rightarrow 4), con un grado de polimerización de alrededor de 6000. Esta adquiere una conformación tridimensional helicoidal, en la que cada vuelta de hélice consta de seis moléculas de glucosa (BeMiller y Whistler, 2009). Por otra parte, la amilopectina, es una molécula muy grande y altamente ramificada, que contiene enlaces glucosídicos α -(1 \rightarrow 4) y α -(1 \rightarrow 6). El almidón es ampliamente utilizado como ingrediente en la industria de alimentos, debido a que es de fácil disponibilidad, no tóxico, biodegradable y de bajo costo, además de ser un material de relleno inerte (Eliasson, 2004; Bertolini, 2010).

La organización del gránulo de almidón (Figura 1), consiste en capas radiales de regiones amorfas y cristalinas, que surgen de la estructura concéntrica (hilum). En las regiones amorfas, se encuentran principalmente los puntos de ramificación de la amilopectina, mientras que en las regiones cristalinas se encuentran empaquetadas las dobles hélices de la amilosa (Leites *et al.*, 2017). La distribución de ambos polisacáridos dentro del gránulo, depende de la fuente botánica de obtención del almidón y del contenido de amilosa, lo que influye en sus propiedades fisicoquímicas (Kuakpetoon y Wang, 2007). Las estructuras cristalinas y las características del gránulo de almidón, son evaluadas mediante difracción de rayos X, los cuales presentan un patrón de difracción específico, de acuerdo a su fuente botánica; el tipo A corresponde a aquellos almidones que provienen de cereales, el tipo B para almidones de tubérculos y legumbres, mientras que el tipo C es una mezcla de los patrones tipo A y B (Singh *et al.*, 2003).

Un componente integral, en la estructura del gránulo, es el agua, la cual juega un papel importante en el proceso de gelatinización, al hidratarse, hincharse y finalmente en la disrupción del gránulo; así mismo, las interacciones entre amilosa y amilopectina, también pueden influir (García-Rodríguez, 2011). Debido a la organización radial de las zonas cristalinas y amorfas que presenta el gránulo, surge el fenómeno de birrefringencia y se evidencia por la cruz de polarización o cruz de malta (cruz blanca sobre un fondo negro), que es observada en un microscopio de luz polarizada; en donde el centro del crecimiento del gránulo, corresponde con el centro de la cruz de malta, que es conocido como hilum (Fennema, 2008). Los gránulos de almidón de maíz, presentan diversas formas: esféricas, angulares y dentadas (Fennema, 2008).

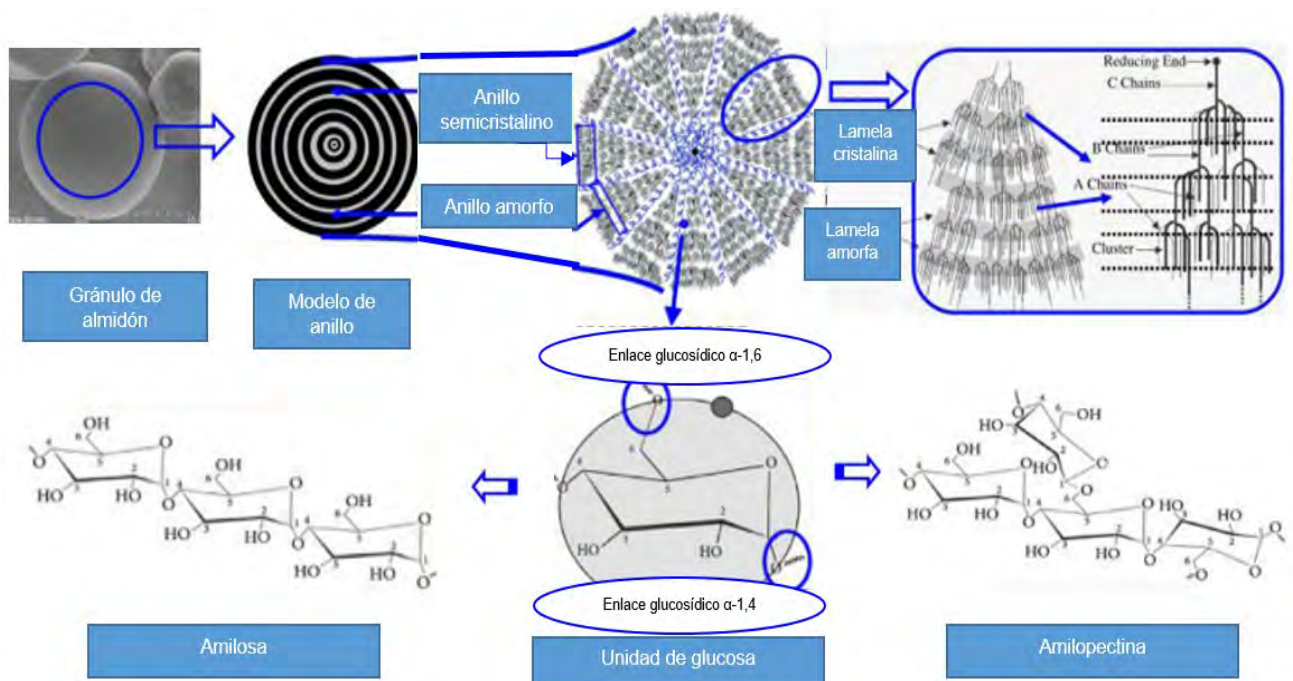


Figura 1. Ordenamiento de la estructura del gránulo de almidón (Liu *et al.*, 2017).

2.2.1 Amilosa

La amilosa (Figura 2), consta, esencialmente de una cadena lineal, de unidades de α -D-glucopiranosilos, unidas mediante enlaces α -(1 \rightarrow 4), en la organización axial, estas unidades otorgan a las moléculas una forma helicoidal

enrollada hacia la derecha, encontrándose en la parte interior, principalmente átomos de hidrógeno, mientras que, en la parte externa, se encuentran los grupos hidroxilo. Cabe mencionar, que hay moléculas con pocas cadenas ramificadas (espaciadas e infrecuentes) unidas por enlaces α -D-(1 \rightarrow 6), pudiendo ser largas o cortas. La amilosa, tiene un peso molecular de aproximadamente 10^6 g/mol. Por otra parte, la mayoría de los almidones, contienen alrededor de 25% de amilosa, el almidón de maíz común posee un 28%, mientras que los que son considerados ricos en amilosa poseen hasta un 50-70% (Fennema, 2008).

A pesar de que la amilosa se comporta como un polímero lineal, presenta una conformación helicoidal, donde cada giro de la hélice se constituye por 6 unidades de glucosa. Las propiedades hidrofílicas de esta molécula, se deben a la cantidad de grupos hidroxilo; aunado con su linealidad y movilidad, las moléculas de amilosa tienden a orientarse de forma paralela, acercándose para la formación de puentes de hidrógeno con cadenas adyacentes, dando como resultado una solución opaca y una disminución en la afinidad por el agua (García-Rodríguez, 2011).

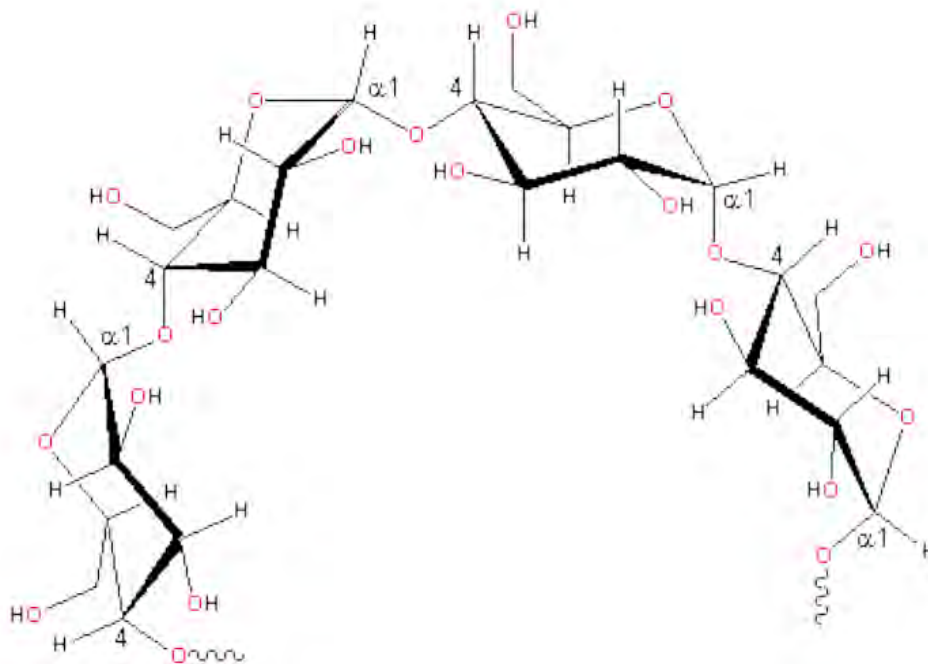


Figura 2. Estructura de la amilosa (Tester y Karkalas, 2002).

2.2.2 Amilopectina

Molécula ramificada, en forma de racimos, con dobles hélices en las regiones cristalinas. Está presente en todos los almidones, comprendiendo un 75% de los almidones más comunes (Fennema, 2008). Cabe destacar que la amilopectina (Figura 3), tiene un peso molecular que oscila entre 10^6 - 10^9 g/mol, por lo que es considerada una de las moléculas biológicas de mayor tamaño (García-Rodríguez, 2011). La estructura es a base de unidades de D-glucopiranososa, unidas principalmente por enlaces α -(1 \rightarrow 4) y en menor proporción por enlaces α -(1 \rightarrow 6), originando zonas amorfas y cristalinas alternadas en los gránulos de almidón. Por otra parte, en promedio, su punto de ramificación no aleatorizado es cada 20 o 25 residuos de glucosa (García-Rodríguez, 2011).

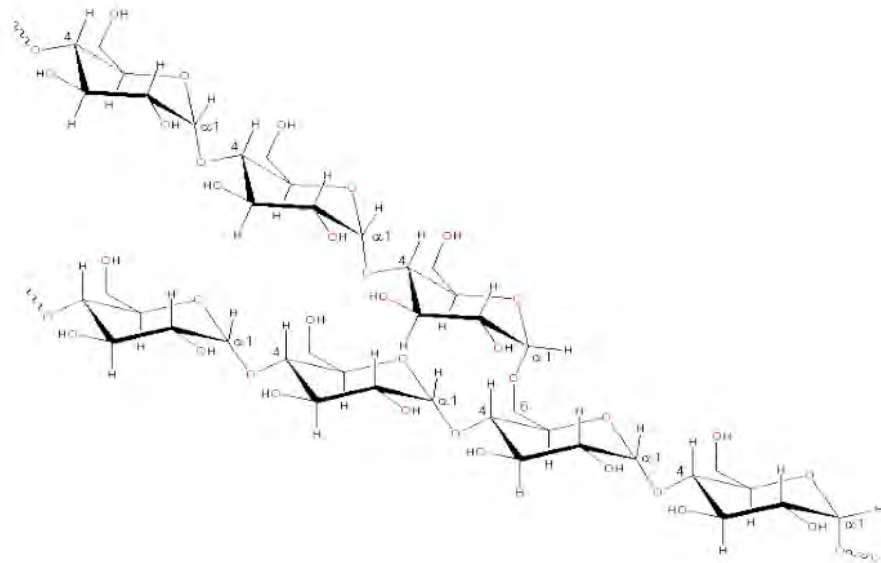


Figura 3. Estructura de la amilopectina (Tester y Karkalas, 2002).

Por su tamaño y estructura, tiene poca movilidad en solución, lo que minimiza la probabilidad de interacciones con moléculas adyacentes; mientras que, por su estructura, esta molécula no forma películas fuertes, sin embargo, permite formar geles estables (García-Rodríguez, 2011).

2.3 Características y propiedades del almidón de maíz

El almidón de maíz, se puede clasificar de acuerdo a su contenido de amilosa: como normal, cuyo contenido de amilosa oscila entre el 20 y el 30%, mientras que los ricos en amilosa se encuentran por encima del 50% y finalmente los cerosos, cuyo contenido es menor al 1% o no llegan a presentar este polisacárido (BeMiller y Whistler, 2009). El contenido de ácidos grasos o fosfolípidos asociados con el almidón, presentes en este cereal, contribuyen a que éstos presenten temperaturas de transición mayores y una menor retrogradación, en comparación con almidones de otras fuentes botánicas, lo cual se encuentra asociado con la formación de complejos amilosa-lípido (Davies *et al.*, 1980). La morfología de los gránulos del almidón de maíz, depende de la bioquímica del amiloplasto. El tamaño promedio de los gránulos oscila entre 15 a 20 μm . Los almidones de maíz normal o alto en amilosa, pueden formar geles opacos y fuertes (Singh *et al.*, 2003). El almidón de maíz es un biopolímero muy abundante, hidrosoluble, químicamente modificable, presenta buenas propiedades mecánicas; aunque también presenta desventajas, como la elevada densidad, tasa de transmisión de vapor de agua, hidrofobicidad y fragilidad, que puede ser usado como material encapsulante (García-Quiñónez, 2015).

2.4 Cambios inducidos en el almidón por el tratamiento hidrotérmico

Durante el tratamiento hidrotérmico del almidón en el procesamiento de los alimentos, se llevan a cabo transiciones de fase de primer y segundo orden, que afectan las propiedades fisicoquímicas y funcionales del almidón o de sus respectivas pastas. A continuación, se da una descripción de cada uno de estos fenómenos, iniciando con los fenómenos asociados con transiciones de fase de primer orden.

2.4.1 Gelatinización

El proceso de gelatinización es reconocido como la pérdida de estructura granular del almidón, concluyendo en la formación de una pasta, dicho fenómeno ocurre en un intervalo de temperaturas, el cual depende de la relación almidón:

agua, contenido de amilosa, contenido de amilopectina, fuente biológica de obtención y ocasiona la lixiviación de la amilosa (Pither, 2003; Fennema, 2008).

Cuando el gránulo de almidón absorbe agua, las áreas amorfas son las primeras en hidratarse, por lo que hay mayor movilización molecular dentro del mismo. Sin embargo, los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, pero se hinchan cuando se calientan en medio acuoso, inicialmente, este proceso es reversible y las propiedades ópticas del gránulo no se pierden, aunque cuando se alcanza cierta temperatura, el hinchamiento del gránulo llega a ser irreversible y su estructura se altera significativamente (Hoseney *et al.*, 1986; Lai y Kokni, 1991).

La temperatura a la cual suceden los cambios mencionados anteriormente, se llama temperatura de gelatinización, que en realidad es un intervalo de temperaturas de gelatinización, pues la temperatura a la que se gelatiniza cada gránulo se determina de acuerdo al punto de fusión de su "cristalita" menos estable (Hoseney *et al.*, 1986). A medida que el gránulo alcanza la temperatura de gelatinización, éste pierde su birrefringencia, la amilosa difunde hacia el agua y la amilopectina queda dentro del mismo, hasta que el gránulo pierde su estructura (Biliaderis, 1991).

En general, la gelatinización, se caracteriza por una absorción significativa de agua, lo que resulta en una expansión del gránulo (Figura 4) y la lixiviación de las moléculas de amilosa en solución, formando una malla tridimensional, produciendo un gel, así como la pérdida de la estructura granular, son colectivamente definidos como gelatinización (Hoseney *et al.*, 1986; Singh *et al.*, 2003).

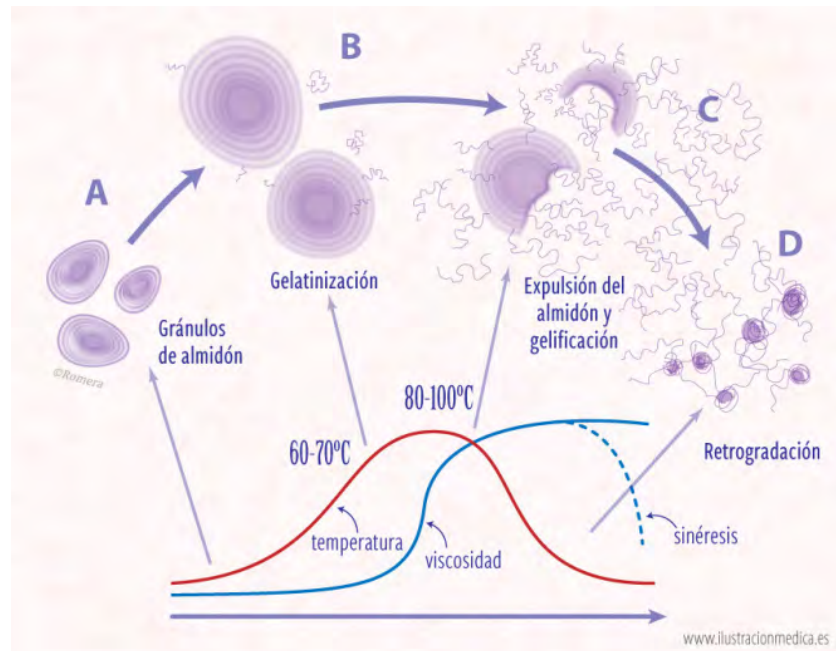


Figura 4. Comportamiento del almidón antes, durante y después de la gelatinización (Romera-Becerro, 2016).

El hinchamiento de los gránulos de almidón que se provoca durante la gelatinización, ocasiona que la viscosidad del medio se incremente, lo cual ocurre inicialmente, en las regiones amorfas. Sin embargo, conforme la temperatura se incrementa, los enlaces de hidrógeno intermoleculares que mantienen la integridad estructural de las regiones cristalinas se destruyen. Las moléculas de agua solvatan los grupos hidroxilos liberados y el gránulo continúa hinchándose y como consecuencia, se genera una destrucción de los enlaces de hidrógeno y el gránulo se hidrata por completo, finalmente la malla micelar se separa y difunde dentro del medio acuoso, después de la destrucción de los gránulos, la viscosidad disminuye (Biliaderis, 1991).

Los procesos que se llevan a cabo durante la gelatinización del almidón, son eventos fuera del equilibrio, que a su vez resultan en fenómenos meta-estables de gelatinización, gelación y retrogradación del mismo, los cuales son: a) difusión del agua dentro de los gránulos de almidón, b) fusión de la estructura cristalina del gránulo del almidón, caracterizado por una transición hélice - enrollamiento al azar, que es facilitada por la hidratación y c) hinchamiento del

gránulo, como resultado de la desintegración de las zonas cristalinas (Biliaderis, 1991).

2.4.2. Gelación

Es el proceso que prosigue de la gelatinización del almidón, la amilosa se reasocia cuando es liberada y se incrementa la rigidez dentro y entre los gránulos hinchados, formando una red, gelificando la amilosa fuera del gránulo, siendo un proceso rápido, debido a la estructura lineal que posee. Cabe mencionar que la gelificación dependerá de acuerdo al origen botánico del almidón (Velázquez-García, 2016).

La gelación de la amilosa, determina la dureza inicial del gel y su viscosidad, ya que este fenómeno conlleva ciertos cambios físicos, como el incremento de la viscosidad y turbidez en las pastas o geles. En el almidón de maíz, genera una transformación de una pasta a un gel firme, que consiste de una red tridimensional (Wang *et al.*, 2015).

2.4.3 Retrogradación

Este fenómeno consiste en una lenta recristalización de la amilopectina (Biliaderis, 1991). Es un proceso complejo que se ve influenciado por diversos factores, tales como el tipo de almidón, su concentración, contenido de agua, temperatura, pH, presencia de solutos, compactación de la amilopectina y distribución de la amilosa en el gránulo de almidón (BeMiller y Huber, 2010; Biliaderis, 1991; Wang *et al.*, 2015).

Sin embargo, se ha determinado que el tamaño óptimo de las cadenas debe tener un grado de polimerización aproximado entre 14 y 24, ya que, con cadenas muy largas o muy cortas, la retrogradación, no es favorecida, aunque la temperatura y el tiempo de almacenamiento son los principales factores determinantes de la retrogradación del almidón (Wang *et al.*, 2015).

Los geles de almidón, no se encuentran en equilibrio, por lo que tienen una transformación en su estructura, al presentarse una agregación de las cadenas y recristalización durante su almacenamiento; siendo que el incremento en la

rigidez del gel se debe a la formación de los cristales y a una separación entre el polímero y el solvente (Biliaderis, 1991).

2.4.4 Temperatura de transición vítrea del almidón (Tg)

Cuando las propiedades de flujo de un material polimérico sólido en estado amorfo, cambian por efecto de la temperatura, pasando de un material tipo vítreo a un material tipo caucho, se dice que el material sufrió una transición de segundo orden, la cual, se conoce como una transición vítrea, la temperatura a la cual sucede dicho cambio, se conoce como la temperatura de transición vítrea; los cambios ocurridos durante dicha transición influyen las propiedades funcionales de la red polimérica, principalmente la movilidad molecular de las cadenas de los polímeros (Velázquez-García, 2016).

La temperatura de transición vítrea, es una de las propiedades térmicas críticas, que definen la vida de anaquel de los productos de almidón, ya que influye directamente en las propiedades fisicoquímicas y funcionales de los alimentos, por ejemplo, en la textura o en el envejecimiento de los mismos; su importancia radica en el entendimiento de los sistemas fuera de equilibrio termodinámico y como se afectan sus propiedades fisicoquímicas y funcionales de los productos en función del tiempo (Monnier *et al.*, 2017). Esta propiedad térmica, es influenciada directamente por el contenido de agua, ya que el agua actúa como un plastificante; por lo que para su modelado, la concentración de agua es muy útil para poder predecir el comportamiento del almidón, y es por ello que se han propuesto diferentes modelos matemáticos tales como el de Gordon y Taylor en 1952 y el de Couchman en 1987 (Monnier *et al.*, 2017).

Cabe mencionar que, al tener una temperatura por encima de la Tg, el material presenta flexibilidad, mientras que, por debajo de ésta, el material se encontrará rígido, lo que impide alcanzar un equilibrio cristalino, debido al movimiento de las cadenas, dejando huecos entre las cadenas moleculares, lo que a su vez genera un polímero quebradizo (Velázquez-García, 2016). La Tg puede cambiar dependiendo de la composición del material y de la humedad que

presente; en el envasado de alimentos, los cambios en la Tg pueden afectar la calidad y vida útil del producto (Aguirre-Loredo *et al.*, 2016).

2.5 Almidón modificado

El almidón ha sido ampliamente utilizado en la industria de alimentos, sin embargo, los procesos alimenticios, generalmente requieren almidones con mejores características de comportamiento, que las provistas por los almidones nativos. Por consiguiente, mediante la modificación, las propiedades funcionales de los almidones pueden ser mejoradas. La modificación es realizada para introducir grupos funcionales específicos, para hacer que los productos preparados sean más resistentes. Las alteraciones toman lugar a nivel molecular, con un mínimo cambio en la apariencia superficial del gránulo. Los métodos empleados para la modificación del almidón son de tipo físico (tratamiento de calor-humedad, recocido, pre-gelatinización, tratamiento a alta presión, radiación, sonicación), químico (reticulación, sustitución, hidrólisis ácida y básica, oxidación/blanqueo) y enzimáticos (BeMiller y Huber, 2010; Singh *et al.*, 2007), cuyo objetivo es mejorar y/o estabilizar propiedades tales como solubilidad, poder de hinchamiento, esterificación, textura, adhesión, dispersión y tolerancia a ciclos de congelación-descongelación (Thirathumthavorn *et al.*, 2006). En la Tabla 1, se muestra un compendio de diferentes modificaciones en almidones.

Tabla 1. Modificaciones de almidones		
Modificación	Tipos	Técnica
Física	Tratamientos que involucran calor/humedad	Calentamiento del almidón a temperatura cercana al punto de gelatinización, con contenido de humedad inferior al que causa la gelatinización del polímero.
		Annealing-calentamiento de una mezcla granular de almidón, sometido a incubación en exceso de agua por un cierto periodo de tiempo a temperatura arriba de la transición

		vítrea y abajo del punto de gelatinización.
	Pregelatinización	Pregeles/instantáneos/almidones preparados usando secadores de tambor, extrusión, procesamiento con bases o solventes.
Conversión	Hidrolisis ácida	Tratamiento con ácido clorhídrico o ácido orto fosfórico o ácido sulfúrico.
	Hidrólisis enzimática	Tratamientos en una solución acuosa a temperaturas por abajo del punto de gelatinización con una o más enzimas amilolíticas grado reactivo.
	Hidrólisis alcalina	Tratamiento con solución de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.
	Oxidación/blanqueamiento	Tratamiento con ácido peracético y/o peróxido de hidrogeno, hipoclorito de sodio clorito de sodio, dióxido sulfúrico, permanganato de amonio y/o persulfato de amonio.
	Piroconversión (Dextrinización)	Pirodextrinas-Preparado por acidificación del almidón seco.
Derivatización	Eterificación	Almidón hidroxipropilado
	Esterificación y reticulación	Almidón acetilado- esterificación con ácido acético anhídrido o acetato de vinil.
		Adipato de Almidón acetilado- esterificación con ácido acético anhídrido o anhídrido adipico.
		Almidón octenilsuccinatado- Esterificación con octenilsuccinato anhídrido.
		Almidón monofosfatado-esterificación con

		orto-ácido fosfórico, orto fosfato de sodio o potasio, o tripolifosfato de potasio.
		Di Almidón fosfatado-esterificación con trimetafosfato de sodio.
	Modificación dual	Almidón acetilado-fosfatado-esterificación por trimetafosfato de sodio o fósforo, combinado con la esterificación de oxiclورو de anhídrido acético o acetato de vinilo.
		Hidroxipropil-fosfatado di almidón-esterificación por trimetafosfato de sodio y/o oxiclورو de fósforo combinado con la esterificación por óxido de propileno.

Obtenido de Singh *et al.*, 2007.

2.5.1 Reordenamiento molecular

Las modificaciones en el almidón, alteran las estructuras moleculares y cristalinas del mismo y, por consiguiente, se ven afectadas sus propiedades morfológicas, cristalinas, térmicas y reológicas (Xing *et al.*, 2017). Se sabe que la hidrólisis ácida, inicia en la región amorfa dentro del gránulo, hidrolizando tanto a la amilosa como a las regiones amorfas de la amilopectina simultáneamente, mientras que la región cristalina permanece. De igual forma se sabe que con un tratamiento de calor y humedad, los cambios moleculares sucedidos se deben a los siguientes tres factores: i) disrupción de los cristales, ii) interacciones entre las cadenas de almidón, iii) disrupción de las doble hélices en la región amorfa; afectando la morfología del gránulo, el poder de hinchamiento, la temperatura de gelatinización, la lixiviación de la amilosa y la cristalinidad (Xing *et al.*, 2017). Mientras que para la modificación con OSA, generalmente se necesita de una activación mecánica de los gránulos y con ello, hay mayor eficiencia en la reacción; debido a la alteración en la región cristalina, ya que se produce una mayor exposición de los grupos -OH al reactivo, pero una agitación vigorosa,

produce una degradación en la estructura del almidón y a su vez disminuye la eficiencia de la reacción (Agama-Acevedo y Bello-Pérez, 2017).

2.5.1.2 Vire por reordenamiento molecular

En ciertas reacciones químicas, se producen cambios de color, debido a que se experimentan variaciones de energía en los electrones; los cambios son determinados por el medio en que se encuentran las especies químicas, dando como resultado cambios en el color del medio de reacción (Davis *et al.*, 1975). En los alimentos, suceden cambios de color, donde se encuentran implicadas distintas reacciones. En algunos casos, los cambios de color, pueden estar asociados a reacciones de degradación de pigmentos, por ejemplo, en los vegetales verdes, se puede perder su color característico, ya que la clorofila es afectada por la temperatura; también pueden aparecer otros pigmentos durante el procesamiento y almacenamiento, como sucede en las reacciones de caramelización (Barreiro-Méndez y Sandoval-Briceño, 2006). Recientemente, Denda *et al.* (2015), desarrollaron una nueva metodología, donde de acuerdo a la concentración de formaldehído, se presenta un cambio de color en las películas, después de ser sumergidas en una gama de colores de tintes aniónicos, los cuales, a medida que son liberados se observa el cambio. Además, estos cambios se encuentran influenciados por la formación de ciertos grupos, como es el caso de las iminas.

La tecnología termocrómica, es aquella que depende de la temperatura; ha sido estudiada en películas de VO₂ con sustrato de moscovita, donde se observó que hay un cambio de color reversible, a medida que cambia la temperatura (Rongrong *et al.*, 2012). Este fenómeno, fue explicado debido a que el VO₂ es un material termocrómico, el cual cambia sus propiedades ópticas reversiblemente, al alcanzar la temperatura de transición y de esta manera, cuando las películas de este material son sometidas a tratamientos térmicos, por encima de la temperatura de transición, presentan diferentes cambios, entre ellos, un cambio en la estructura cristalina, involucrando cambios en las propiedades ópticas en la región visible, pero no tan obvias en la región cercana a infrarrojo. Cuando el

material es enfriado por debajo de su temperatura de transición, el material recupera sus propiedades (Florian-Aguilar, 2015).

2.5.2 Hidrólisis ácida

La hidrólisis ácida, ha sido ampliamente investigada para modificar almidones nativos y crear productos para su aplicación en alimentos, papel, textiles y otras industrias, debido a la obtención de nuevas propiedades fisicoquímicas, como baja viscosidad, alta solubilidad (Wang *et al.*, 2015). Es una herramienta útil para comprender la estructura interna de los gránulos de almidón. La hidrólisis ácida del almidón se consigue degradando el almidón (Li *et al.*, 2010). La primera etapa de hidrólisis del almidón se presenta en las zonas amorfas, la cual es la más afectada por su disponibilidad, al tener enlaces α -(1 \rightarrow 6) en los puntos de ramificación de la amilopectina e incluso en la amilosa (Wang *et al.*, 2003); esta etapa se encuentra influenciada por el tamaño del gránulo, el contenido de amilosa, presencia de poros en la superficie y la cantidad de complejos lipídicos con las cadenas de amilosa (Wang *et al.*, 2015). Mientras que, en la segunda etapa, el material cristalino se degrada lentamente por debido al desdoblamiento de las dobles hélices presentes en los cristales (Hoover, 2000). La evidencia para sugerir un ataque preferencial, en dominios amorfos dentro del gránulo por efecto de la hidrólisis ácida, proviene de observaciones de microscopía electrónica de transmisión (Kainuma y French, 1971). La hidrólisis ácida, da como resultado un aumento inicial en el contenido de dobles hélices, debido a que esta modificación ocurre preferentemente en las regiones amorfas (Wang *et al.*, 2015).

Es una modificación que puede cambiar significativamente las propiedades estructurales y funcionales del almidón; genera cambios, principalmente en la región amorfa del gránulo. Sin embargo, el efecto de la hidrólisis ácida, en el gránulo de almidón, depende principalmente de la fuente botánica y del grado de hidrólisis, el cual, a su vez, depende de la composición del almidón, del tamaño granular y de las interacciones, tanto en la región amorfa como en la cristalina. Un bajo grado de hidrólisis no altera significativamente la morfología del gránulo, pero

se observa en su superficie la formación de poros. Mientras que una hidrólisis extensa, afecta la parte interna del gránulo (Wang et al., 2015; Hoover, 2000).

La hidrólisis ácida, como una primera etapa de la modificación, provoca una despolimerización en el almidón, lo que ocasiona que haya un cambio en la carga superficial y genera un mayor número de puntos de funcionalización, para grupos éster (Fonseca-Florido et al., 2018). Debido a la modificación que origina en la estructura del almidón, este tratamiento provoca un comportamiento diferente al calentarlo en agua y mejora la capacidad para la elaboración de películas (Wang et al., 2015).

2.5.3 Esterificación con octenil succinato anhídrido (OSA)

La esterificación química por sustitución con grupos octenil succinato anhídrido (OSA), en diferentes tipos de almidones, ha permitido obtener almidones succinatados (AS), que presentan propiedades funcionales anfífilas (Sweedman *et al.*, 2013). El almidón succinatado, se prepara comercialmente por la reacción básica del alquencil succinato anhídrido con el almidón granular, en suspensión acuosa. La sustitución puede ocurrir en las posiciones 2, 3 y 6 de los carbonos de la unidad de glucosa. Con la incorporación de grupos hidrofóbicos succinato en las moléculas del almidón, normalmente hidrofílicas, el almidón modificado adquiere propiedades de superficie activas. En estudios, se ha mostrado que la modificación con OSA en el almidón, provoca que los gránulos tengan disrupción, lo que conlleva a la disminución en la temperatura y en la entalpía de gelatinización, además mejora su poder de hinchamiento, debido a que genera una alteración en la estructura granular, por la sustitución de los grupos OSA. Se ha observado que con una elevada concentración de grupos OSA, se generan cambios en la región cristalina, así como en la superficie y en la región amorfa (Wang *et al.*, 2017).

En las películas elaboradas con almidones succinatados, se observaron buenas propiedades de barrera contra el agua ya que la sensibilidad a la humedad fue menor y obtuvieron mayor carácter hidrofóbico superficial, lo cual dependen de la capacidad del almidón para reorganizarse, ya que las

interacciones entre los sustituyentes (grupos OSA) pueden promover la reorganización, pues pueden interactuar entre sí, por lo que las películas elaboradas con almidón succinatado son compactas y con una microporosidad. Además de que tienen mejores propiedades mecánicas, como resistencia a la tracción, en comparación con las obtenidas con almidones sin modificaciones. (Sweedman *et al.*, 2013).

2.6 Películas biopoliméricas

Las películas son capas delgadas de materiales, entre los que se encuentran los polímeros, los cuales le otorgan resistencia, actualmente se utilizan biopolímeros para la elaboración de películas para ser amigables con el medio ambiente (Bashir *et al.*, 2018). Aunque las películas que tienen mayor uso comercial, son aquellas elaboradas empleando polímeros sintéticos, obtenidos de hidrocarburos, los cuales no son biodegradables (Rubio-Anaya y Guerrero-Beltrán, 2012).

Para la formación de películas y recubrimientos, se necesita de al menos un componente, capaz de formar una matriz estructural, con suficiente cohesividad, creando una estructura continua por la interacción de las moléculas, bajo la acción de un tratamiento químico o físico (Aguilar-Méndez, 2005).

Los componentes de películas y recubrimientos comestibles se pueden dividir en tres categorías: hidrocoloides, lípidos, y compositos. Dependiendo de la función deseada de las películas, se elige su formulación (McHugh *et al.*, 2009)

Los hidrocoloides son los biopolímeros más utilizados para preparar películas comestibles y biodegradables, debido a que estos compuestos son fáciles de procesar y las películas tienen propiedades mecánicas y de barrera al gas aceptables para su aplicación en alimentos; sin embargo, por su hidrofiliidad, la permeabilidad al vapor de agua es moderada (Aguirre-Loredo *et al.*, 2016)

Generalmente, para la formación de películas de almidón, se someten a calentamiento, junto con agua y un plastificante, lo cual, destruye la estructura granular y libera los biopolímeros que lo conforman y para mejorar algunas de las

propiedades de estas películas, se hace uso de algunas modificaciones químicas en el almidón, para introducir nuevos grupos funcionales, con otras propiedades; o bien, se pueden hacer mezclas con otras macromoléculas o agregar nanopartículas (Castro-Rosas *et al.*, 2016).

2.7 Métodos para la elaboración de películas

Para la elaboración de las películas, la materia prima debe disolverse o dispersarse utilizando un solvente, se pueden añadir otros compuestos tales como plastificantes, antimicrobianos, entre otros. Posteriormente la solución formadora de la película se moldea y se seca (Cazón-Díaz *et al.*, 2017).

Las películas biopoliméricas por lo general no pueden ser elaboradas al igual que las películas de polímeros sintéticos (método de extrusión y soplado) ya que no tienen un punto de fusión definido y pueden sufrir descomposiciones por la acción del calor. En las películas biopoliméricas, las cadenas de los polímeros forman una red semirrígida a través de entrecruzamientos inter o intra moleculares que atrapan e inmovilizan al solvente. El grado de cohesión dependerá del solvente empleado, la temperatura, la estructura del polímero y la presencia de otras moléculas (López-García y Jiménez-Martínez, 2015).

Especialmente, para la obtención de películas de almidón se realizan dos métodos (Cazón-Díaz *et al.*, 2017):

- i) Proceso seco: mediante la extrusión debido a las propiedades termoplásticas, ya que el almidón se plastifica y se calienta por encima de su T_g , en condiciones de poca agua.
- ii) Proceso húmedo: el almidón se solubiliza y posteriormente la solución se seca en un período que oscila entre 2 y 12 h (McHugh *et al.*, 2009).

Generalmente, el proceso húmedo es preferible para formar películas preformadas o para aplicación en alimentos ya sea por inmersión, atomización o cepillado. Sin embargo, a nivel industrial, el proceso en seco es más factible (Cazón-Díaz *et al.*, 2017).

2.8 Plastificantes

La definición de un plastificante, de acuerdo a las normas ASTM (ASTM-D-883), es un material que se incorpora a un plástico, para facilitar su procesado y mejorar su flexibilidad o “distensibilidad”. Por otra parte, debido a que los plastificantes son disolventes no volátiles, la compatibilidad en términos del parámetro de solubilidad (H) entre el plastificante y el polímero, debe ser inferior a 1.8; la disminución de la viscosidad en el estado fundido, de la elasticidad y de la temperatura de transición vítrea (Tg), son efectos de la adición de un plastificante (Seymour, 1995). En el almidón, son aquellos que incrementan su flexibilidad, debido a que reducen la interacción de los enlaces hidrógeno inter e intramolecular y aumentan el espacio molecular (García-Quiñónez, 2015). La proporción del plastificante utilizado, influye en las propiedades morfológicas, mecánicas y térmicas del almidón o de sus pastas, debido a la desestructuración de las cadenas de los polímeros que componen al almidón (Meré, 2009). El principal plastificante es el agua, aunque no es el único plastificante utilizado, ya que tiene una rápida evaporación y es por ello que se incorporan otros plastificantes, que son no volátiles a altas temperaturas (Velázquez-García, 2016).

Durante la gelificación, las moléculas del plastificante se intercalan con los polímeros del almidón y el sistema se vuelve suave, cuando éste se seca, se convierte en una película de almidón. Por otra parte, mientras la película de almidón se encuentra en la fase de plastificación, tiene un estado amorfo y una baja temperatura de transición vítrea (Tg), hay movilidad en las cadenas de almidón y la película es flexible; finalmente después de la retrogradación, muchas moléculas del plastificante son expulsadas de la red tridimensional formada por las cadenas del almidón, permitiendo que las interacciones entre los polímeros de almidón se fortalezcan, por lo que hay una pérdida de volumen en la película de almidón; es importante mencionar que tanto concentraciones bajas como intermedias de plastificantes facilitan la retrogradación o formación de cristales (Zhang y Han, 2010).

2.8.1 Glicerol

Los plastificantes más utilizados en las películas de almidón son polioles, tales como glicol, sorbitol y principalmente el glicerol, ya que este ha presentado los mejores resultados de plastificación. Además, el glicerol, debido a su carácter hidrofílico, es un plastificante eficaz, ya que presenta una elevada permeabilidad al vapor de agua, pudiéndose colocar entre cadenas de polímero adyacentes, provocando una disminución en la atracción molecular entre los polímeros del almidón y, por consiguiente, un aumento en la movilidad molecular y finalmente, también se ha comprobado que estos plastificantes no afectan el espesor de la película (Isotton *et al.*, 2015). Según Zhang y Han (2010), se observó que el glicerol a concentraciones menores de 25%, produce un efecto conocido como antiplastificación en el almidón termoplástico (TPS), provocando un incremento en la resistencia a la tensión y en su elasticidad, además de disminuir la permeabilidad a los gases y deformación a la rotura.

El glicerol contiene tres átomos de carbono, cada uno con un enlace a un grupo –OH, es una molécula polar que tiene un punto de ebullición de 29 °C, se encuentra ampliamente disponible y fomenta la creación de enlaces (puentes de hidrógeno) con el TPS. Aunque al mezclarse en exceso con almidón nativo forma un gel, actuando con el mismo efecto del agua (Velázquez-García, 2016).

2.9 Ultraturrax

Es un instrumento de dispersión de alto rendimiento que ofrece un amplio rango de velocidades de 3000 a 25000 rpm; es considerado un homogeneizador rotor-estator, por lo que consiste de un rotor interno de giro rápido, con un soporte externo estacionario (estator), que es empleado para homogeneizar muestras a través de fuerzas de corte y/o cavitación. Dentro de sus aplicaciones, es empleado para la homogeneización de muestras de aguas residuales, el uso en reactores de laboratorio, dispersión en vacío/presión y para la preparación de muestras en general (Laboratory Supply Network, 2018).

A medida que el rotor gira, genera una menor presión, con el fin de extraer el líquido dentro y fuera del conjunto, provocando una circulación y emulsificación.

La fuerza de corte principalmente reduce el tamaño, sin embargo, ello depende de la potencia y el tiempo que se emplee. Dentro de los parámetros que afectan el rendimiento de la homogeneización del rotor-estator, es la velocidad, el diseño del instrumento y el volumen (Trujillo-Cayado *et al.*, 2017).

De acuerdo al diseño del rotor y estator se pueden clasificar en tres grupos: molinos coloidales, dispositivos dentados e impulsores de descarga radiales. Los dispositivos dentados como el ultraturrax tiene una estructura abierta y una buena capacidad de bombeo (Trujillo-Cayado *et al.*, 2017).

III. JUSTIFICACIÓN

Debido a que los plásticos han recibido mucha atención tanto en el ámbito científico como poblacional debido a su creciente uso y acumulación en los océanos y zonas abiertas. Recientemente se ha incrementado el uso de biopolímeros como materiales de empaque para sustituir a los plásticos sintéticos, debido a que estos materiales son biodegradables y con frecuencia comestibles. Así mismo, debido a que el almidón es un biopolímero abundante y ampliamente disponible, es considerado como una de las materias primas más prometedoras para la producción de películas biodegradables, sin embargo, tiene cierta limitación en su aplicación, por lo que es necesario realizar modificaciones para mejorar su rendimiento y obtener propiedades deseables en las películas. Sin embargo, no se ha estudiado el efecto de la dispersión del almidón modificado en la elaboración de películas y por consiguiente las propiedades fisicoquímicas y mecánicas.

IV. HIPÓTESIS

La película obtenida a partir de almidón de maíz doblemente modificado (hidrólisis ácida y succinatación), permitirá obtener una nueva conformación estructural de sus componentes, debido al efecto de la dispersión a través de una agitación mecánica (Ultra-Turrax), lo cual afectará las propiedades fisicoquímicas y mecánicas, para una posible aplicación en la industria alimentaria.

V. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Estudiar el efecto de la homogenización durante la dispersión de los gránulos de almidón sobre las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de películas obtenidas a partir de almidón de maíz doblemente modificado (hidrólisis ácida y succinatación).

5.2 Objetivos específicos

- Determinar el contenido de amilosa del almidón de maíz.
- Modificar el almidón de maíz mediante los procesos de hidrólisis ácida y de succinatación (modificación dual).
- Caracterizar el almidón de maíz doblemente modificado, mediante la determinación del grado de sustitución y eficiencia de reacción, su morfología, espectroscopía de infrarrojo y difracción de rayos X.
- Realizar películas a partir del almidón de maíz doblemente modificado (hidrólisis y succinatación) a través de dos metodologías: convencional y ultraturax.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas (morfología, espectroscopía de infrarrojo, difracción de rayos X, color, humedad, solubilidad, espesor, PVA y su capacidad de absorción de agua) de las películas obtenidas a base almidón doblemente modificado y glicerol.
- Evaluar las propiedades mecánicas (tensión, %E, módulo de Young y análisis termomecánico) de las películas obtenidas a base de almidón doblemente modificado y glicerol.

VI. METODOLOGÍA

6.1 Materia prima

Se utilizó almidón de maíz de industrializadora de maíz (IMSA), S.A. de C.V. en México, con un contenido de amilosa del 27%. El reactivo de n-octenil succinato anhídrido se obtuvo (OSA, 97% de pureza, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, EE.UU.). Los demás productos químicos utilizados fueron grado analítico.

6.1.1 Determinación del contenido de amilosa

El contenido de amilosa del almidón de maíz nativo (AN) se determinó por la metodología descrita por Gibson *et al.* (1997), utilizando un kit de ensayo Megazyme (K-AMYL 07/11, Megazyme International, Ireland Ltd., Irlanda). Las determinaciones se realizaron por triplicado.

6.2 Modificación del almidón de maíz para la elaboración de películas

6.2.1 Hidrólisis ácida

La hidrólisis ácida del almidón de maíz, se realizó bajo la siguiente metodología. 100 g de almidón en base seca (b.s.), se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 500 mL, al cual se le adicionaron 300 mL de una solución acuosa de ácido clorhídrico (HCl) al 5% y se mantuvieron en agitación constante a 25 °C por 4.47 h, la dispersión se neutralizó (NaOH al 20%), se centrifugó a 8000 g (centrífuga Hermle Labortechnik modelo Z300K, Wehingen, Alemania) por 15 min, posteriormente se lavó tres veces con agua destilada y se centrifugó a 8000 g por 15 min. El almidón recuperado, se secó en una estufa con circulación de aire (Lab-Line, Ambi-Hi- Low Chamber, Livonia, Michigan, USA) a 40 °C, durante 24 h, luego fue molido y tamizado utilizando una malla de 250 µm. Posteriormente se colocó en bolsas de polietileno (Ziploc Brand Bags, Racine, Wisconsin, USA) y se almacenó para su posterior análisis.

6.2.2 Esterificación con octenil succinato anhídrido (OSA)

El almidón hidrolizado, fue esterificado con 2-octen-1-il-succinato anhídrido al 3%, en base al peso seco del almidón, según la Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos (FDA, 1994). Se preparó una suspensión en agua al 35-40% de sólidos del almidón (b.s.), se mantuvo en agitación constante y se le adicionó por goteo, octenil succinato anhídrido en una proporción de 2 mL/100 g de almidón (b.s.), durante 2 h, ajustándose continuamente a un pH de 8.0-8.5 con una solución al 2% de NaOH. Se mantuvieron las mismas condiciones durante un tiempo total de 6 h. Posteriormente se ajustó el pH a 6.5 y la suspensión fue centrifugada a 10,000 rpm, durante 15 min (Centrífuga Hermle Labortechnik, Germany modelo Z300K). Concluida la reacción, el almidón fue lavado tres veces con agua destilada para eliminar residuos del reactivo. El almidón así tratado, se secó en una incubadora de aire circulante (Lab-Line, Ambi-Hi- Low Chamber, EE.UU.) a 40 °C durante 24 h, posteriormente se molió y se tamizó a 250 µm, finalmente, se almacenó a 25 °C en bolsas de polietileno para sus posteriores análisis.

6.2.3 Grado de sustitución (GS) y eficiencia de reacción (ER)

El grado de succinación (GS) con OSA, se determinó de acuerdo con el método descrito por Bhosale y Singhal (2006). Se pesaron 5 g de almidón (modificado y sin modificar, b.s.) fueron disueltos en 50 mL de agua destilada y se les adicionaron 25 mL de solución acuosa de NaOH 0.5 N a la mezcla de almidones y se dejó reposar durante 24 h. El exceso de álcali fue titulado con una solución estándar de HCl 0.5 N, usando fenolftaleína como indicador. Las muestras de almidón nativo fueron usadas como blancos. El porcentaje de grupos succinato fue calculado de la siguiente manera.

$$\%OSA \text{ sustitución} = \frac{(V_{\text{blanco}} - V_{\text{muestra}}) \times 0.1 \times N \times 100}{W} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde V_{blanco} es el volumen de HCl requerido para la titulación del blanco; V_{muestra} corresponde al volumen de HCl requerido para la titulación de la

muestra; W al peso de la muestra tomada (gramos); N , Normalidad de la solución de HCl.

$$GS = \frac{162 \times OSA \text{ sustitución}}{21.00 - (209 \times OSA \text{ sustitución})} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde 162 = masa molecular de la unidad de glucosa anhidra; 21.000 = 100 × masa molecular del grupo octenil succinico; 209 = masa molecular del grupo octenil succinilo.

La eficiencia de reacción (ER) se determinó mediante la ecuación 3.

$$ER = \frac{GS \text{ Obtenido}}{GS \text{ Teórico}} \times 100 \quad \text{Ec. 3}$$

El GS teórico se calculó sobre la base del supuesto de que OSA reaccionó cuantitativamente en el almidón para formar el derivado éster.

6.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología de los almidones modificados, así como la de las películas, se observaron en un microscopio electrónico de barrido (modelo JEOL JSM-6300 Akishima, Tokyo, Japón). Las muestras secas se colocaron sobre un porta-muestras, con cinta electro-conductiva de carbono de doble cara, posteriormente fueron recubiertas con una capa de oro. Las condiciones bajo las cuales se observaron fueron 15 A y 20 kV.

6.3 Elaboración de películas por el método de vaciado en placa o casting mediante ultraturrax y método convencional (parrilla)

Para la elaboración de las películas, se utilizó una concentración de almidón doblemente modificado (AHS) del 10% (b.s.), con una concentración de glicerol del 30% p/p en una solución de 300 mL.

Para la elaboración de la película por ultraturrax, se mezcló el agua con el glicerol, posteriormente se agregó el almidón y se agitó manualmente hasta quedar homogenizada la mezcla (almidón, glicerol y agua). La dispersión formada se homogenizó en un homogeneizador ULTRA - TURRAX (Digital T25, IKA, USA) empleando la propela S25N-25G-ST (IKA, USA) a 8000 rpm, la mezcla al estar

homogenizándose durante aproximadamente 1 h, simultáneamente fue calentada con ayuda de una parrilla, hasta alcanzar 90 °C, posteriormente se dejó en agitación con una barra magnética y se mantuvo en calentamiento por una 1 h, con la finalidad de retirar las burbujas generadas por la homogenización y evitar la gelificación del almidón. Finalmente se vació la mezcla en un molde cuadrado de acrílico de 6 mm de espesor (30 x 30 cm) nivelado mediante un nivelador de burbuja, distribuyendo la mezcla en toda el área del molde y se llevó a secar en una estufa con circulación de aire (Lab-Line, Ambi-Hi- Low Chamber, Livonia, Michigan, USA) a 45 °C durante 5.5 h, luego fue cuidadosamente desmoldada la película y cortada en laminillas de 10 x 1.5 cm, manteniéndose a 25 °C en un desecador, para su posterior análisis.

Mientras, en la preparación de la película del método convencional, después de tener la mezcla homogeneizada de almidón, agua y glicerol, se llevó a una parrilla simultánea, donde se mantuvo en agitación con una barra magnética a 1100 rpm por aproximadamente 1 h, simultáneamente fue calentada hasta alcanzar 90 °C. Finalmente, se retiraron las burbujas y fue utilizada la misma metodología de vaciado, moldeado, secado (4.5 h) y cortado, anteriormente descrita para obtener las laminillas de película.

6.4 Caracterización fisicoquímica de películas elaboradas a partir del almidón de maíz doblemente modificado

6.4.1 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo de los almidones (nativo y modificados) así como de las películas, se analizaron utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo (Perkin Elmer System 200 FT-IR) equipado con un sistema de reflectancia total atenuada (ATR) a 25 ± 2 °C. Para cada muestra se colectaron 48 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} y de estos se obtuvo un valor promedio. Se trabajó en la región de 400 a 4000 cm^{-1} .

6.4.2 Difracción de rayos-X (DRX)

El patrón de difracción de rayos X de los almidones: nativo (AN), hidrolizado (AH) e hidrolizado y succinatado (AHS) y de las películas (ultraturrax y convencional) fueron obtenidos usando un difractómetro XRD (marca Inel, modelo Equinox 2000, Francia), con una diferencia de potencia de 35 kV y una densidad de corriente de 15 mA, con una línea de radiación monocromática de Cobalto CuK α con $\lambda=1.5406$. Los datos se recolectaron de 4 a 80° sobre la escala 2 θ , a una velocidad de 0.1 s⁻¹ y un tiempo de conteo por paso angular de 5 s.

6.4.3 Determinación del espesor de la película

El espesor de las películas se midió con un vernier digital (Multitoyo Corporation, Japón) en diez puntos aleatorios de cada muestra de 7.5 x 1.5 cm, se analizaron tres muestras de cada película, reportándose la media y desviación estándar.

6.4.4 Determinación de color

El color de las películas se midió con un espectrofotómetro MiniScan XE Plus (HunterLab, Reston, Virginia, USA), tomando tres mediciones a cada muestra. Los valores de L * (luminosidad), a * (rojo) y b * (amarillo), se determinaron usando la escala de colores CIELAB. Se utilizó un estándar, cuyos valores son L* = 101.0333, a* = -1.4266, y b* = -0.6533. La diferencia de color total (ΔE) y la intensidad del color (C *) se calcularon por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\Delta E = (\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2)^{1/2} \quad \text{Ec. 4}$$

$$C * = ((a^2 + b^2))^{1/2} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

$$\Delta a = a * \text{estandar} - a * \text{muestra}$$

$$\Delta L = L * \text{estandar} - L * \text{muestra}$$

$$\Delta b = b * \text{estandar} - b * \text{muestra}$$

Mientras que la opacidad se determinó de acuerdo con el método descrito por Ren *et al.* (2017), midiendo la absorbancia de las películas a 600 nm, usando

un espectrofotómetro Genesys 10S UV-VIS (Thermo Scientific). Las películas se cortaron en piezas rectangulares (0.9 x 45 mm) y se colocaron directamente en una celda de espectrofotómetro. Se utilizó una celda de prueba vacía como referencia. La opacidad de las películas se calculó mediante la siguiente ecuación.

$$O = \frac{Abs_{600}}{d} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde O es la opacidad, Abs_{600} es el valor de la absorbancia a 600 nm y d es el espesor de la película (mm).

6.4.5 Capacidad hidrofóbica de películas

Una vez obtenidas las películas, se determinó su capacidad de absorción de agua, contenido de humedad, solubilidad e higroscopicidad, bajo las siguientes metodologías, con el objetivo de corroborar su capacidad hidrofóbica.

6.4.5.1 Contenido de humedad

El contenido de humedad de cada muestra, se determinó usando el método 925,10 (AOAC, 2005) utilizando una estufa (Lab-Line, Ambi-Hi- Low Chamber, Livonia, Michigan, USA), a 130 °C durante 1 h. Los análisis se realizaron por triplicado.

6.4.5.2 Solubilidad en agua

La solubilidad en agua, de las películas, se determinó de acuerdo con la metodología propuesta por Pinotti *et al.* (2007), con algunas modificaciones. Las películas (40 mm x 20 mm) fueron secadas en un desecador con sílica gel (0% de humedad relativa), durante siete días, posteriormente se registró su peso. Las películas deshidratadas se sumergieron en 80 mL de agua desionizada a 25 °C, con agitación continua durante 24 h, en una placa de agitación multiplazas. Las muestras se filtraron usando papel filtro #1 (Whatman International). Los sólidos insolubles se secaron a 60 °C. Los análisis se realizaron por triplicado y la solubilidad se calculó usando la ecuación 7.

$$Solubilidad = \frac{(Peso\ inicial\ seco) - (Peso\ final\ seco)}{(Peso\ inicial\ seco)} \times 100$$

Ec. 7

6.4.5.3 Permeabilidad al vapor de agua (PVA)

Para evaluar el comportamiento de las películas en función de la actividad acuosa (a_w), se usó la metodología propuesta por Aguirre-Loredo *et al.* (2016). En dos cámaras de permeabilidad (una de región baja de HR y una de alta), se generaron diferentes gradientes de presión de vapor de agua. La a_w de la película se asumió como el promedio de valores de a_w ($a_w = RH / 100$) en ambos lados de la muestra.

Se siguió el método estándar ASTM E96-00 (ASTM, 2001b), utilizando tres gradientes de presión de vapor de agua para estudiar el efecto del contenido de humedad en las películas. Cada a_w fue evaluada por triplicado. Una celda de acrílico, con una altura de 55 mm y 65 mm de diámetro, se llenó con gel de sílica, agua o soluciones salinas sobresaturadas. La boca de la celda se selló con la película, usando una tapa con un área de transferencia de $2.206 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. La celda con la película fue colocada dentro de la cámara a temperatura controlada ($30 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$). A condiciones de baja humedad relativa, las películas se colocaron con una solución salina de LiCl (11%) dentro de la celda de permeabilidad. En las condiciones de HR alta, se colocó en una solución salina de BaCl_2 (90%) en la celda de permeabilidad. La pérdida o ganancia de peso de la celda de permeabilidad, que contenía la película, se registró automáticamente cada 30 min durante 8 h. Los resultados obtenidos fueron normalizados frente al tiempo. Finalmente, la PVA se calculó usando la ecuación 8.

$$PVA = \frac{QL}{At\Delta P} = \frac{g\ H_2O}{m\ s\ Pa}$$

Ec. 8

Donde Q, corresponde a la cantidad de vapor de agua que pasa a través de la película (g), A, es el área de transferencia (m^2), t, el tiempo (s), L, el espesor de la película (m) y ΔP , el gradiente de presión de vapor de agua (Pa), generado por los diferentes sistemas empleados en cada lado de la película.

6.4.5.4 Absorción de agua

Se pesaron muestras con dimensiones de 40 mm x 20 mm y se sumergieron en agua destilada durante 5, 10, 20, 40 y 60 min. Posteriormente, con unas pinzas, se sacó la muestra del agua y con papel filtro, se eliminó el agua en exceso de la superficie de la muestra y se pesó nuevamente. La cantidad de agua adsorbida se calculó como la diferencia de peso y se expresó como masa de agua absorbida por masa de la muestra original. Los análisis se realizaron por triplicado.

6.4.5.5 Higroscopicidad

Se pesaron muestras con dimensiones de 40 mm x 20 mm y se colocaron en una humedad relativa de aproximadamente 0% (desecador con sílica gel) por 7 días, posteriormente se pesaron y se colocaron en recipientes herméticos con soluciones salinas sobresaturadas, creando diferentes microclimas, durante cuatro semanas, bajo las siguientes condiciones: temperatura 30 °C y humedades relativas de 11% (LiCl), 57% (NaBr) y 90% (BaCl₂). Transcurrido el tiempo, las muestras fueron secadas hasta peso constante y pesadas en una balanza analítica, para determinar la cantidad de agua absorbida y por diferencia de pesos, se determinó la higroscopicidad de las películas. Los análisis se realizaron por triplicado.

6.5 Caracterización de las propiedades mecánicas de las películas elaboradas a partir del almidón de maíz doblemente modificado

6.5.1 Determinación de tensión, porcentaje de elongación (%E) y módulo de Young

Las películas obtenidas (ultraturax, convencional), fueron cortadas para obtener muestras con las siguientes dimensiones (7.5 x 1.5 cm), las cuales se acondicionaron por 48 h en una solución sobresaturada de NaBr (57% de humedad relativa (H.R.)). Una vez acondicionadas las muestras, se analizaron las propiedades mecánicas, empleando un texturómetro (TA-XT plus, Stable Micro Systems, MA, USA), las probetas se colocaron a una separación inicial de 50 mm

y el análisis se realizó a una velocidad de 1 mm/seg. De los datos de esfuerzo (stress) vs deformación (strain), utilizando las ecuaciones 9 y 10, se calcularon los valores del módulo de Young; en base al valor máximo de la pendiente en la región visco-elástica lineal, dada por los puntos de la gráfica de esfuerzo vs deformación. Se reporta el promedio de al menos nueve determinaciones. Mientras que, para la tensión a la tracción y el porcentaje de elongación a la fractura, se utilizaron las ecuaciones 11 y 12.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Ec. 9}$$

$$\varepsilon = \text{Ln} \frac{L_0 + \Delta L}{L_0} \quad \text{Ec. 10}$$

$$\text{Tensión} = \frac{\text{Fuerza máxima}}{\text{Área transversal}} \quad \text{Ec. 11}$$

$$\%E = \frac{\text{Extensión máxima}}{\text{Distancia}} \times 100 \quad \text{Ec. 12}$$

Donde σ es el esfuerzo, ε la deformación, F la fuerza, A el área, L_0 la longitud inicial y ΔL el cambio en la longitud a través del tiempo.

6.5.2 Análisis Termomecánico (TMA)

Las películas se cortaron en forma de disco de 8 mm de diámetro y se acondicionaron en diferentes microclimas con diferentes humedades relativas [0% (sílica gel), 11% (LiCl), 57% (NaBr) y 90% (BaCl₂)] durante un mes. Una vez que las muestras se acondicionaron, se empleó un analizador termomecánico (Q400, TA Instruments, UK) en modo de penetración. El análisis se llevó a cabo en el intervalo de -20 a 200 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °Cmin⁻¹ y una fuerza constante de 0.2 N. Las temperaturas de inicio, punto medio y punto final de la transición vítrea (T_g), se calcularon usando las tangentes dibujadas en la curva de desplazamiento. Considerando el punto medio como T_g. Los análisis se realizaron por triplicado.

6.6. Análisis estadístico

Los resultados obtenidos fueron sometidos a un análisis de varianza de una sola vía, utilizando el software Origen 8.0 (Origin Inc., MA, USA), con un nivel de confianza del 95%, utilizando la prueba de Tukey para comparar medias ($p \leq 0.05$).

VII. RESULTADOS Y DISCUSIONES

7.1. Determinación del contenido de amilosa

El almidón de maíz nativo (AN), utilizado para la doble modificación y la elaboración de las películas, presentó un contenido de amilosa del $27\pm 0.57\%$, clasificándolo como un almidón de maíz normal (BeMiller, 2009). En un estudio realizado por Ren *et al.* (2017) reportó que el contenido de amilosa en almidón de maíz fue de 28%; mientras que Fu *et al.* (2018) de 23.74%, Chen *et al.* (2014) de 27.5% y Majzoobi *et al.* (2016) de 28.90%, por lo que el valor obtenido oscila dentro de lo reportado previamente.

La determinación del contenido de amilosa en el almidón de maíz que posteriormente fue modificado y empleado para la elaboración de películas es importante debido a que las propiedades mecánicas, capacidad de absorción de agua, la permeabilidad al oxígeno dependen en cierta medida de la relación del contenido amilosa-amilopectina, debido al reacomodo de las cadenas de almidón (Fu *et al.*, 2018).

7.2 Caracterización del almidón de maíz doblemente modificado

7.2.1 Efecto del grado de sustitución y eficiencia de reacción del almidón de maíz previamente hidrolizado

El almidón de maíz doblemente modificado (AHS) presentó un GS de 0.0208 ± 0.004 y una ER de 75.9%. Investigaciones previas han demostrado que, al someter al gránulo de almidón a pretratamientos, tales como tratamiento hidrotérmicos en medio alcalino y congelación/descongelación, se genera mayor disponibilidad de grupos $-OH$, ocasionando aumentos en los valores de GS y ER (Wang *et al.*, 2017).

Chen *et al.* (2014) reportó que el GS y ER en almidón de maíz esterificado con OSA (3%) fue de 0.0164 y 72.20% respectivamente; mientras que cuando recibe un pretratamiento hidrotérmico a diferentes temperaturas el GS y ER aumenta en proporción que tiene un aumento en la temperatura, obteniendo un GS de 0.0179 y ER de 77.37% a 62°C. Mientras que Wang *et al.* (2017), reportó

un GS en almidón de maíz esterificado con OSA (3%) de 0.0172 y una ER de 73.9%, pero cuando el almidón recibe pretratamientos dichos valores aumentan teniendo un GS máximo 0.0185 y una ER de 79.7% cuando el almidón tuvo un tratamiento hidrotérmico en medio alcalino, seguido de una secado en congelación.

7.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En la Figura 5, se muestran las imágenes de MEB de los almidones: AN, AH y AHS. El AN se observó una superficie lisa, mientras que en el AH, se observaron poros sobre la superficie del gránulo, debido al proceso de hidrólisis ácida, mostrando el posible efecto de despolimerización del gránulo, iniciando principalmente sobre la superficie, sin embargo, debido a las condiciones de hidrólisis ácida, se mantuvo íntegro el gránulo de almidón, ya que Wang *et al.* (2015) reportó que el bajo grado de hidrólisis no altera significativamente la morfología granular del almidón, pues permanecen intactos, aunque la superficie exterior se vuelve áspera y pueden presentar la formación de poros o canales, como se observó en este caso.

En el AHS, también, se observaron daños superficiales (poros) sin la presencia de una capa superficial adicional en los gránulos, lo que permite suponer que los grupos OSA se esterificaron en el interior del gránulo, pues Bello Flores (2014) reportó que la modificación química con OSA después de someter a una hidrólisis enzimática, promueve la formación de poros y permite la difusión del reactivo hacia la parte interna de los gránulos; por lo que se podría asumir que pretratamientos como la hidrólisis favorecen la esterificación en la parte interna del gránulo. Además, factores como las condiciones de hidrólisis, organización interna del gránulo de almidón, contenido de amilosa, el porcentaje de succinato y el método empleado para succinatar, garantizan una eficiente reacción de esterificación para evitar aglomeraciones o acumulaciones de OSA sobre la superficie del gránulo (Wang *et al.*, 2011; Bai y Shi, 2013; Bello-Flores *et al.*, 2014).

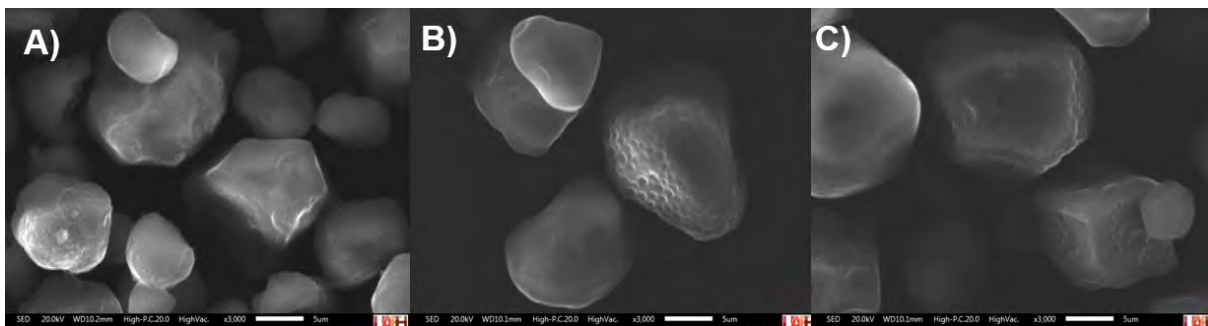


Figura 5. Micrografías de almidón de maíz A) nativo (AN), B) hidrolizado (AH) e C) hidrolizado succinatado (AHS) a 3000X.

En este trabajo, el proceso de hidrólisis ácida, como pretratamiento, mantuvo la morfología granular del almidón (sin interrupción granular), como se observó en la Figura 5B, generando una mayor disponibilidad de grupos $-OH$. La esterificación de los grupos OSA en los componentes del gránulo de almidón sin hidrolizar, preferentemente ocurren en las posiciones 2, 3 y 6 de los carbonos de la unidad de glucosa, de las regiones amorfas (específicamente en las ramificaciones del gránulo), aunado a esto, la compactación del gránulo influye para obtener incrementos o decrementos del GS y ER, ya que, los grupos OSA llegan a quedar sobre la superficie del gránulo (Bai *et al.*, 2014; Bello-Flores *et al.*, 2014).

7.2.3 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

Los espectros FT-IR obtenidos para AN, AH y AHS, se muestran en la Figura 6. El espectro del almidón AN presenta los picos correspondientes a la huella dactilar entre 800 y 1200 cm^{-1} , atribuidas al estiramiento del enlace C-O, mientras que el pico alrededor de 1015 cm^{-1} corresponde a los enlaces C-O, que se encuentran como C-O-C en el polisacárido, los picos ubicados cerca de 1081 y 1160 cm^{-1} , son característicos del anillo de anhidroglucosa (Simsek *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2018).

Por otra parte, las diferencias entre los espectros de AN y de AH, radican principalmente en la intensidad de los picos, pues se observaron picos que van de 877 a 1183 cm^{-1} , que corresponden a la región de huella dactilar del almidón (Simsek *et al.*, 2015). De igual forma, se observaron dos picos con menor

intensidad a 1402 y 1602 cm^{-1} , que corresponden a flexiones y estiramientos de los enlaces C-H (Mano *et al.*, 2003). Así como en la región previa a los 4000 cm^{-1} , donde se encontraron dos picos, uno a 2857 y el otro a 2925 cm^{-1} , que corresponden a vibraciones de tensión entre C-H (Wade, 2011), lo cual nos permite asumir que el proceso de hidrólisis alteró la estructura de los polímeros presentes en el almidón; aunque el daño ocasionado por la hidrólisis ácida no fue severo, ya que se mantuvo el mismo patrón que el AN, encontrando resultados similares a los reportados por Fonseca Florido *et al.* (2018).

Mientras que el espectro correspondiente al almidón AHS, muestra un pico alrededor de 1570 cm^{-1} , que de acuerdo a la literatura, corresponde a la vibración de estiramiento asimétrico del grupo carboxilato (RCOO^-), así mismo, muestra otro pico, menos intenso, a los 1750 cm^{-1} , que se atribuye a la vibración de estiramiento de $\text{C}=\text{O}$, sugiriendo la formación de grupos éster carbonilo, estos resultados indican que los grupos hidroxilo presentes en el almidón, se sustituyeron por grupos éster carbonilo y carboxilo de OSA (Simsek *et al.*, 2015).

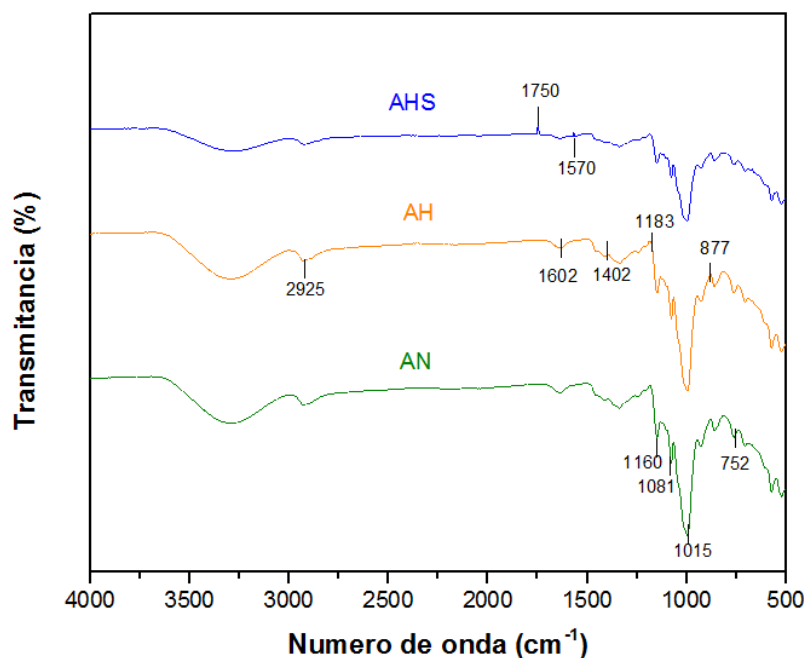


Figura 6. Espectros FT-IR de almidón de maíz (AN), almidón de maíz hidrolizado (AH) y almidón de maíz hidrolizado succinatado (AHS).

7.2.4 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 7, se muestran los patrones de difracción de rayos X del AN, AH, y AHS. Los tres almidones (nativo y modificados), exhibieron el comportamiento típico de difracción de rayos X Tipo A, manteniendo la cristalinidad, lo cual puede ser corroborado con la intensidad de los picos obtenidos. Para el caso del almidón hidrolizado, dependiendo de las condiciones empleadas para la hidrólisis ácida, la intensidad de los picos pueden disminuir e incluso desaparecer debido a la pérdida de cristalinidad (Bidsuki *et al.*, 2017), en este trabajo se mantuvo el patrón de difracción, ya que hubo un bajo grado de hidrólisis. Mientras que para el almidón succinatado, el patrón de cristalinidad permaneció sin cambio y de acuerdo con Bello-Flores (2014), esto podría deberse a que los grupos OSA reaccionaron preferentemente en las regiones amorfas.

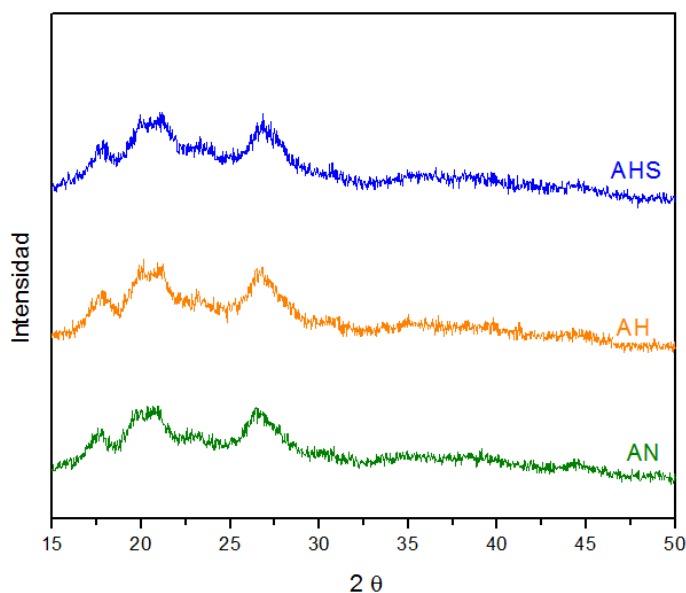


Figura 7. Patrones de difracción de rayos X de almidón de maíz (AN), almidón de maíz hidrolizado (AH) y almidón de maíz hidrolizado succinatado (AHS).

7.3 Caracterización fisicoquímica de las películas elaboradas a partir del almidón de maíz doblemente modificado

7.3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En las Figuras 8 y 9 (a-d), se muestran las micrografías de las películas elaboradas por ambos métodos, tomadas a 550, 1000, 2000 y 2500X. Se observó

una superficie lisa (sin fracturas) y poco rugosa para ambas películas, siendo más evidente esta última característica en la película elaborada con el método convencional. Cabe destacar que en ambas películas se observaron fragmentos de almidón sin incorporarse en las películas; sin embargo, en la elaborada por el método convencional, se observó que la proporción y el tamaño de este era mayor (círculos rojos) en comparación con el que se encontraba presente en la película elaborada por el método ultraturrax, lo cual fue atribuido a las características del proceso de homogeneización empleado durante la elaboración de la película.

Según Kim *et al.* (2018) y Chen *et al.* (2017), existen factores que influyen en la obtención de películas uniformes, tales como: tratamiento térmico aplicado, altas presiones, tipo de almidón, concentración de glicerol, entre otros. De acuerdo a Leites *et al.* (2017), la rugosidad en las películas se debe principalmente a la fuente botánica y a un alto contenido de almidón, además se ha demostrado correlación con la permeabilidad al vapor de agua, dependiendo del tipo de almidón. La superficie lisa y poco rugosa es similar a lo obtenido por Colivet y Carvalho (2017), en películas de almidón de tapioca, con una doble modificación y empleando un polialcohol como plastificante; lo que podría sugerir que al modificar doblemente al almidón se obtienen películas más uniformes.

Adicionalmente, de acuerdo a Shahbazi *et al.* (2018), el tamaño de los gránulos disminuyen con la agitación, por lo que, con el ultraturrax, se obtiene una homogeneización más exhaustiva, aplicada con un mayor esfuerzo de corte.

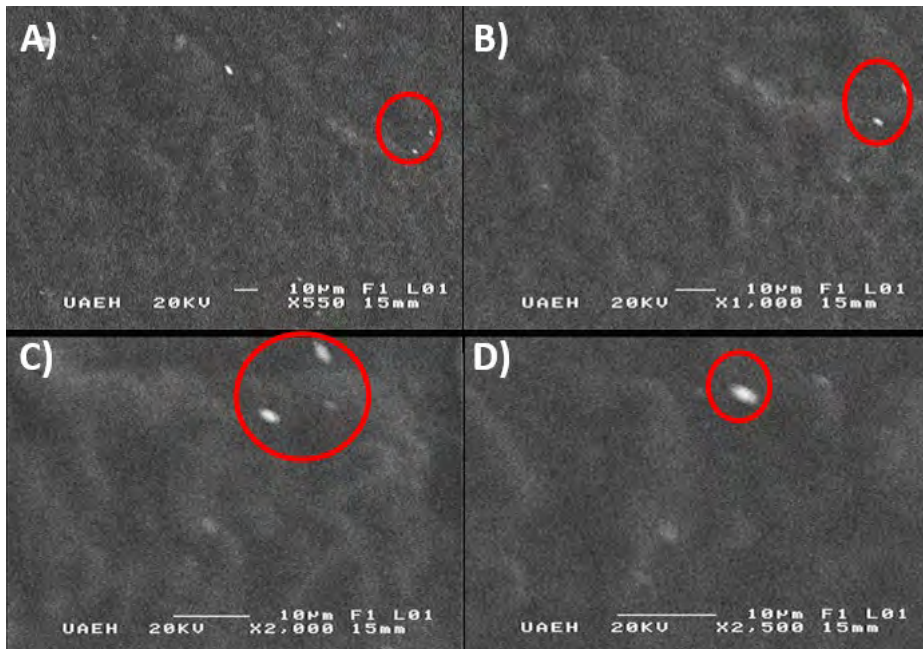


Figura. 8 Micrografías de la película elaborada por el método ultraturrax a diferentes amplitudes a)550, b)1000, c)2000 y d)2500X.

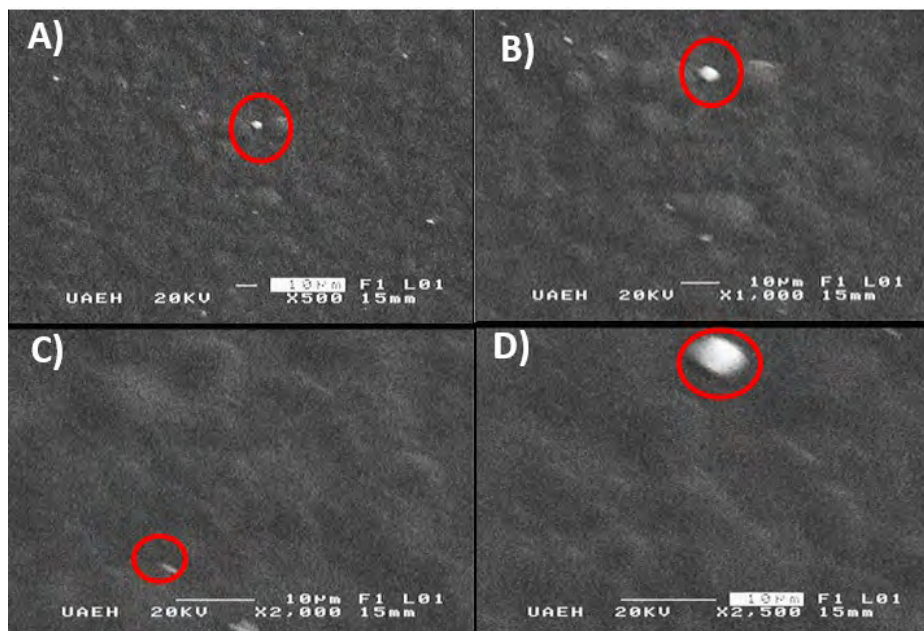


Figura. 9 Micrografías de la película elaborada por el método convencional a diferentes amplitudes a)500, b)1000, c)2000 y d)2500X.

7.3.2 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)

Los espectros de las películas, presentaron comportamientos diferentes por efecto del proceso de homogenización al que fueron sometidos (Figura 10), manifestándose principalmente en la intensidad de los picos de ambos espectros, como se observa en las señales comprendidas entre 752 a 994 cm^{-1} , cuyos procesos vibracionales corresponden a estiramientos de los enlaces C-O (Xu *et al.*, 2005). Dicho proceso afectó el establecimiento de las interacciones moleculares entre ambas películas.

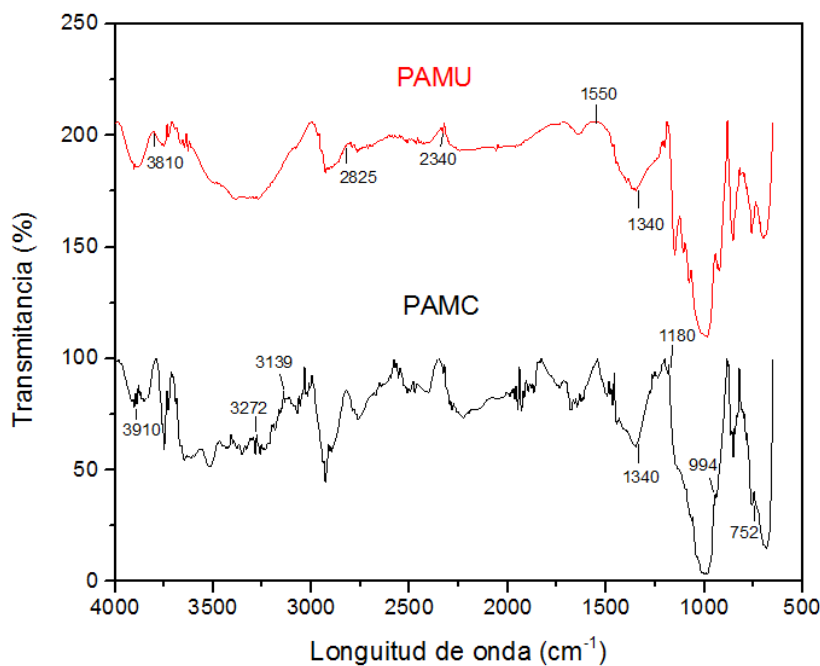


Figura 10. Espectros FT-IR de película elaborada por el método convencional (PAMC) y película elaborada por el método ultraturax (PAMU).

En el espectro FT-IR de la película PAMU, se observó que algunos picos comprendidos en la región entre 1180 y 3139 cm^{-1} , desaparecieron, mientras que otros (1550 cm^{-1} , 2340 cm^{-1} y 2825 cm^{-1}), disminuyeron su intensidad en comparación con el espectro de la película PAMC. Para las bandas de 3500-2800 cm^{-1} , corresponden estiramientos de los enlaces C-H y O-H, mientras que en la región de 1500-1200 cm^{-1} , son vibraciones de grupos funcionales con átomos de

hidrógeno, aunque frecuencias cercanas a 1340 cm^{-1} , implican deformaciones de enlaces C-OH (Pavlovic y Brandao, 2003).

Así mismo, se observó un incremento en el pico de 3810 cm^{-1} , sin embargo, hubo desaparición/disminución en aquellos picos que van de 3272 a 3910 cm^{-1} , que corresponden a vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H (Mano *et al.*, 2003), los cuales podrían estar relacionados con el desarrollo de una fuerte interacción que origina una red estrecha de nuevos enlaces entre los polímeros (Moreno *et al.*, 2017) que corresponderían a la formación de las películas. Estos resultados sugieren que las interacciones entre los componentes de las películas son diferentes, sin embargo, se puede observar que todos los espectros mantienen en general un comportamiento similar al patrón del almidón nativo.

7.3.3 Difracción de rayos-X (DRX)

En la Figura 11, se muestran los patrones de difracción de rayos X de ambas películas, en ambos patrones solo se presenta un pico (23.5°). Ya que una película, es un material amorfo; sin embargo, la intensidad del pico en la película elaborada por el método convencional, fue mayor que en la película elaborada por el método de ultraturax, lo que puede estar relacionado directamente con la compactación que alcanzaron los polímeros del almidón durante el proceso de obtención de las películas correspondientes, debido al proceso de homogeneización empleado en la dispersión de los gránulos de almidón, durante la elaboración de la película.

De acuerdo con Basiak *et al.* (2017), la diferencia estructural de las moléculas de amilosa y de amilopectina, induce a diferentes comportamientos, con respecto a la cristalinidad. Así mismo, al utilizar un almidón succinatado, favoreció que no hubiera cristalinidad en las películas, ya que en investigaciones previas han demostrado, que los grupos OSA disminuyen la capacidad de formar geles en el almidón, debido al impedimento estérico que impide la compactación de las cadenas de almidón, durante el proceso de formación de la película (Altuna *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2015).

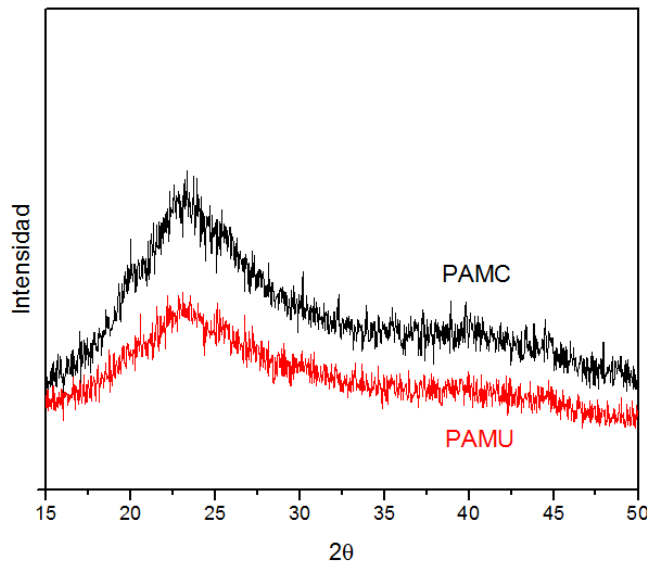


Figura 11. Patrones de difracción de rayos X de película elaborada por el método convencional (PAMC) y película elaborada por el método ultraturax (PAMU).

Wang *et al.* (2015), reportaron que la modificación del almidón de maíz con grupos OSA, en conjunción con la aplicación de elevadas velocidades de agitación empleadas para dispersar los gránulos, provocan una disminución de la cristalinidad del almidón retrogradado, lo que puede ayudar a explicar, el comportamiento del patrón de difracción de rayos X en ambas películas. De igual manera, el hecho de que los patrones de difracción de rayos X de las películas no mostraran picos, puede ser explicado en base a la cantidad de plastificante usado durante su elaboración, ya que modifica la organización de los componentes del almidón por las interacciones moleculares y el reordenamiento de los componentes del gránulo de almidón (Fu *et al.*, 2018; Xu *et al.*, 2005).

7.3.4 Color

Los resultados de color de las películas se muestran en la Tabla 2; se observó que la película elaborada con el método convencional presentó mayor luminosidad, en comparación con la obtenida con el método ultraturax, mientras que la opacidad fue menor en la película elaborada por ultraturax. El valor de ΔE , de la película convencional fue menor, debido a que el color tiende a blanco, similar a la muestra de almidón, sin embargo, en la elaboración de la película por el método ultraturax, se observó un vire de color a los 65 °C, hacia una tendencia

de color gris (Figura 12), lo cual puede estar relacionado a la interacción de los polímeros con los grupos OSA, efecto causado por el aumento de la temperatura y de los esfuerzos de corte aplicados durante la homogenización de la dispersión, ocasionando un reordenamiento molecular.

La transmisión de luz de ambas películas fue >87%, lo que indica que sus componentes son compatibles y presentan mayor transmisión de luz que películas sintéticas, como poliéster y cloruro de polivinilideno. (Yan *et al.*, 2012).

Los valores obtenidos (L^* , a^* , b^* y C^*), para ambas películas, en general fueron similares a los reportados en un estudio con películas de maíz por Ren *et al.* (2017), sin embargo, las diferencias encontradas entre estos resultados, son atribuidas a las metodologías utilizadas, así como a las modificaciones previas realizadas en el almidón de maíz.

Mientras que la diferencia observada en las películas obtenidas por ambos métodos, se puede explicar debido a la metodología utilizada en la elaboración de las mismas. Uno de los parámetros que puede afectar su color, es la integridad de los gránulos de almidón (Basiak *et al.*, 2017), sin embargo, en este trabajo, el método con ultraturrax permitió una mayor disrupción de los gránulos, como se observó en las micrografías de MEB (Figura 8), en comparación con el método convencional, por lo tanto, la homogenización generó una mejor distribución de los polímeros del almidón cuando fue sometido al proceso de gelatinización.

De acuerdo con Li *et al.* (2015), la opacidad de las películas preparadas con almidones succinatados es menor que la de películas preparadas con almidón nativo, lo cual fue corroborado con los resultados de Ren *et al.* (2017), quienes demostraron que las películas tienen alrededor de una unidad menor en el valor obtenido. Li *et al.* (2015) y Basiak *et al.* (2017), mencionan que el parámetro de opacidad se encuentra influenciado por el espesor de la película, por el grado de sustitución de los grupos OSA, por la fuente botánica de obtención del almidón y por su relación de amilosa/amilopectina. La diferencia de opacidad en este estudio, fue debido a la diferencia del espesor en las películas, además

por el método de homogenización de cada película. Según Li *et al.* (2015), tipo de reordenamiento molecular alcanzado durante la preparación de las películas puede provocar una determinada transparencia, debido a que puede reducir o incrementar la cantidad de luz que absorben y en consecuencia, aumenta la transparencia de la película, en este estudio, las películas obtenidas con el método ultraturax, presentaron mayor opacidad, siendo un comportamiento contrario a lo reportado, debido a la orientación proporcionada por el flujo de aire y la temperatura, así como el tiempo de secado.

De acuerdo a los resultados obtenidos de color, el uso de estas películas como recubrimientos en productos alimenticios sería útil, ya que el brillo y la opacidad no se ven afectados, e incluso tienen mayor transmisión de luz que películas sintéticas, lo cual concuerda con lo reportado por Quintero *et al.* (2010), quienes mencionan que las propiedades ópticas de las películas son importantes para aplicaciones alimentarias.

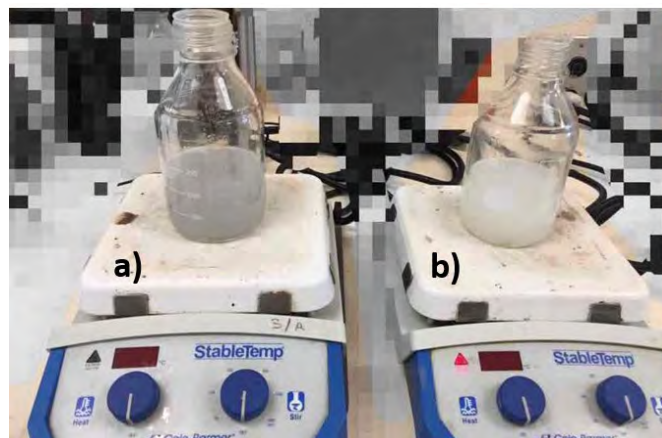


Figura 12. Color de la dispersión durante la elaboración de las películas mediante: a) ultraturax y b) convencional.

Tabla 2: Parámetros de color y espesor de las películas elaboradas por ambos métodos.

Película	Color						Espesor (mm)
	L	a*	b*	ΔE	C*	O (Abs _{600mm-1})	
Convencional	90.98 ^b ± 0.08	0.20 ^b ± 0.01	4.01 ^a ± 0.04	11.19 ^b ± 0.09	4.01 ^a ± 0.03	1.10 ^b ± 0.08	0.10 ^a ± 0.01
Ultraturrax	87.87 ^a ± 0.93	0.33 ^a ± 0.06	3.84 ^a ± 0.15	14.02 ^a ± 0.89	3.86 ^a ± 0.12	1.40 ^a ± 0.04	0.18 ^b ± 0.10

Media ± desviación estándar. Letras diferentes en la misma columna, indican diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0.05$).

7.3.5 Contenido de humedad

El contenido de humedad de la película elaborada con el método ultraturrax (Tabla 3) fue mayor, en comparación con la de la película obtenida con el método convencional. Esto puede atribuirse principalmente al espesor de la película, ya que de acuerdo a Li *et al.* (2015), entre mayor espesor de la película, ésta presenta mayor contenido de humedad, debido al atrapamiento del agua dentro de la matriz polimérica.

El contenido de humedad de películas elaboradas con almidón de maíz y de tapioca formuladas con el mismo porcentaje de glicerol que el empleado en este estudio, fue mayor (21 y 27%, respectivamente) que el de las películas obtenidas en este estudio, con el almidón doblemente modificado (Leites *et al.*, 2017), lo cual puede ser debido a que los almidones de cereales tienen baja capacidad de retención de agua, debido a los complejos lípido-proteína presentes en ellos (Rożnowski *et al.*, 2014). Mientras que Colivet y Carvalho (2017), reportaron un contenido de humedad similar (10%) en películas elaboradas con almidón de tapioca doblemente modificado. En este trabajo, la diferencia entre ambas películas, corresponde con el método de dispersión, ya que, el ultraturrax, proporciona un mayor esfuerzo de cizalla a los gránulos, lo cual permite una mayor disrupción de los mismos durante el calentamiento, generando una matriz compacta, que no permita la pérdida de agua, quedando atrapada en la red tridimensional de la matriz polimérica, lo cual influye en que las películas elaboradas por este método tengan mayor contenido de humedad. Mientras que, el valor obtenido para la película elaborada por el método convencional, se encuentra cercano al valor obtenido por Moreno *et al.* (2017). en películas de almidón de maíz doblemente modificado (12%). Además, el grado de sustitución de los grupos OSA, afecta este parámetro, atribuyendo este comportamiento a la diferencia en los valores entre películas de almidón de maíz nativo (Li *et al.*, 2015). Romero-Bastida *et al.* (2016), observaron que el proceso de elaboración de las películas, influye en el contenido de humedad, debido a las interacciones de los componentes que las constituyen.

7.3.6 Solubilidad

La película elaborada por ultraturrax, presentó una mayor solubilidad que la película elaborada por el convencional, sin embargo, no se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre ambas metodologías, ya que se comportan de la misma manera (Tabla 3). Ambas películas presentan elevada solubilidad, a pesar del carácter hidrofóbico de los grupos OSA. De acuerdo con lo descrito por Basiak *et al.* (2017), al modificar el almidón, los grupos de sustitución afectan el índice de solubilidad.

Las películas se disuelven, debido a que los enlaces de hidrógeno entre las cadenas poliméricas, se disocian por competencia con las moléculas de agua y del plastificante (Kim *et al.*, 2015). Además, la hidrólisis ácida previa, también aumenta la solubilidad de los componentes del almidón, ya que rompe principalmente los enlaces glucosídicos, formando moléculas más pequeñas, que generalmente son más solubles en agua (Majzoobi *et al.*, 2016).

Las películas obtenidas en el presente trabajo tuvieron mayor porcentaje de solubilidad en comparación con películas obtenidas con almidones de maíz normal y ricos en amilosa >40% (Kim *et al.*, 2015; Basiak *et al.*, 2017; Ren *et al.*, 2017), debido a la disrupción de la mayoría de los gránulos de almidón, originando la pérdida total de la cristalinidad, lo cual se relaciona con los difractogramas de rayos X (Figura 11). Adicionalmente, el glicerol, empleado como agente plastificante, pudo favorecer la solubilidad de las películas, ya que se ha reportado que interactúa fuertemente con el agua y se incorpora fácilmente entre los polímeros del almidón mediante el establecimiento de enlaces de hidrógeno (Isotton *et al.*, 2015). De acuerdo con Bidsuki *et al.* (2017), los almidones modificados muestran un mayor poder de hinchamiento y de solubilidad, en comparación con los almidones nativos, e incluso la doble modificación, provoca un efecto significativo, debido a la interacción entre los polímeros y los grupos éster.

Debido a la solubilidad que presentaron las películas en este estudio, también se podría decir que tendrían aplicación para recubrimientos alimenticios, como lo han reportado trabajos previos (Basiak *et al.*, 2017).

Tabla 3. Valores de humedad y solubilidad de las películas elaboradas por ambos métodos.

Película	Humedad (%)	Solubilidad (%)
Convencional	9.29 ^a ± 0.03	91.03 ^a ± 1.07
Ultraturrax	10.94 ^b ± 0.21	91.57 ^a ± 1.81

Media ± desviación estándar. Letras diferentes en la misma columna, indican diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0.05$).

7.3.7 Permeabilidad al vapor de agua (PVA)

En la Tabla 4, se presentan los resultados de la permeabilidad al vapor de agua de las películas elaboradas por ambos métodos. La película elaborada por el método convencional, presentó un valor de 2.57×10^{-10} g/s m Pa, mientras que la elaborada por el ultraturrax, obtuvo un valor de 2.64×10^{-10} g/s m Pa, sin presentarse diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) entre ambos métodos. Los valores obtenidos en ambas películas fueron menores que los reportados para películas elaboradas con almidón de maíz sin modificar (Leites *et al.*, 2017). Colivet y Carvalho (2017), también reportaron que las películas elaboradas con almidón de tapioca, doblemente modificado (acetilación-reticulación), presentaron valores de permeabilidad al vapor de agua menores, en comparación con los valores obtenidos en películas de almidón no modificado.

Tabla 4. Valores de permeabilidad al vapor de agua en las películas elaboradas por ambos métodos.

Película	PVA (g/s*m*Pa)
Convencional	2.57×10^{-10} ^a ± 2.01
Ultraturrax	2.64×10^{-10} ^a ± 5.34

Media ± desviación estándar. Letras diferentes en la misma columna, indican diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0.05$).

En este estudio, los resultados obtenidos fueron atribuidos a la presencia de los grupos OSA, ya que reducen la disponibilidad de los grupos hidroxilo, impidiendo la difusión del agua al interior de la matriz polimérica. Se ha demostrado, que utilizar almidones modificados con grupos éster de OSA, en la elaboración de películas, permite una reducción en la permeabilidad al vapor de agua, mejorando la hidrofobicidad del almidón y la plastificación de los grupos OSA, empleando glicerol (Li *et al.*, 2015; Shah *et al.*, 2016).

Los valores de PVA obtenidos en las películas, fueron atribuidos a la interacción alcanzada entre los componentes poliméricos del gránulo de almidón durante la homogeneización en menor grado y la alcanzada durante el proceso de secado (flujo de aire, temperatura y tiempo). En este trabajo, el almidón de maíz presentó un contenido de amilosa del 27%, el cual es un factor de importancia para alcanzar este tipo de orientación y reacomodo macromolecular (compacto) en la red tridimensional de las películas. Diversas investigaciones han demostrado que la homogeneización es un factor importante para la dispersión de los componentes poliméricos del gránulo de almidón, para originar una matriz polimérica densa y compacta. En un estudio realizado por Shahbazi *et al.* (2018) evaluaron dispersiones de almidón de maíz modificadas a través de un homogeneizador con cizallamiento a diferentes velocidades, demostrando un efecto significativo en la disminución de los valores de PVA, debido a los esfuerzos de cizalla aplicados durante la homogeneización, permitiendo una distribución y un reordenamiento apropiado de los polímeros para originar una red tridimensional compacta y densa, lo que impide la difusión de moléculas de agua al interior de la película.

Diversos factores como la humedad relativa, el espesor de la película, el contenido de glicerol, la fracción cristalina, la movilidad molecular de los polímeros, la fuente botánica del almidón y la relación amilosa/amilopectina, influyen significativamente sobre la permeabilidad al vapor de agua de las películas (Basiak *et al.*, 2017; Bidsuki *et al.*, 2017; Kim *et al.*, 2018; Xu *et al.*, 2005).

De acuerdo con las posibles aplicaciones en alimentos de las películas en estudio, destacando este análisis, la baja tasa de PVA permitiría su aplicación, sin embargo, su efectividad tendría que evaluarse dentro de dicha matriz, ya que las interacciones con los componentes entre ambos compuestos, podría afectar su funcionalidad (Quintero *et al.*, 2010).

7.3.8 Absorción de agua

En la Figura 13, se muestra el perfil de absorción de agua en función del tiempo para ambas películas. La película elaborada con el método convencional, tuvo una mayor absorción de agua en comparación con la del método por ultraturrax, la máxima absorción de agua se observó a los 20 min, mientras que la película elaborada por el método ultraturrax presentó una máxima absorción de agua a los 40 min. Ambos tratamientos mostraron una disminución después de su máxima absorción de agua. Este comportamiento se debe al proceso de homogeneización aplicado por ultraturrax, ya que permitió que los gránulos de almidón gelatinizados fueran mezclados y dispersados uniformemente, alcanzando un nivel mayor de interacción para formar una matriz polimérica compacta, restringiendo la absorción de agua. De acuerdo a lo reportado por Colivet y Carvalho (2017), la absorción de agua está relacionada con el grado de incorporación de los constituyentes de la película, por lo que la película elaborada por el método del ultraturrax, tiene un comportamiento diferente a la película elaborada por el método convencional.

Adicionalmente, la capacidad de absorción de agua de las películas, se relaciona con la reducción de la polaridad de los polímeros por la presencia de los grupos OSA, cuya inclusión disminuyó el número de grupos -OH y por la reticulación de los polímeros que restringen la absorción de agua, promoviendo un impedimento estérico, así mismo, se ha demostrado que las modificaciones químicas en los almidones afectan en la capacidad de absorber agua (Moreno *et al.*, 2017; Rożnowski *et al.*, 2014), por lo que se podría suponer que el reordenamiento molecular que sucede durante la homogeneización por el ultraturrax, afecte en los enlaces mencionados anteriormente y como

consecuencia, la incorporación de los componentes de la matriz polimérica sea más lenta y beneficiada para la obtención de propiedades fisicoquímicas deseables.

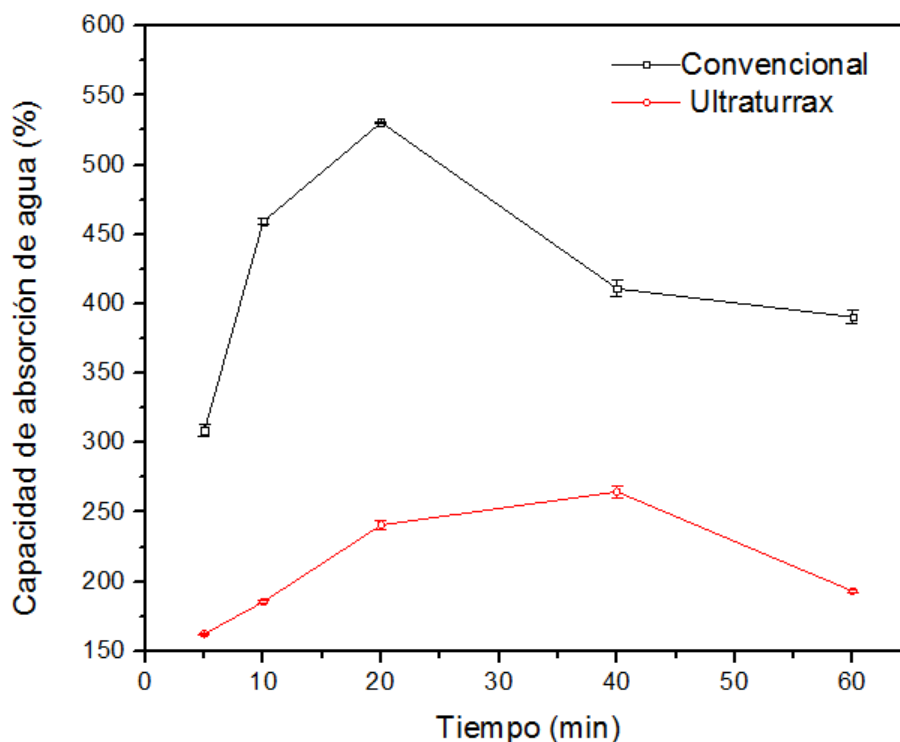


Figura 13. Capacidad de absorción de agua de las películas elaboradas por ambos métodos. Los valores se presentan como media \pm desviación estándar.

7.3.9 Higroscopicidad

La capacidad de absorción de humedad de ambas películas se muestra en la Figura 14, donde se observó que las elaboradas por el método convencional, presentaron una menor higroscopicidad que las elaboradas por ultraturrax, a excepción de la humedad relativa del 11%. En general, la absorción de humedad aumentó, linealmente, de acuerdo con el incremento de la humedad relativa a la que fueron sometidas, además, no se hallaron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) entre las películas.

Las películas mostraron cambios en la morfología, después del almacenamiento, a las diferentes húmedas relativas, en un ambiente seco, hubo pérdida de humedad y por consiguiente presentaron mayor firmeza, mientras que, en condiciones húmedas, absorbieron humedad y se reblandecieron (pegajosas). Resultados similares fueron reportados por Romero-Bastida *et al.* (2016), quienes analizaron el comportamiento de compositos de almidón y montmorillonita, observando un aumento en el contenido de humedad conforme aumentó la humedad relativa, a temperatura constante, relacionando este comportamiento a una mayor movilidad molecular de los polímeros en presencia del plastificante, la hidrofiliidad de éste, la presencia de sitios activos donde se permite la sorción.

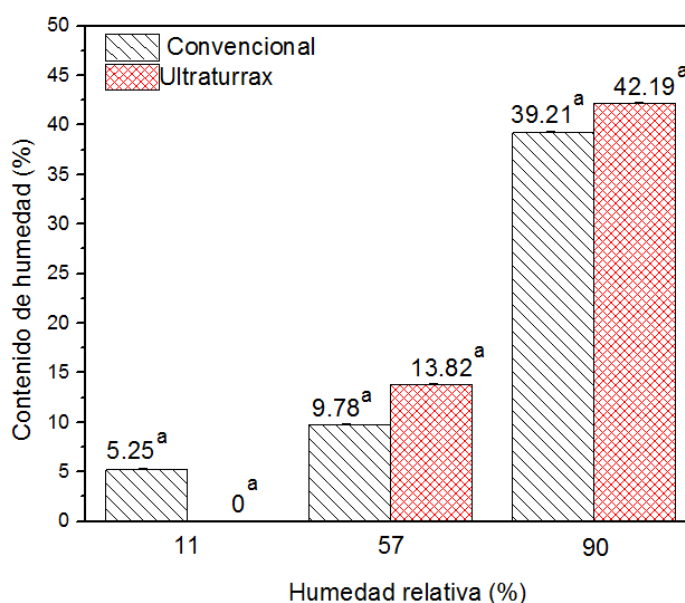


Figura 14. Contenido de humedad en equilibrio de las películas elaboradas por ambos métodos a diferentes humedades relativas. Los valores se presentan como media \pm desviación estándar. Letras diferentes indican diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0.05$).

Romero-Bastida *et al.* (2016), mencionó que el proceso de elaboración de la película, afecta las propiedades de sorción por las interacciones que se establecen entre los polímeros. De acuerdo a los resultados obtenidos de solubilidad y PVA se observó que las películas elaboradas por el método ultraturrax tienen más afinidad por el agua y es por ello que al someterlas a

humedades relativas mayores, tienen mayor absorción de agua. Kim *et al.* (2015), reportaron que al someter películas de almidón de tapioca con gomas incorporadas, a humedades relativas elevadas, absorben más humedad, encontrando relaciones entre los cambios estructurales y la susceptibilidad.

Mientras que el comportamiento de la película elaborada por el método de ultraturrax, observado al 11% de humedad, puede ser atribuido a que el reordenamiento molecular ocasionado por la homogeneización y el secado, generó mayor firmeza, obstaculizando la absorción de agua por la compactación de la película.

De acuerdo con las posibles aplicaciones de las películas en alimentos, estos resultados, sugieren que no será para aquellos que tengan altos valores de actividad acuosa, ya que la higroscopicidad que presentan es mayor, sugiriendo que sea para productos de mediana a baja actividad de agua.

7.4 Caracterización mecánica de las películas elaboradas a partir del almidón de maíz doblemente modificado

7.4.1 Determinación de tensión, porcentaje de elongación (%E) y módulo de Young

Los valores de las propiedades mecánicas de las películas (Tabla 5) revelaron que el método de dispersión empleado en la preparación de las películas y el espesor de las mismas afectan sus propiedades mecánicas, se observó que las películas elaboradas con el método convencional, presentaron mayores valores de tensión y del porcentaje de elongación, que las películas elaboradas con el almidón dispersado con el método del ultraturrax. Se sabe que la tensión y el %E son influenciados por diversos factores, pero el principal factor que influye en estas propiedades mecánicas, es la intensidad de las interacciones intermoleculares alcanzadas entre los componentes poliméricos del gránulo de almidón, durante la formación de la red tridimensional (película), provocando una resistencia a la tensión y un menor porcentaje de elongación. Diversos factores como la humedad, el espesor de la película y la concentración del plastificante,

pueden afectar dichas interacciones intermoleculares (Majzoobi *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2015).

Ren *et al.* (2017), reportó una tensión de 3 MPa en películas de almidón de maíz sin modificar y un %E de 58, comparando con los resultados obtenidos de tensión y porcentaje de elongación en el presente trabajo, mostró un valor mayor en cuanto a tensión, sin embargo, el %E fue menor; lo cual fue atribuido a que el almidón empleado fue previamente modificado, lo cual concuerda con los resultados reportados por Li *et al.* (2015), quienes observaron que la modificación con grupos OSA del almidón, mejora la capacidad de estiramiento de las películas. Además, en un estudio sobre películas de almidón de sorgo, reportaron que las películas elaboradas con almidón doblemente modificado (hidrólisis ácida (ácido láctico) y oxidación), presentaron valores de tensión mayores que las elaboradas con almidón sin modificar (Bidsuki *et al.*, 2017).

Según Yan *et al.* (2012), emplear temperaturas elevadas y una severa agitación, promueve la eficacia del glicerol, para mejorar las propiedades mecánicas en la película, debido al efecto del plastificante, ya que interfiere con las interacciones intermoleculares de forma directa y permite un aumento del volumen libre entre los polímeros de almidón. Por otra parte, el espesor de las películas, el cual se sabe que afecta directamente las propiedades mecánicas de las mismas, resultó ser estadísticamente igual para ambas (Tabla 2), sin embargo, las propiedades mecánicas de la película obtenida por el método convencional presentaron mayores valores de tensión y %E en comparación con los de la película elaborada por ultraturax (Tabla 5). De acuerdo al contenido de humedad (Tabla 3), se observa un efecto contrario a lo reportado en la literatura por Aguirre-Loredo *et al.* (2016); Li *et al.* (2015); Kim *et al.* (2015), ya que, se esperaría que la película elaborada por el método ultraturax tuviera mejores propiedades mecánicas, debido al efecto del plastificante de las moléculas de agua, sin embargo, se obtuvieron valores mayores (tensión, %E) en la película elaborada por el método convencional.

No obstante, se puede asumir que la velocidad de agitación en la preparación de las películas afecta en las propiedades mecánicas, ya que permite que en la película elaborada por el método de ultraturrax haya una mayor intensidad en las interacciones y permita la formación de un polímero con una integridad estructural compacta.

Tabla 5. Propiedades mecánicas de las películas elaboradas por ambos métodos.

Película	Tensión (MPa)	%E	Módulo de Young (MPa)
Convencional	2.74 ^a ± 1.03	119.95 ^a ± 6.37	51.86 ^a ± 0.01
Ultraturrax	1.94 ^b ± 1.11	50.73 ^b ± 2.61	58.06 ^a ± 0.03

%E: Porcentaje de elongación. Media ± desviación estándar. Letras diferentes en la misma columna, indican diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0.05$).

En cuanto al Módulo de Young, la película elaborada por el método convencional tiene un valor menor, en comparación con el de la película elaborada con el método ultraturrax. Ren *et al.* (2017) y Bidsuki *et al.* (2017), reportan que los materiales que tienen un valor menor, indica que es un material más flexible, lo cual concuerda con las propiedades mecánicas de las películas en este trabajo, ya que es un indicativo de la rigidez de las películas obtenidas. En comparación con las películas de almidón de maíz sin modificar, obtenidas empleando el método convencional y utilizando el mismo porcentaje de glicerol, se han obtenido diferencias, con valores de 48 MPa (Leites *et al.*, 2017), atribuyendo esta diferencia a la modificación del almidón, así como a la implementación de la homogenización con ultraturrax, presentando un valor de 58.06 ± 0.03 MPa, comparado con el método convencional, además influye este parámetro de manera indirecta en los valores de %E y tensión, ya que este parámetro nos permite conocer la elasticidad de las películas.

Sin embargo, de acuerdo a Leites *et al.* (2017), los valores de tensión y módulo de Young de las películas en estudio, son menores que los de las películas comerciales tales como policloruro de vinilo (17.1 MPa y 81 MPa

respectivamente) y polietileno de baja densidad (3.9 MPa y 71 MPa respectivamente).

7.4.2 Análisis termomecánico (TMA)

En la Figura 15 (A-D), se muestran los resultados obtenidos del análisis termomecánico de ambas películas, a diferentes humedades relativas: 0%, 11%, 57% y 90%, presentando el valor de la temperatura media obtenida. El comportamiento de ambas películas fue el mismo, al someterlas a humedades relativas más altas, el valor de Tg disminuyó (PAMU de 84.42°C a 22.74°C y PAMC de 58.60°C a 26.84°C) observando que el efecto fue más notorio en la película elaborada por el método ultraturax.

Debido a que el valor de Tg en los polisacáridos, depende del contenido de agua y cambian de acuerdo a la cantidad de moléculas de agua que interactúan con los grupos funcionales del polímero (Antoniou *et al.*, 2014). Los resultados obtenidos concuerdan con los obtenidos por Aguirre-Loredo *et al.* (2016), donde en películas de quitosano, la Tg disminuyó cuando las películas fueron acondicionadas a humedades relativas elevadas, sugiriendo un efecto plastificante de las moléculas de agua en la matriz estructural de la película, mencionando que la disminución de la Tg se origina en las regiones amorfas del polímero, debilitando el material y modificando sus propiedades. Sin embargo, a la humedad relativa de 90% ambas películas tuvieron una Tg cercana, la de ultraturax fue de 22.74 °C y la obtenida con el método convencional, fue de 26.84 °C, lo cual puede deberse a la alta absorción de agua, lo que ocasionó una mayor disminución de Tg (Cieśła *et al.*, 2014).

Las diferencias observadas en el comportamiento termomecánico entre ambas películas, se puede atribuir al proceso de homogeneización, esto de acuerdo a lo previamente reportado, ya que en un estudio donde se evaluaron películas de nanofibras de curaua y eucalipto, se menciona que la orientación de las fibras puede afectar la forma en que los polímeros interaccionan, provocando diferentes propiedades termomecánicas (Cunha-Claro *et al.*, 2018) y en este caso, debido al proceso de homogeneización, la red para formar la matriz

polimérica pudo tener un reacomodo diferente en ambas películas. Además, Shahbazi *et al.* (2018), reportó que en termogramas obtenidos por DSC de dispersiones de almidón de maíz, que la temperatura del punto medio (T_p) disminuyó, debido a un tratamiento con agitación. Estos reportes previos, permiten suponer que el proceso de homogenización empleando el ultraturrax, provoque un reordenamiento molecular y en consecuencia, ocasione que los valores de T_g sean distintos y su disminución sea más notoria al ser sometidos a las diferentes humedades relativas.

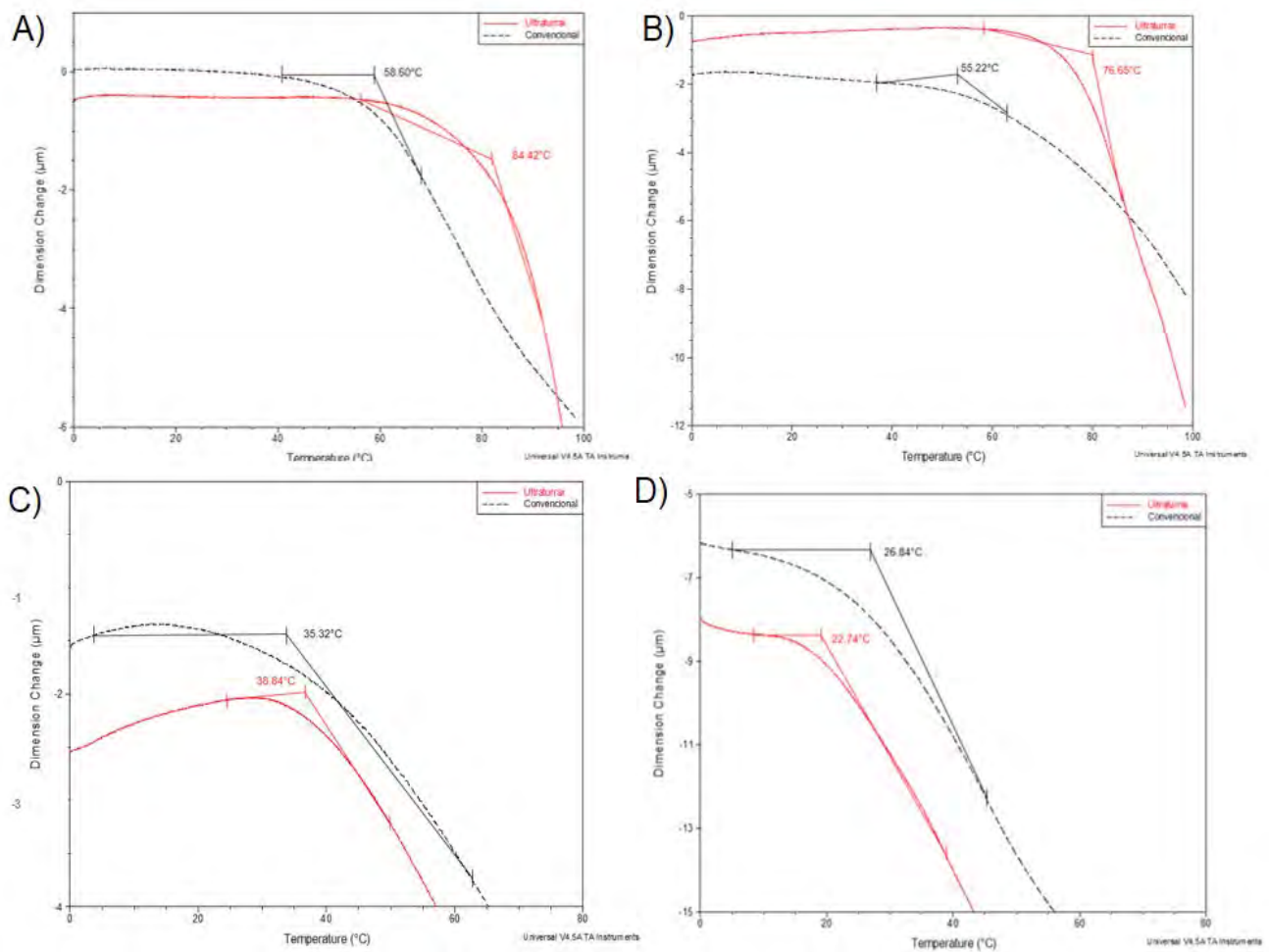


Figura 15. Curvas del análisis termomecánico de las películas elaboradas por ambos métodos a diferentes humedades relativas A) 0% B) 11% C) 57% y D) 90%

Así mismo, se observó, que a ciertas humedades relativas (0%, 11% y 57%), los valores de Tg de las películas elaboradas por el método ultraturrax, en comparación con los valores de las obtenidas con el método convencional, fueron mayores, lo cual concuerda con lo reportado por Liu *et al.* (2015), quienes mencionan que los valores más altos de Tg, podrían estar relacionados con la formación de enlaces puente de hidrógeno, iónicos o de fuerzas de Van der Waals, confirmando los resultados obtenidos en FT-IR. Mientras que en otro estudio se explica que los valores de Tg altos, se atribuyen a fuertes interacciones entre grupos hidroxilo con TPS, que pueden reducir la flexibilidad de las cadenas poliméricas en el compuesto (Ghanbari *et al.*, 2018). Mientras que en el presente estudio, los resultados pueden ser explicados por la formación de interacciones entre los grupos hidroxilo del OSA; pues a pesar de que para ambas películas se utilizó almidón con OSA, el reordenamiento molecular provocado por el ultraturrax permitió que los enlaces fueran más fuertes, confirmando con los resultados obtenidos en el análisis de textura (Tabla 5) y la contracción de las muestras al ser analizadas por este método.

Además, el valor de la temperatura de transición vítrea, se caracteriza por un aumento en la movilidad molecular de las cadenas de polímeros (Liu *et al.*, 2015), lo cual se relaciona directamente con la homogeneización más exhaustiva de las dispersiones con la homogeneización alcanzada con el ultraturrax, que pudo generar un reordenamiento molecular mayor, disminuyendo su movilidad, formando interacciones más intensas.

Kim *et al.* (2018), reportaron que las propiedades térmicas de películas de almidón, se ven afectadas por el método de preparación. Pues, en general se sabe que la transición vítrea es un fenómeno complejo, que depende de muchos factores, como el peso molecular, las interacciones intermoleculares, la flexibilidad de las cadenas, la presencia de ramificaciones y la densidad de entrecruzamiento (Ghanbari *et al.*, 2018). Se ha demostrado que películas y recubrimientos comestibles de polisacáridos, no presentan buenas propiedades de barrera frente a la humedad, sin embargo, la adición de materiales hidrofóbicos a la formulación,

permite mejorar su eficiencia frente a la humedad (Quintero *et al.*, 2010). En este estudio, se observó, que las modificaciones realizadas previamente al almidón, mejoraron las propiedades térmicas de las películas, lo que concuerda con un estudio realizado por Roznowski *et al.* (2014), en el que estudiaron, en almidón de maíz, la entalpía de transición inicial, que presentó un incremento significativo en comparación con la del almidón nativo. Estos resultados permiten establecer que las posibles aplicaciones de estas películas, tengan un espectro de acción más amplio en función de la humedad relativa, sugiriendo que podrían aplicarse a ciertos alimentos, de acuerdo al Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (1995), que menciona las humedades relativas deseadas y las temperaturas recomendadas para ciertos alimentos. Deduciendoe que a una humedad del 57%, se podrían utilizar para productos lácteos y a humedades del 90%, serían recomendadas para frutas o verduras frescas.

Mientras que, el cambio en la dimensión (longitud) de las muestras, al igual que el valor de Tg, cambia conforme las muestras se someten a las diferentes humedades relativas. Es claro que hay contracción de las muestras, la cual, conforme aumenta la humedad relativa, es mayor, así mismo este efecto es más notorio en las películas elaboradas por ultraturax. El TMA al ser un análisis térmico, es utilizado para medir el cambio en las dimensiones, las cuales se encuentran relacionadas con las propiedades mecánicas, en función de la temperatura (Saba y Jawaid, 2018), además, se ha demostrado que los productos elaborados con almidón mezclado con otros ingredientes, sometidos a una agitación intensa durante su obtención, provoca cambios en las propiedades térmicas, fisico-mecánicas, así como en las estructurales (Shahbazi *et al.*, 2018).

VIII. CONCLUSIONES

*El contenido de amilosa del almidón de maíz empleado para las modificaciones químicas realizadas fue del $27\pm 0.57\%$, siendo un valor similar a lo reportado en la literatura y clasificándolo como un almidón de maíz normal.

*El almidón de maíz doblemente modificado (AHS) presentó un GS de 0.0208 ± 0.004 y una ER de 75.9%, valores superiores a los reportados en la literatura, atribuyendo este incremento al pretratamiento de hidrólisis ácida.

* El proceso de hidrólisis ácida, como pretratamiento, mantuvo la morfología granular del almidón y la esterificación de los grupos OSA sucedió en el interior del gránulo. El espectro del AN presentó los picos correspondientes a la huella dactilar y la diferencia entre los espectros de AN y de AH, radicó principalmente en la intensidad de los picos, mientras que el espectro del AHS reveló los picos correspondientes a la esterificación, mientras que los patrones de difracción de rayos de los tres almidones, exhibieron el comportamiento típico de difracción de rayos X Tipo A.

*La homogeneización aplicada durante la dispersión de los gránulos de almidón, en la elaboración de películas a partir de almidón de maíz doblemente modificado, ocasionó cambios en las propiedades fisicoquímicas y mecánicas.

*En la película elaborada empleando la homogeneización con ultraturrax, se generó una película más compacta, pero con mayor afinidad al agua, que la elaborada con el método convencional.

* Las películas obtenidas, podrían tener una posible aplicación dentro de la industria alimentaria en productos secos, de acuerdo a lo que revelaron los estudios realizados, sin embargo, resultaría indispensable evaluar el comportamiento fisicoquímico dentro de la matriz alimentaria, la estabilidad microbiológica, pruebas sensoriales, entre otras, para obtener un innovador recubrimiento para un producto alimenticio.

IX. PERSPECTIVAS

De acuerdo al trabajo realizado, se sugiere continuar con esta investigación, con el objetivo de explicar las posibles interacciones que ocurren a nivel molecular por el efecto de homogeneización con el ultraturrax, mediante técnicas especializadas como difracción de rayos en tiempo real SAXS y WAXS, microscopía de absorción atómica entre otras, con la finalidad de dar una explicación razonable de las interacciones generadas por la homogenización mecánica.

Así mismo, sería útil, evaluar su posible aplicación en algún alimento, con la finalidad de estudiar el comportamiento fisicoquímico, la estabilidad microbiológica y realizar pruebas sensoriales.

Además, de estudiar el comportamiento de ambas películas a otras humedades relativas y evaluar la biodegradabilidad de estas.

X. BIBLIOGRAFÍA

- Agama-Acevedo, E. y Bello-Pérez, L. (2017). Starch as an emulsions stability: the case of octenyl succinic anhydride (OSA). *Current Opinion in Food Science*, 13, 78-83.
- Aguilar-Méndez, M. (2005). *Propiedades físicas y mecánicas de películas biodegradables y su empleo en el recubrimiento de frutos de aguacate*. Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada.
- Aguirre-Loredo, Y. R., Rodríguez-Hernández, A., Morales-Sánchez, E., Gómez-Aldapa, C. A. y Velázquez-De la Cruz, G. (2016). Effect of equilibrium moisture content on barrier, mechanical and thermal properties of chitosan films. *Food chemistry*, 196, 560-566.
- Altuna, L., Herrera, M. L. y Foresti, M. L. (2018). Synthesis and characterization of octenyl succinic anhydride modified starches for food applications. A review of recent literature. *Food Hydrocolloids*, 80, 97-110.
- Amaral-Zettler, L. (2019). Plastics: Colonization and Degradation. En *Encyclopedia of Microbiology*, (págs. 1-7). Den Burg, The Netherlands: Elsevier Inc.
- Antoniou, J., Liu, F., Majeed, H., Jamshaid-Qazi, H. y Zhong, F. (2014). Physicochemical and thermomechanical characterization of tara gum edible films: Effect of polyols as plasticizers. *Carbohydrate polymers*, 111, 359-365.
- A.O.A.C. Association of Official Analytical Chemists, Official Methods of Analysis, 18th ed. Gaithersburg, Maryland, 2005.
- Bai, Y., y Shi, Y. C. (2013). Reaction of octenylsuccinic anhydride with a mixture of granular starch and soluble maltodextrin. *Carbohydrate Polymers*, 98, 1599-1602.
- Barreiro-Méndez. J., y Sandoval-Briseño, A. (2006). *Operaciones de conservación de alimentos por bajas temperaturas*. Caracas, Venezuela: Equinoccio.

- Bashir, A., Jabeen, S., Gull, N., Islam, A., Sultan, M., Ghaffar, A., Khan, S.M., Iqbal, S.S. y Jamil, T. (2018). Co-concentration effect of silane with natural extract on biodegradable polymeric films for food packaging. *Biological Macromolecules*, 106, 351-359.
- Basiak, E., Lenart, A., y Debeaufort, F. (2017). Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 98, 348-356.
- Bello-Flores, C. A. (2014). *Almidón de plátano modificado con anhídrido octenil succínico (OSA) como candidato para estabilizar emulsiones*. Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, Centro de Desarrollo de Productos Bióticos, Yautepec de Zaragoza, Morelos.
- Bello-Flores, C. A., Nuñez-Santiago, M. C., San Martín-Gonzalez, M. F., BeMiller, J. N., y Bello-Pérez. L. A. (2014). Preparation and characterization of octenylsuccinylated plantain starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 70, 334-339.
- Beltrán-Rico, M. y Marcilla-Gomis, A. (2012). *Tecnología de polímeros: procesado y propiedades*. España: Universidad de Alicante.
- BeMiller, J. M., y Huber, K. C. (2010). Starch (7th ed.). In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, pp. 1-28. Daniel, R., Whistler, R. L., and Roeper, H., Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- BeMiller, J., y Whistler, R. (2009). Starch: chemistry and technology. 3ra ed. Elsevier, Oxford, UK.
- Bertolini, A. (2010). Starches: characterization, properties, and applications. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Bhosale, R., y Singhal R. (2006). Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivative of waxy corn and amaranth starches. *Carbohydrate Polymers*, 66, 521-527.

- Biduski, B., da Silva, F. T., da Silva, W. M., de Mello, El Halal, S. L., Pinto, V. Z., Dias, A. R. G., y da Rosa Zavareze, E. (2017). Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. *Food Chemistry*, 214, 53-60.
- Biliaderis, C. G. (1991). The structure and interactions of starch with food constituents. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, 69, 68-70.
- Castro-Rosas, J., Cruz-Gálvez, A., Gómez-Aldapa, C. A., Falfán-Cortés, R. N., Guzmán-Ortiz, F. A., y Rodríguez-Marín, M. L. (2016). Biopolymer films and the effects of added lipids, nanoparticles and antimicrobials on their mechanical and barrier properties: a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 51, 1967-1978.
- Cazón-Díaz, P., Velázquez-De la Cruz, G., Ramírez-De León, J. A., y Velázquez-Velázquez, M. (2017). Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food hydrocolloids*, 68, 136-148.
- Chen, X., Guo, L., Du, X., Chen, P., Ji, Y., Hao, H., y Xu, X. (2017). Investigation of glycerol concentration on corn starch morphologies and gelatinization behaviours during heat treatment. *Carbohydrate Polymers*, 176, 56-64.
- Chen, X., He, X., y Huang, Q. (2014). Effects of hydrothermal pretreatment on subsequent octenylsuccinic anhydride (OSA) modification of corn starch. *Carbohydrate Polymers*, 101, 493-498.
- Chen, Y.-F., Lovedeep, K., y Singh, J. (2018). Chemical modification of starch. En *Starch in food* (págs. 283-321). Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition
- Cieśla, K., Watzeels, N., y Rahierb, H. (2014). Effect of gamma irradiation on thermophysical properties of plasticized starch and starch surfactant films. *Radiation Physics and Chemistry*, 99, 18-22.
- Colivet, J., y Carvalho, R. (2017). Hydrophilicity and physicochemical properties of chemically modified cassava starch films. *Industrial Crops and Products*, 95, 599-607.

- Cunha-Claro, P. I., Corrêa, A. C., De Campos, A., Bolzan-Rodrigues, V., Ribeiro-Luchesi, B., Silva, L. E., Capparelli-Mattoso, L. H., y Marconcini, J. M. (2018). Curaua and eucalyptus nanofibers films by continuous casting: Mechanical and thermal properties. *Carbohydrate polymers*, *181*, 1093-1101.
- Davies, T., Miller, D., y Proctor, A. (1980). Inclusion complexes of free fatty acids with amylose. *Starch/Starke*, *32*, 149-154.
- Davis, J., MacNab, W., Haenisch, E., McClellan, A., y O'Connor, P. (1975). *Manual de laboratorio para química: experimentos y teorías*. Bogotá: REVERTÉ.
- Denda, T., Mizutani, R., Iijima, M., Nakahashi, H., Yamamoto, H., y Kanekiyo, Y. (2015). Thin films exhibiting multicolor changes induced by formaldehyde-responsive release of anionic dyes. *Talanta*, *144*, 816-822.
- Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (1995). Métodos para el Cuidado de Alimentos Perecederos Durante el Transporte por Camiones. *Manual de Agricultura No. 669*.
- Eliasson, A. (2004). *Starch in food. Structure, function and applications*. CRC Press. Cambridge, Inglaterra.
- FDA. (1994). Code of Federal Regulations. Title 21, Chap. I, Part 172, food additives permitted in foods for human consumption, Section 172.892, food starch-modified. Washington, DC: U.S. Government Printing Office.
- Fennema, O. (2008). *Química de los alimentos*. Zaragoza: ACRIBIA.
- Florian-Aguilar, C. A. (2015). *Fabricación de películas delgadas de óxido de vanadio por el método sputtering como material termocrómico*. Tesis de maestría, Universidad Veracruzana, Centro de investigación en micro y nano tecnología.
- Fonseca-Florido, H. A., Vázquez-García, H. G., Méndez-Montealvo, G., Basilio-Cortés, U. A., Navarro-Cortés, R., Rodríguez-Marín, M. L., Castro-Rosas, J., y Gómez-Aldapa, C. A. (2018). Effect of acid hydrolysis and OSA

esterification of waxy cassava starch on emulsifying properties in Pickering-type emulsions. *LWT - Food Science and Technology*, 91, 258-264.

Fu, L., Zhu, J., Zhang, S., Li, X., Zhang, B., Pu, H., Li, L., y Wang, Q. (2018). Hierarchical structure and thermal behavior of hydrophobic starch-based films with different amylose contents. *Carbohydrate Polymers*, 181, 528-535.

García-Rodríguez, A. P. (2011). *Obtención y caracterización de almidones modificados y su aplicación como agentes encapsulantes del bioinsecticida Bacillus thuringiensis*. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro.

García-Quiñónez, A. (2015). *Obtención de un polímero biodegradable a partir de almidón de maíz*. Informe final de investigación, Escuela Especializada en Ingeniería ITCA FEPADE, San Salvador, El Salvador.

Ghanbari, A., Tabarsa, T., Ashorib, A., Shakeri, A., y Mashkour, M. (2018). Thermoplastic starch foamed composites reinforced with cellulose nanofibers. Thermal and mechanical properties. *Carbohydrate polymers*, 197, 305-311.

Gibson, T., Solah, V., y McCleary, B. (1997). A procedure to measure amylose in cereal starches and flours with concanavalin A. *Journal of Cereal Science*, 25, 111-119.

Góngora-Pérez, J. (2014). La industria del plástico en México y el mundo. *Revista Comercio Exterior*, 64(5), págs. 6-9.

Green Peace España. (2017). Recuperado el 29 de Octubre de 2017, de <http://www.greenpeace.org/espana/es/Trabajamos-en/Parar-la-contaminacion/Plasticos/Datos-sobre-la-produccion-de-plasticos/>

Hermida, É. (2011). Capítulo 9 Polímeros. En *Colección Encuentro Inet* (págs. 14-18). Argentina: Instituto Nacional de Educación Tecnológica.

Hoover, R. (2000). Acid-treated starches. *Food Reviews International*, 16, 369-392.

- Hoseney, R., Zeleznak, K., y Yost, D. (1986). A note on the gelatinization of starch. *Starch/Starke*, 38, 407-409.
- Isotton, F., Bernardo, G., Baldasso, C., Rosa, L., y Zeni, M. (2015). The plasticizer effect on preparation and properties of etherified corn starch films. *Industrial Crops and Products*, 76, 717-724.
- Kainuma, K., y French, D. (1971). Naegeli amylopectin and its relationship to starch granule structure. I. Preparation and properties of amylopectins from various starch types. *Biopolymers*, 10, 1673-1680.
- Kim, B. S. R., Choi, Y-G., Kim, J-Y., y Lim, S-T. (2015). Improvement of water solubility and humidity stability of tapioca starch film by incorporating various gums. *LWT - Food Science and Technology*, 64, 475-482.
- Kim, S., Yang, S-Y., Chun, H. H., y Song, K. B. (2018). High hydrostatic pressure processing for the preparation of buckwheat and tapioca starch films. *Food Hydrocolloids*, 81, 71-76.
- Kuakpetoon, D., y Wang, Y. -J. (2007). Internal structure and physicochemical properties of corn starches as revealed by chemical surface gelatinization. *Carbohydrate Research*, 342, 2253-2263.
- Laboratory Supply Network. (2018). Obtenido de Homogenizers: <https://homogenizers.net/collections/rotor-stator-homogenizers>
- Leites, L. C., Corralo, S. J., y Cristina, T. I. (2017). Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. *Industrial Crops & Products*, 109, 619-626.
- Li, J., Ye, F., Liu, J., y Zhao, G. (2015). Effects of octenylsuccination on physical, mechanical and moisture-proof properties of stretchable sweet potato starch film. *Food Hydrocolloids*, 46, 226-232.
- Li, L., Chen, H., Wang, M., Lv, X., Zhao, Y., y Xia, L. (2018). Development and characterization of irradiated corn starch films. *Carbohydrate Polymers*, 194, 395-400.

- Liu, F., Antoniou, J., Li, Y., Ma, J., y Zhong, F. (2015). Effect of sodium acetate and drying temperature on physicochemical and thermomechanical properties of gelatin films. *Food Hydrocolloids*, *45*, 140-149.
- Liu, G., Gu, Z., Hong, Y., Cheng, L., y Li, C. (2017). Structure, functionality and applications of debranched starch: A review. *Trends in Food Science & Technology*, *63*, 70-79.
- Liu, J., Liu, S., Chen, Y., Zhang, L., Kan, J., y Jin, C. (2017). Physical, mechanical and antioxidant properties of chitosan films grafted with different hydroxybenzoic acids. *Food Hydrocolloids*, *71*, 176-186.
- Liu, P., Yu, L., Liu, H., Chen, L., y Li, L. (2009). Glass transition temperature of starch studied by a high-speed DSC. *Carbohydrate Polymers*, *77*, 250-253.
- López-Carrasquero, F. (2004). *Fundamentos de polímeros*. Venezuela: Universidad de Los Andes.
- López-García, F., y Jiménez-Martínez, C. (2015). Películas biopoliméricas: aplicaciones para envases y otros productos. En *Tendencias de innovación en la ingeniería de alimentos* (págs. 9-36). Barcelona, España: OmniaScience.
- Majzoobi, M., Kaveh, Z., and Farahnaky, A. (2016). Effect of acetic acid on physical properties of pregelatinized wheat and corn starch gels. *Food Chemistry*, *196*, 720-725.
- Mano, J., Koniarova, D., y Reis, R. (2003). Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, *14*, 127-135.
- McHugh, T. H., Avena-Bustillos, R. J., y Du, W. X. (2009). Extension of shelf life and control of human pathogens in produce by antimicrobial edible films and coatings. En *Microbial safety of fresh produce*. (págs. 225-239). Wiley-Blackwell.
- Meré, M. J. (2009). *Estudio del procesado de un polímero termoplástico basado en almidón de patata amigable con el medio ambiente*. Tesis de licenciatura,

Universidad Carlos III de Madrid, Ciencia e ingeniería de materiales e ingeniería química, Madrid

- Moctezuma-Viveros, A. (Junio de 2012). *Desdelared*. Obtenido de <https://www.desdelared.com.mx/noticias/2012/2-opinion/0604-albino-0706141224.html>
- Monnier, X., Maigret, J.-E., Lourdin, D., y Saiter, A. (2017). Glass transition of anhydrous starch by fast scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, 173, 77-83.
- Moreno, O., Cárdenas, J., Atarés, L., y Chiralt, A. (2017). Influence of starch oxidation on the functionality of starch-gelatin based active films. *Carbohydrate Polymers*, 178, 147-158.
- Niaounakis, M. (2017). Degradation of Plastics in the Marine Environment. En *Management of Marine Plastic Debris* (págs. 127-142). William Andrew.
- Pacheco-Arredondo, G., Flores-Hernández, N. C., y Rodríguez-Sanoja, R. (2014). Bioplásticos. *Revista BioTecnología*, 18 (2), 27-36.
- Pavlovic, S., y Brandao, P. (2003). Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz. *Minerals Engineering*, 16, 1117-1122.
- Pinotti, A., García, M. A., Martino, M. N., y Zaritzky, N. E. (2007). Study on microstructure and physical properties of composite films based on chitosan and methylcellulose. *Food Hydrocolloids*, 21, 66-72.
- Pither, R. J. (2003). CANNING | Quality Changes During Canning. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, 845-851.
- Quintero, C. J., Falguera, V., y Muñoz, H. A. (2010). Películas y recubrimientos comestibles: importancia y tendencias recientes en la cadena hortofrutícola. *Revista Tumbaga*, 5, 93-118.
- Ren, L., Yan, X., Zhou, J., Tong, J., y Su, X. (2017). Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films. *Biological Macromolecules*, 105, 1636-1643.

- Romera-Becerro, M. (Abril de 2016). *Ilustración médica*. Obtenido de <https://ilustracionmedica.wordpress.com/2016/04/10/ligando-salsas-conciencia-ii-carbohidratos/>
- Romero-Bastida, C., Tapia-Blácido, D., Méndez-Montealvo, G., Bello-Pérez, L., Velázquez, G., y Álvarez-Ramírez, J. (2016). Effect of amylose content and nanoclay incorporation order in physicochemical properties of starch/montmorillonite composites. *Carbohydrate Polymers*, 152, 351-360.
- Rongrong, L., Peng, H., Wanxia, H., Jiazhen, Y., y Jinghan, C. (2012). Optical Switching and Color Changing Properties of VO₂ Films on Muscovite Substrate. *Rare Metal Materials and Engineering*, 41, 1327-1330.
- Rożnowski, J., Fortuna, T., Przetaczek-Rożnowska, I., Łabanowska, M., Bączkiewicz, M., Kurdziel, M., y Nowak, K. (2014). Effect of enriching potato and corn starch with iron ions on selected functional properties. *Starch/Stärke*, 66, 1049-1059.
- Rubio-Anaya, M., y Guerrero-Beltrán, J. (2012). Polímeros utilizados para la elaboración de películas biodegradables. *Temas selectos de ingeniería en alimentos*, 6, 173-181.
- Saba, N., y Jawaid, M. (2018). A review on thermomechanical properties of polymers and fibers reinforced polymer composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Disponible en línea.
- Seymour, R. (1995). *Introducción a la química de los polímeros*. España: Reverté.
- Shah, N., Vishwasrao, C., Singhal, R., y Ananthanarayan, L. (2016). n-Octenyl succinylation of pullulan: Effect on its physico-mechanical and thermal properties and application as an edible coating on fruits. *Food Hydrocolloids*, 55, 179-188.
- Shahbazi, M., Majzoobi, M., y Farahnaky, A. (2018). Impact of shear force on functional properties of native starch and resulting gel and film. *Journal of Food Engineering*, 223, 10-21.

- Simsek, S., Ovando-Martínez, M., Marefati, A., Sjö, M., y Rayner, M. (2015). Chemical composition, digestibility and emulsification properties of octenyl succinic esters of various starches. *Food Research International*, 75, 41-49.
- Singh, J., Kaur, L., y McCarthy, O. J. (2007). Factors influencing the physicochemical morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications - A review. *Food Hydrocolloids*, 21, 1- 22.
- Singh, N., Singh, J., Lovedeep, K., Singh, N., y Singh, B. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, 8, 219-231.
- Sweedman, M. C., Tizzotti, M. J., Schäfer, C., y Gilbert. R. G. (2013). Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. *Carbohydrate Polymers*, 92, 905-920.
- Tester, R., y Karkalas, J. (2002). Starch. En Wiley-Velt (Ed.), *Biopolymers Vol. 6. Polysaccharides. II. Polysaccharides from Eukaryotes* (págs. 381-438). Weinheim.
- Thirathumthavorn, D., y Charoenrein, S. (2006). Thermal and pasting properties of native and acid-treated starches derivatized by 1-octenyl succinic anhydride. *Carbohydrate Polymers*, 66, 258-265.
- Trujillo-Cayado, L. A., Alfaro, M. C., García, M. C., y Muñoz, J. (2017). Comparison of homogenization processes for the development of green O/W emulsions formulated with N,N-dimethyldecanamide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 46, 54-61.
- Velázquez-García, T. (2016). *Preparación y caracterización de nanocompuestos de almidón/óxido de grafeno en el estado fundido*. Tesis de Maestría, Centro de Investigación Química Aplicada, Saltillo, Coahuila.
- Wade Jr, L. (2011). *Química orgánica Volumen 1* (7ma ed.). México: PEARSON.

- Wang, C., He, X., Fu, X., Luo, F., y Huang, Q. (2015). High-speed shear effect on properties and octenylsuccinic anhydride modification of corn starch. *Food Hydrocolloids*, 44, 32-39.
- Wang, S., Li, C., Copeland, L., Niu , Q., y Wang, S. (2015). Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 14, 568-585.
- Wang, S., Li, T., Wang, S., y Copeland, L. (2017). Effects of hydrothermal-alkali and freezing-thawing pre-treatments on modification of corn starch with octenyl succinic anhydride. *Carbohydrate Polymers*, 175, 361-369.
- Wang, Y. J., Truong, V. D., y Wang, L. (2003). Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, 52, 327-333
- Xing, J.-j., Liu, Y., Li , D., Wang, L.-j., y Adhikari, B. (2017). Heat-moisture treatment and acid hydrolysis of corn starch in different sequences. *Food Science and Technology*, 79, 11-20.
- Xu, Y., Kim, K.M., Hanna, M.A., y Nag , D. (2005). Chitosan–starch composite film: preparation and characterization. *Industrial Crops and Products*, 21,185-192.
- Yan, Q., Hou, H., Guo, P., and Dong, H. (2012). Effects of extrusion and glycerol content on properties of oxidized and acetylated corn starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, 87, 707-712.
- Zhang, Y., and Han, H. (2010). Crystallization of High-Amylose Starch by the Addition of Plasticizers at Low and Intermediate Concentrations. *Journal of Food Science*, 75, 8-16.