

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE CIENCIAS AGROPECUARIAS**  
**ÁREA ACADÉMICA DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL**  
**MAESTRÍA EN CIENCIA DE LOS ALIMENTOS**

---

---

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA HUMEDAD RELATIVA EN  
PELÍCULAS BIODEGRADABLES ELABORADAS A BASE DE  
ALMIDÓN, DE LA RAÍZ TUBERIZADA DE LA PLANTA DEL  
CHAYOTE (*Sechium edule Sw.*), CON ADICIÓN DE CELULOSA O  
NANOPARTÍCULAS DE CELULOSA.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO  
DE MAESTRO EN CIENCIA DE LOS ALIMENTOS**

**PRESENTA:**

**INGENIERO EN ALIMENTOS**  
**JORGE ALBERTO TERRAZAS HERNÁNDEZ**

**DIRECTOR DE TESIS: DR. APOLONIO VARGAS TORRES**

**ICAp, UAEH**

**TULANCINGO DE BRAVO, HIDALGO**

**OCTUBRE DEL 2013**

El presente trabajo se realizó en las instalaciones del Laboratorio de Físico-Química, Biotecnología y Tecnología Poscosecha de Frutas y Hortalizas del Centro de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Alimentos del Instituto de Ciencias Agropecuarias (ICAp) de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH). Laboratorio de Desarrollo Tecnológico del Centro de Desarrollo de Productos Bióticos (CEPROBI), del Instituto Politécnico Nacional (IPN) y en el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA). La dirección de este trabajo estuvo a cargo del Dr. Apolonio Vargas Torres. Este trabajo fue financiado por CONACyT (167500) México.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco profundamente a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo donde realicé mi formación profesional, así como al Instituto de Ciencias Agropecuarias en donde forjé mis conocimientos y ética profesional, al Centro de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de los Alimentos, en donde realicé parte de los experimentos del trabajo de investigación.

A la Maestría en Ciencia de los Alimentos por brindarme esta gran experiencia y oportunidad de formar parte de su equipo. De igual manera agradecer a la Dra. Norma Güemes Vera por confiar en mí, gracias por los consejos y charlas que tuvimos durante mi estancia. Agradezco la beca otorgada por CONACyT, gracias a su apoyo pude estar enfocado al 100% en mis estudios y trabajo de investigación sin preocupación económica alguna.

A mi director de tesis el Dr. Apolonio Vargas Torres, muchísimas gracias por su apoyo, amistad, confianza así como sus consejos, sé que todo lo que hemos pasado lo hizo para forjarme y ser mejor en lo que hago, trasmitirme sus experiencias personales en el ámbito profesional me será de gran ayuda en mi formación para afrontar retos más difíciles.

A la Dra. Adriana Inés Rodríguez Hernández y al Dr. Norberto Chavarría Hernández gracias por su tiempo, amistad, apoyo y confianza, así como el interés sobre mí, gracias por todas aquellas pláticas amenas y constructivas, además del apoyo en el plano profesional también les agradezco su apoyo como amigos en mi vida personal, gracias a ustedes continuaré con mi formación e inversión educativa.

A mis compañeros de Generación por su apoyo como amigos y colegas, gracias a ellos mi estancia fue más placentera, gracias por sus ocurrencias y apoyo en los momentos difíciles y alegres que pasamos juntos.

Agradezco enormemente al Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA) por permitirme trabajar en sus instalaciones y realizar gran parte de mi trabajo de investigación, especialmente agradezco al Dr. Syed Imam, al Dr. José de Jesús Berrios y a un buen amigo el Químico James L. Pan, gracias por su disposición de tiempo, apoyo, experiencia y consejos sobre el trabajo realizado.

Por último dar las gracias a grandes amigos mexicanos que conocí fuera de mi país, me brindaron su apoyo y tiempo, "Kiko", Abraham, "Yiyo", Arcelia, Ezequiel, Daniel y "Pollo".

## DEDICATORIAS

Principalmente el trabajo está dedicado a la luz de mi camino, la gran personita que me ha ayudado a cambiar y pensar en grande, por la que sonrío todos los días, la que me sorprende con su inteligencia, destreza, ternura y amor, mi hija Sharon Leilani Terrazas Trejo y a la mujer que me dio este gran tesoro, a mi esposa Griselda Trejo Salvador, su apoyo incondicional y comprensión fue determinante para lograr este gran paso, a ellas debo todos mis logros y metas y por ellas me esforzaré para alcanzar más.

Mis padres Jorge Terrazas Cuevas y Alba Hernández Torres, gracias a su apoyo y consejos, han impulsando mi vida profesional y personal, muchísimas gracias por todos los momentos y pláticas que hemos tenido, también por los retos que hemos afrontado juntos, saben que no los defraudaré, siempre estarán en mi corazón.

A mis hermanos que me han apoyado y brindado confianza para alcanzar mis metas, sé que cuento con ustedes incondicionalmente en momentos buenos y malos.

Por último y no menos importante dedico este trabajo a mi parte espiritual, al recordar esa gran parte que nunca me abandona y desampara he podido salir adelante y ver la luz en la oscuridad, gracias a mis creencias me he mantenido de pie y seguiré haciéndolo.

## ÍNDICE GENERAL

	Pg.
<b>RESUMEN.</b>	1
<b>I. INTRODUCCIÓN.</b>	3
<b>II. ANTECEDENTES.</b>	5
2.1 El chayote.	5
2.2 Almidón.	8
2.2.1 Estructura química del almidón.	9
2.2.1.1 Amilosa.	9
2.2.1.2 Amilopectina.	10
2.2.2 Almidón del tubérculo del chayote (chayotextle).	11
2.2.3 Estructura cristalina del almidón.	13
2.2.4 Propiedades funcionales del almidón.	15
2.2.4.1 Gelatinización.	15
2.2.4.2 Retrogradación.	16
2.2.4.3 Formación de película.	18
2.2.5 Temperatura de transición vítrea.	20
2.2.6 Películas con almidones modificados.	21
2.2.6.1 Almidón termoplástico.	22
2.2.7 Mezclas de almidón con polímeros sintéticos.	24

2.2.8 Mezclas de almidón con polímeros naturales.	25
2.2.8.1 Películas de almidón con incorporación de celulosa.	25
2.2.8.2 Películas de almidón con incorporación de nanopartículas de celulosa.	26
2.2.9 Factores que afectan las propiedades de las películas de almidón.	29
<b>III. JUSTIFICACIÓN.</b>	<b>32</b>
<b>VI. OBJETIVOS.</b>	<b>34</b>
4.1 Objetivo general.	34
4.2 Objetivos específicos.	34
<b>V. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.</b>	<b>36</b>
5.1 Problemática ambiental.	36
<b>VI. HIPÓTESIS.</b>	<b>38</b>
<b>VII. MATERIALES Y MÉTODOS.</b>	<b>39</b>
7.1 Aislamiento del almidón.	39
7.2 Obtención de nanopartículas de celulosa.	39
7.3 Formulación y elaboración de películas de almidón de chayotextle, con celulosa o nanopartículas de celulosa.	40
7.4 Almacenamiento de las películas.	41
7.5 Evaluación de las propiedades mecánicas.	41
7.6 Difracción de rayos X.	42

7.7 Biodegradación.	42
7.8 Análisis termogravimétricos (TGA).	43
7.9 Determinación de la permeabilidad al vapor de agua (PVA).	43
8.0 Análisis estadísticos	44
<b>VIII. RESULTADOS Y DISCUSIONES.</b>	45
8.1 Propiedades mecánicas.	45
8.2 Difracción de rayos X.	54
8.3 Biodegradación.	57
8.4 Análisis termogravimétricos (TGA).	59
8.5 Permeabilidad al vapor de agua (PVA).	61
<b>IX. CONCLUSIONES.</b>	67
<b>X. PERSPECTIVAS.</b>	68
<b>XI ANEXOS.</b>	69
11.1 Propiedades mecánicas.	69
11.2 Permeabilidad al vapor de agua.	71
11.3 Análisis termogravimétricos (TGA).	73
<b>XII. BIBLIOGRAFÍA.</b>	74

## ÍNDICE DE CUADROS

	Pg.
<b>Cuadro 1.</b> Principales países productores de chayote (toneladas).	7
<b>Cuadro 2.</b> Producción de chayote en México (Toneladas).	7
<b>Cuadro 3.</b> Contenido de humedad, almidón y amilosa de la raíz tuberizada de chayote y de la papa (%), en base seca (Hernández-Uribe, <i>et al.</i> , 2011).	12
<b>Cuadro 4.</b> Composición de las películas de almidón de la raíz tuberizada de la planta del chayote.	41
<b>Cuadro 5.</b> Efecto de la humedad relativa y tiempo de almacenamiento sobre las propiedades mecánicas en películas de almidón de chayotextle/celulosa (T1).	46
<b>Cuadro 6.</b> Efecto de la humedad relativa y tiempo de almacenamiento sobre las propiedades mecánicas en películas de almidón de chayotextle/nano partículas de celulosa (T2).	48
<b>Cuadro 7.</b> Efecto de la temperatura y tiempo de almacenamiento sobre las propiedades mecánicas en películas de almidón de chayotextle/celulosa (T1).	49
<b>Cuadro 8.</b> Efecto de la temperatura y tiempo de almacenamiento sobre las propiedades mecánicas en películas de almidón de chayotextle/nanopartículas de celulosa (T2).	51
<b>Cuadro 9.</b> Películas de ATC con adición de celulosa o nanopartículas de celulosa sin someter a condiciones de almacenamiento.	70

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pg.
<b>Figura 1.</b> Molécula de amilosa y su enrollamiento helicoidal (Tovar-Benítez, 2008).	10
<b>Figura 2.</b> Estructura química de la amilopectina.	11
<b>Figura 3.</b> Raíz tuberizada de la planta del chayote (Chayotextle).	12
<b>Figura 4.</b> Modelo estructural de la amilopectina (Aguilar-Chávez, 2007).	13
<b>Figura 5.</b> Patrones de difracción de almidones tipo A, B y C (Spence y Jane 1999).	14
<b>Figura 6.</b> Gelatinización del almidón (Badui, 2006).	16
<b>Figura 7.</b> Funciones selectivas de películas elaboradas con sustancias poliméricas naturales.	19
<b>Figura 8.</b> Estructura química de la celulosa (Badui, 2006).	25
<b>Figura 9.</b> Micrografía de transmisión electrónica (TEM) de nanopartículas de celulosa (Aila-Suárez <i>et al.</i> , 2013).	27
<b>Figura 10.</b> Geometría “hueso de perro” implementada para el corte de las películas y evaluación de propiedades mecánicas (ASTM D638-03, 2004).	42
<b>Figura 11.</b> Difracción de rayos X en películas de ATC con adición de NC, bajo distintas condiciones de humedad relativa. La comparación de las películas se realizó con una muestra de almidón nativo (ATC).	56
<b>Figura 12.</b> Difracción de rayos X en películas de ATC con adición de NC, bajo distintas condiciones de temperatura de almacenamiento.	56

La comparación de las películas se realizó con una muestra de almidón nativo (ATC).

- Figura 13.** Velocidad de degradación de películas elaboradas con ATC y NC bajo condiciones de almacenamiento a diferentes temperaturas. Los valores graficados representan la media aritmética de 3 réplicas. 58
- Figura 14.** Velocidad de degradación de películas elaboradas con ATC y NC bajo condiciones de almacenamiento a diferentes humedades relativas. Los valores graficados representan la media aritmética de 3 réplicas. 58
- Figura 15.** Curvas de TGA de películas de ATC y NC, almacenadas a diferentes temperaturas. Los valores graficados representan la media aritmética de 3 réplicas. 60
- Figura 16.** Curvas de TGA de películas de ATC y NC, almacenadas a diferentes humedades relativas. Los valores graficados representan la media aritmética de 3 réplicas. 60
- Figura 17.** Microscopía electrónica de barrido en películas de harina de plátano A) película almacenada a temperatura ambiente B) película expuesta 8 semanas a -20 °C (Vargas *et al.*, 2012). 63
- Figura 18.** Permeabilidad al vapor de agua de películas con nanopartículas de celulosa bajo diferentes temperaturas de almacenamiento. Los valores graficados representan la media aritmética de 3 réplicas. 64
- Figura 19.** Películas de ATC con adición de NC almacenadas a 70 °C. 64
- Figura 20.** Permeabilidad al vapor de agua de películas de ATC con adición de nanopartículas de celulosa bajo diferentes 65

humedades relativas de almacenamiento. Los valores graficados representan la media aritmética de 3 réplicas.

- Figura 21.** Representación esquemática de la curva de esfuerzo-deformación de películas biopoliméricas sometidas a tensión uniaxial. En la figura se muestran algunas de las funciones materiales que se pueden determinar. Esfuerzo ( $\sigma_T$ ), Deformación ( $\epsilon_H$ ). 70
- Figura 22.** Esquema de la celda de prueba empleada para determinar la permeabilidad al vapor de agua. 72
- Figura 23.** Curvas de TGA de almidón nativo extraído de la raíz tuberizada de la planta del chayote. 73

## ABREVIATURAS

<b><i>E</i></b>	Módulo de Young	MPa
<b><math>\sigma</math></b>	Esfuerzo máximo de fractura	MPa
<b><i>%EL</i></b>	Elongación	%
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Ácido sulfúrico	-
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	Cloruro de magnesio	-
<b>SrCl<sub>2</sub></b>	Cloruro de estroncio	-
<b>BaCl<sub>2</sub></b>	Cloruro de bario	-
<b>HR</b>	Humedad relativa	-
<b>Cu K<math>\alpha</math></b>	Radiación "K" alfa del cobre	-
<b>PVA</b>	Permeabilidad de vapor de agua	g/m s Pa
<b>VTVA<sub>m</sub></b>	Velocidad de transmisión de vapor de agua	g/m.s
<b>T1</b>	Tratamiento 1 (ATC, glicerol y C)	-
<b>T2</b>	Tratamiento 2 (ATC, glicerol y NC)	-
<b>ATC</b>	Almidón de la raíz tuberizada del chayote	-
<b>C</b>	Celulosa	-
<b>NC</b>	Nanopartículas de celulosa	-
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono	-
<b>MGP1</b>	Almidón de trigo pregelatinizado	-
<b>SEM</b>	Microscopia electrónica de barrido	-
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico	-
<b><math>\epsilon_H</math></b>	Deformación verdadera	-
<b><math>\sigma_T</math></b>	Esfuerzo verdadero	MPa

## UNIDADES

<b>MPa</b>	Mega Pascales
<b>nm</b>	Nanómetros
<b>t</b>	Tonelada
<b>kg</b>	Kilogramos
<b>g</b>	Gramos
<b>mg</b>	Miligramos
<b>µg</b>	Microgramos
<b>ml</b>	Mililitro
<b>Cm</b>	Centímetro
<b>mm</b>	Milímetro
<b>°C</b>	Grado centígrado
<b>in</b>	Pulgadas
<b>min</b>	Minutos
<b>M</b>	Molaridad
<b>pH</b>	Potencial de hidrógeno
<b>h</b>	Horas
<b>mm/s</b>	Milímetro/ segundo
<b>kV</b>	Kilo volts
<b>°/s</b>	Grado/segundo
<b>mA</b>	Miliampereres
<b>°C/min</b>	Grado centígrado/minutos

## RESUMEN

La realización del presente trabajo se centra en la problemática del uso desmedido de plásticos derivados del petróleo, los cuales tienen un impacto ambiental negativo posterior a su utilización, existen fuentes naturales de polímeros formadores de películas plásticas (ej. almidón de la raíz tuberizada de la planta del chayote, conocido como “Chayotextle”) capaces de formar una matriz ordenada y rígida, los cuales podrían ser sustitutos de los plásticos sintéticos, además de ser amigables con el medio ambiente. En este estudio se evaluaron películas formadas con almidón de chayotextle (ATC) reforzadas con celulosa (C) o nanopartículas de celulosa (NC), las cuales se almacenaron a diferentes condiciones de humedad relativa (HR) y temperatura, a 3 y 5 días. Al realizar el análisis estadístico, los días de almacenamiento no afectaron las propiedades mecánicas (esfuerzo máximo de fractura  $\sigma$ , Módulo de Young  $E$  y elongación  $\%EL$ ), los valores más altos los presentaron las películas que contenían NC, para  $E$  los valores son de  $49 \pm 1.87$  MPa para  $\sigma$  de  $7.23 \pm 0.44$  MPa y para  $\%EL$  de  $34.81 \pm 3.26$ . En las películas almacenadas a 33 y 70 % HR se observó un efecto antiplastificante originando un aumento de los valores mecánicos en  $E$  de 23 %, mientras que para  $\sigma$  fue de 19 %. Las películas almacenadas a temperaturas de 70 °C presentaron evaporación de plastificantes, aumentando su rigidez y esfuerzo máximo de fractura, los valores fueron mayores en las películas que contenían NC, para  $E$  el incremento fue de 22.2 % y para el  $\sigma$  de 9 %. Tomando en consideración los resultados obtenidos, los días de almacenamiento y las películas que contenían C, fueron descartados para realizar los estudios posteriores (difracción de rayos X, análisis termogravimétricos, degradabilidad y permeabilidad al vapor de agua), mientras que las películas que contenían C reportaron los valores más bajos en las propiedades mecánicas, consideradas con uso limitado para su aplicación. Su limitado empleo por la baja resistencia mecánica fue decisivo en la elección de las películas que contenían NC. En los análisis termogravimétricos (TGA) la estabilidad térmica de las películas almacenadas a diferentes temperaturas presentaron el mismo comportamiento, no

existieron cambios notables en las tres fases de degradación térmica (la primera de 0 a 80°C, la segunda de 110 a 210 °C y la tercera de 300 a 500 °C), por otra parte, en las películas almacenadas a distintas humedades relativas (HR) las condiciones de menor estabilidad térmica fueron de 70 y 90 % HR (mayor contenido de agua), en las películas de 70 % HR se registró una temperatura de 219 °C para perder el 22 % de la masa total, en las películas almacenadas a 90 % HR se registró una temperatura de 222 °C para perder el 22 % de masa total, mientras que para las películas almacenadas a 33 % HR se registró una temperatura de 240 °C para perder el 22 % de la masa total. En las pruebas de degradabilidad las condiciones de almacenamiento (HR y temperatura) incrementaron el % de liberación de CO<sub>2</sub> en cual está relacionado directamente con la velocidad de degradación de las películas. El comportamiento presentado en la degradación de las películas almacenadas a diferentes temperaturas y humedades relativas (HR) fue el mismo. Las películas que contenían NC reportaron valores mayores de hasta un 20 % de la producción de CO<sub>2</sub> respecto al testigo utilizado (almidón de trigo pregelatinizado). La permeabilidad al vapor de agua (PVA) en las películas almacenadas a distintas temperaturas no presentó cambios estadísticos significativos ( $\alpha = 0.05$ ) en los valores de permeabilidad, siendo el valor promedio de  $1.08 \times 10^{-10} \pm 7.47 \times 10^{-12}$  g / m s Pa. En las películas almacenadas a 70 °C no fue posible realizar la prueba de PVA, las películas eran muy quebradizas y rugosas, imposibles de manipular. La permeabilidad al vapor de agua (PVA) en las películas almacenadas a distintas humedades relativas (HR) presentó cambios estadísticamente significativos, las películas almacenadas a 33 % HR presentaron valores de PVA de  $1.46 \times 10^{-10} \pm 1.40 \times 10^{-12}$  g / m s Pa mayores a los que reportaron las películas almacenadas a 70 y 90 % HR con valores de  $9.44 \times 10^{-11} \pm 5.45 \times 10^{-12}$  g / m s Pa y  $8.26 \times 10^{-11} \pm 1.88 \times 10^{-11}$  g / m s Pa respectivamente.

## I. INTRODUCCIÓN

El avance en la tecnología de los polímeros sintéticos derivados del petróleo ha traído beneficios al desarrollo de la humanidad, pero su uso indiscriminado así como su persistencia en el medio ambiente han generado contaminación por desechos sólidos, lo que ha provocado un gran interés por la comunidad científica e industriales, para desarrollar novedosos y nuevos materiales de empaques biodegradables o métodos de producción de éstos, que permiten generar nuevos polímeros degradables con propiedades similares a los que presentan los polímeros sintéticos, además de amigables con el ambiente (Henry y Heinke, 1999; Moore, *et al.*, 2001; Cristán-Frías, 2003; ONUDI, 2007).

Los plásticos biodegradables elaborados a partir de fuentes naturales participan en el ciclo del carbono combinando beneficios ambientales y sustentabilidad. Algunos polímeros naturales amigables con el medio ambiente son las pectinas, proteínas, almidones, etc. Generalmente el costo de producción de éstos son más baratos que el de los plásticos sintéticos, demandan menos equipo sofisticado y algunos métodos de extracción empleados son físicos (Vázquez-Gil, 2008), algunas investigaciones muestran fuentes poco empleadas para su extracción como la cáscara de tuna para extraer pectinas, las conchas de crustáceos para extraer quitosano o el tubérculo de la raíz tuberizada de la planta del chayote para extraer almidón (Lozada, 2007; Lira Ortiz, 2009; Vázquez-Gil, 2008; Hernández-Uribe, *et al.*, 2011).

El almidón de la raíz tuberizada del chayote es un polímero natural poco estudiado, sin embargo muchos estudios son enfocados al chayote como fruto. El chayote es una planta herbácea perene, monoica (ambos sexos) trepadora, nativa de México y del centro de América (Lira, 1996). El chayote se utilizaba básicamente para el consumo humano, además de la fruta, tallos y hojas (conocidas como quelites). Las raíces (en México llamado “Chayotextle”, “cueza”, “Camo chayote” y “Chinchayote”) también son comestibles. El cultivo en México se

ha centrado en la producción de los frutos, con una cosecha de 100,620.25 t al año (SAGARPA, 2004), sin embargo no hay información oficial acerca de la recolección del chayotextle. Los productores de chayote en Tulancingo Hidalgo, México, reportan las producciones de la raíz tuberizada (Chayotextle) de 125 plantas por hectárea, y 4 raíces producidas por planta, con un peso promedio de 6.5 kg por raíz tuberizada (Hernández-Uribe, *et al.*, 2011). Esta raíz tuberizada resulta una opción atractiva para la agronomía debido a que contiene almidón como su componente principal y puede ser utilizado como una fuente alternativa para su aislamiento, sin embargo existe limitada información sobre el almidón de la raíz tuberizada del chayote. El rendimiento, pureza así como información físico-química es de importancia para aplicaciones industriales, por ello el interés en el proceso de extracción y caracterización para su empleo como aditivo alimentario o como un material de empaque de los alimentos.

Un gran número de investigaciones se ha dirigido hacia las biopelículas a base de almidón como una alternativa de solución a la contaminación por plásticos sintéticos (Psomiadou, *et al.*, 1996; Mali, *et al.*, 2002; Fammá, *et al.*, 2007; Jiménez, *et al.*, 2012). Debido a su abundancia y facilidad para degradarse a través de factores ambientales como la luz, calor, humedad y actividad biológica, existe gran interés en su uso como componente de películas y recubrimientos biodegradables. Las características que muestra el almidón como material de empaque en la elaboración de películas son: claridad, flexibilidad y excelente barrera al oxígeno (Soliva y Martín, 2001; Liu, 2005). La formación de una matriz estructural continua en las películas de almidón permite generar disminución en la permeabilidad al oxígeno (Dole *et al.*, 2004; Liu, 2005). Sin embargo las propiedades de barrera a la humedad no son comparables con las que presentan las películas sintéticas, debido a que éstas últimas son de carácter hidrofóbico, característica muy importante en la repulsión de moléculas de agua (Krochta y De Murder-Johnston, 1997; Mali, *et al.*, 2004). Otros estudios señalan que las propiedades mecánicas de las películas de almidón resultan ser inferiores a las presentadas por películas sintéticas (Petersen *et al.*, 1999; Aguilar-Méndez, 2005).

Por tal motivo, el uso de nuevas fuentes de almidón, así como la modificación química, la mezcla con polímeros sintéticos y la incorporación de polímeros naturales como celulosa y nanopartículas de celulosa se ha reportado que mejoran las propiedades mecánicas y de barrera de las biopelículas. (Lazaridou y Biliaderis, 2002; Aguilar-Méndez, 2005; Mali, *et al.*, 2006; Azeredo, *et al.*, 2010; De Moura, *et al.*, 2011; Jiménez, *et al.*, 2012; Vargas, *et al.*, 2012).

## **II.- ANTECEDENTES**

### **2.1 El chayote**

El chayote es una planta trepadora perene, monoica, con raíces engrosadas y tallos delgados ramificados, de hasta 10 m de longitud, los frutos son solitarios o raramente se les encuentra en pares, son carnosos presentando diversas formas, tamaños, indumento, como número y tipo de espinas, los hay de color blancos y amarillentos o verde pálido a verde oscuro, su pulpa es color verde pálida a blanquecina, con sabor amargo en las plantas silvestres. El nombre botánico es *Sechium edule* (Jacq.) Sw., pertenece a la familia de las cucurbitáceas, el nombre de chayote es de origen náhuatl (en México, Nicaragua, Costa Rica, Panamá), también es conocido como cidrayote en Colombia y papa de aire o cayota en Argentina. El chayote se utiliza principalmente como alimento humano. Los frutos, tallos y hojas tiernas, así como las porciones tuberizadas de las raíces, son consumidos como verdura, tanto solos, hervidos o formando parte de numerosos guisos. Por la suavidad de los frutos, estos se emplean para elaborar alimentos infantiles, jugos, salsas, pastas y mermeladas. Los tallos por su flexibilidad y resistencia, se han usado para la fabricación artesanal de cestas y sombreros. En otros países como la India, los frutos y raíces, además de usarse como alimento humano, también se emplean como forraje. Las partes consumibles de *S. edule* presentan menor contenido de fibra, proteína y vitaminas en comparación con otros vegetales, sin embargo el contenido de calorías (19 kcal por cada 100 g de fruto fresco) y 5 gramos de carbohidratos, principalmente en tallos jóvenes, raíz y

semilla, mientras que el aporte de micro y macronutrientes es de 12 - 19 mg de calcio, 12 mg de magnesio, 4 - 18 mg de fósforo, 11 - 20 mg de vitamina C, 150 mg de potasio y 2 - 4 mg de sodio (por cada 100 g del fruto). Las semillas son ricas en aminoácidos como lo son el ácido aspártico, ácido glutámico, alanina, arginina, cisteína, fenilalanina, glicina, histidina, isoleucina, leucina, metionina y en el fruto se encuentran la prolina, serina, tirosina, treonina y valina. Además sus hojas y semillas tienen propiedades cardiovasculares, diureticas y antiinflamatorias (Lira, 1996).

No existen indicios arqueológicos que indiquen la antigüedad del cultivo de *S. edule*. Sus frutos son carnosos, con una sola semilla de testa suave. Crónicas de la época de la conquista en México indican que el chayote ha sido cultivado desde épocas precolombinas, las referencias lingüísticas de los nombres comunes de origen nativo se concentran principalmente en México y América Central, en el Cuadro 1 se muestran los países productores de chayote. Los parientes más cercanos a *S. edule* son: los llamados tipos silvestres de *S. edule*, cuya ubicación taxonómica se encuentra pendiente, ya que se hallan distribuidos de manera aparentemente natural en los estados de Veracruz, Puebla, Hidalgo, Oaxaca y Chiapas; *S. compositum* son especies del sur de México (Chiapas) y Guatemala; *S. hintonii* que son especies endémicas de México, consideradas como extintas, crecen en el estado de México, Guerrero y Jalisco. En el Cuadro 2 se muestra la producción del chayote en México.

A pesar de que el chayote puede ser utilizado en forma integral y múltiple (partes de la planta son usadas con diferentes propósitos), en varios países la mayoría de estos usos no se han difundido, principalmente el uso de los frutos es como vegetales de mesa o para elaborar algunos alimentos industrializados, las raíces tienen un alto contenido de almidón y existen escasos reportes sobre su caracterización y usos en la industria lo cual podría dar un valor agregado además de su consumo como producto regional.

**Cuadro 1.** Principales países productores de chayote (Toneladas).

<b>Países</b>	<b>2004</b>	<b>2005</b>	<b>2006</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>
<b>España</b>	204,060	194,929	212,212	214,979	222,049
<b>Nueva Zelanda</b>	79,024	108,166	79,869	115,800	100,895
<b>México</b>	30,958	38,502	38,351	40,337	41,225
<b>Marruecos</b>	16,010	24,720	28,169	28,930	25,362
<b>Francia</b>	25,924	24,720	28,169	28,930	25,362
<b>Italia</b>	11,453	11,996	13,522	16,035	20,920
<b>Alemania</b>	2,558	3,868	3,927	3,824	4,561
<b>Portugal</b>	598	524	2,827	4,140	4,527

Fuente: FAO 2009.

**Cuadro 2.** Producción de chayote en México (Toneladas).

<b>Estados</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>
<b>Veracruz</b>	112,361	113,065	113,249	147,944	131,636
<b>Michoacán</b>	18,440	18,459	18,174	19,136	19,402
<b>Jalisco</b>	14,540	13,048	9,733	8,369	9,011
<b>S.L.P</b>	1,500	2,000	1,600	1,320	1,125
<b>México D.F.</b>	977	975	925	950	925
<b>Total</b>	147,818	147,547	143,681	177,719	162,099

\*No se tienen reportes de la producción del estado de Hidalgo.

\*Veracruz encabeza la producción de chayote en México, su producción es del 75 % del total del país.

Fuente: SAGARPA 2012.

## 2.2 Almidón

Los biopolímeros son formados en condiciones naturales durante el ciclo de crecimiento de organismos como lo son las plantas. Se forman dentro de las células por procesos metabólicos complejos. El uso de estos biopolímeros para la aplicación en materiales, como la celulosa y el almidón son interesantes debido a sus propiedades fisicoquímicas.

El almidón es un polisacárido de reserva sintetizado por las plantas superiores (Buléon *et al.*, 1990). Compuesto esencialmente de polímeros de D-glucosa (98 - 99 %), lo constituyen dos polímeros de diferente estructura, amilosa y amilopectina, su proporción y su organización dentro de la estructura granular le confieren propiedades fisicoquímicas y características funcionales específicas dependiendo la fuente de almidón. Por ello se necesita considerar dos niveles distintos en la estructura: a) a nivel molecular (estructura fina, tamaño y forma de las moléculas) y b) nivel de estructura supramolecular del gránulo (Biliaderis, 1991; Bello-Pérez, 1995).

El almidón está organizado en partículas discretas conocidas como gránulos cuya morfología, composición química y arreglo relativo de las macromoléculas en su estado sólido son característicos de cada especie. Por otro lado, el tamaño de partícula incluyendo su distribución es una característica que afecta a las propiedades funcionales de los gránulos de almidón. Los gránulos de almidón después de su extracción y secado tienen una apariencia de polvo blanco, éste es insoluble en agua fría. Su composición química en forma general es la siguiente: proteína de 0.06 - 0.45 %, lípidos 0.05 - 0.8 %, cenizas 0.08 - 0.5 % y 88 - 94 % de almidón (Guilbort y Mercier, 1985).

El almidón puede ser extraído de cereales (maíz, sorgo, trigo), así como de tubérculos (papa, camote), raíces tuberizadas (yuca y chayotextle) y tallos de plantas. La gran disponibilidad del almidón durante todo el año y la diversidad que

presenta en tamaño, forma, relación y cantidad de amilosa-amilopectina hacen que este polímero natural sea un candidato idóneo para ser utilizado en la industria alimentaria y no alimentaria (Aguilar-Méndez, 2005; Badui, 2006, Jiménez-Hernández, *et al.*, 2007; García-Tejada, 2008; Hernández-Uribe, *et al.*, 2011).

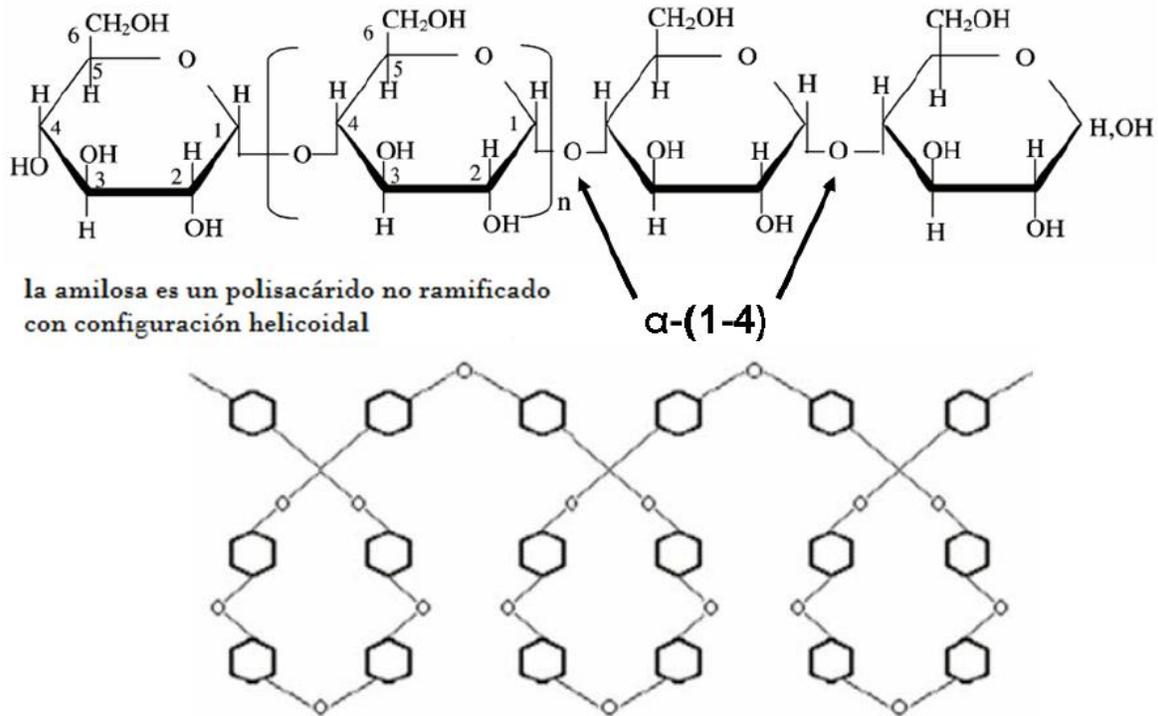
## **2.2.1 Estructura química del almidón**

### **2.2.1.1 Amilosa**

Es un polímero lineal formado por unidades de D-glucosa con enlaces  $\alpha$ -(1-4) (Figura 1), aunque también se ha demostrado la presencia de cierta cantidad de enlaces  $\alpha$ -(1-6) (Hood, 1982), estos son infrecuentes y están de forma espaciada, generando una apariencia lineal en la amilosa (Lineback y Rasper, 1988).

La molécula contiene un promedio de 500 a 6000 unidades de D-glucosa, tiene la facilidad de adquirir una conformación tridimensional helicoidal en la que cada vuelta de hélice consta de seis moléculas de glucosa. El interior de la hélice contiene sólo átomos de hidrógeno, y es por tanto lipofílico con la capacidad de formar complejos con Yodo, alcoholes o ácidos orgánicos (Tang, *et al.*, 2002), mientras que los grupos hidroxilos están situados en el exterior de la hélice. Se ha considerado que las regiones helicoidales son relativamente rígidas y se presentan de 10 a 15 giros por región (Whistler y Daniel, 1984).

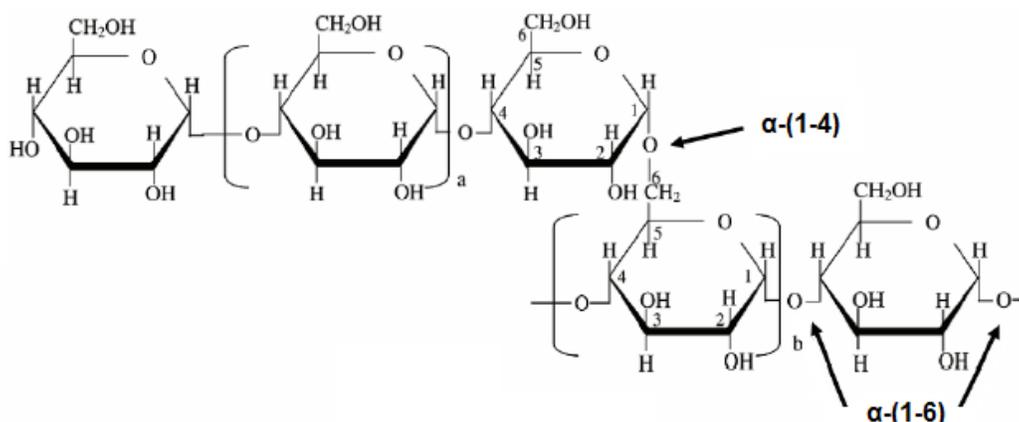
Por su contenido en amilosa los almidones pueden ser clasificados en cerosos, con un contenido de amilosa alrededor de 1-2 %; los normales que contienen entre 17-14 % de amilosa, y los altos en amilosa que contienen 70 % o más (Tovar-Benítez, 2008).



**Figura 1.** Molécula de amilosa y su enrollamiento helicoidal (Tovar-Benítez, 2008).

### 2.2.1.2 Amilopectina

La amilopectina es un polímero semicristalino y altamente ramificado, aproximadamente conformado por 595,238 unidades de D-glucopiranosas unidas mediante enlaces  $\alpha$ -(1-4) en un 92-96 % (Figura 2), con puntos de ramificación unidos por enlaces  $\alpha$ -(1-6) representando un 5-6 % de su estructura. Tales ramificaciones se pueden encontrar cada 15 o 25 unidades de D-glucopiranosas aunque el rango mencionado puede variar dependiendo el contenido de amilosa en el almidón (MacAllister, 1979; Biliaderis, 1998; Badui, 2006; Tang, *et al.*, 2008). El peso molecular puede alcanzar desde  $10^7$  a  $10^9$  g/mol, dependiendo de la planta. Las cadenas de amilopectina son cortas y pueden ser tipo A y tipo B con un grado de polimerización (GP) de 14-18, la longitud media de las cadenas tipo B con un GP de 45-55, y la longitud de las cadenas B con un GP arriba de 60 (Buléon, *et al.*, 1998; Gómez-Aldapa, 2001).



**Figura 2.** Estructura química de la amilopectina.

### 2.2.2 Almidón de la raíz tuberizada del chayote (chayotextle)

Las raíces de la planta del chayote (en México llamado “Chayotextle”, “cueza”, “Camochayote” y “Chinchayote”) son comestibles (Figura 3). El cultivo en México se ha centrado en la producción de los frutos, con una cosecha de 100,620.25 toneladas al año (SAGARPA, 2004). Esta raíz resulta una opción atractiva agronómica debido a que contiene almidón como su componente principal y puede ser utilizado como una fuente alternativa para su aislamiento, sin embargo existe limitada información sobre el almidón de la raíz tuberizada de chayote. Su rendimiento, pureza así como información molecular es de importancia para sugerir nuevas aplicaciones industriales (Cuadro 3).

La importancia de la raíz tuberizada del chayote radica en el alto contenido de almidón, Hernández-Urbe et al. (2011) realizaron el aislamiento del almidón de la raíz tuberizada del chayote (*Sechium edule* SW.) y utilizaron almidón de papa comercial para comparar sus propiedades, ellos reportan para el almidón de chayotextle un rendimiento del 49 % en base seca, con una pureza del 89.1 %, tamaño de gránulo de 10-15  $\mu$ m, con diversas formas, desde esféricas, ovaladas y poligonales, además de conservar su propiedad de birrefringencia, demostrando

que el proceso utilizado para aislar el almidón no modificó la orientación de las moléculas de sus componentes (amilosa y amilopectina). Por otra parte Jiménez-Hernández et al. (2007) reportan un contenido de almidón de 136 g / kg en peso fresco, encontraron un alto contenido de fósforo de 0.15 % respecto al almidón de papa que contenía 0.08 % en peso seco, con tamaños de gránulo de 7-50  $\mu\text{m}$  con formas ovaladas, irregulares y redondas con superficies lisas. Para ambos estudios se reportó la temperatura de gelatinización del almidón del tubérculo de chayote alrededor de 65 a 74 °C, presentando un patrón de difracción de rayos X tipo B, característico de los tubérculos y raíces tuberizadas.



**Figura 3.** Raíz tuberizada de la planta del chayote (Chayotextle).

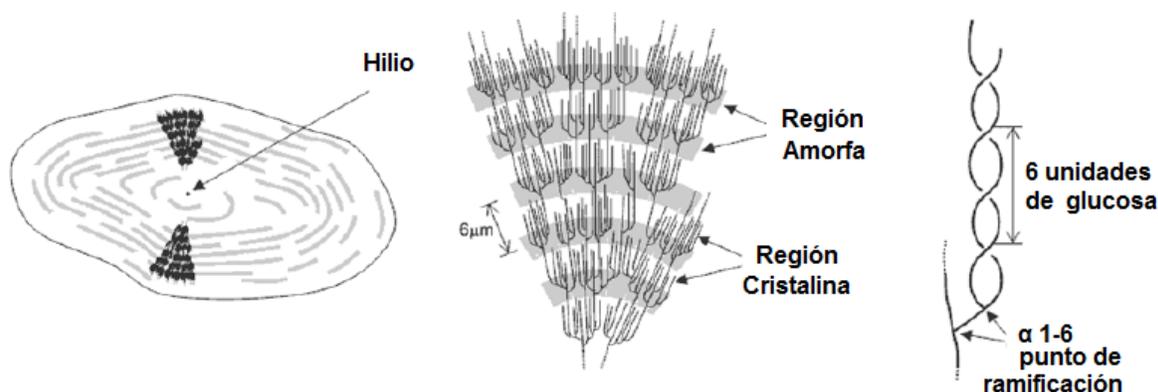
**Cuadro 3.** Contenido de humedad, almidón y amilosa de la raíz tuberizada de chayote y de la papa (%), en base seca (Hernández-Uribe, *et al.*, 2011).

<b>Almidón</b>	<b>Humedad</b>	<b>Proteína</b>	<b>Grasa</b>	<b>Cenizas</b>	<b>CA</b>	<b>AM</b>
<b>RTC</b>	4.7±0.08	0.33±0.01	0.34±0.03	0.39±0.01	89.1±0.96	26.3±0.38
<b>Papa</b>	11.2±0.08	0.22±0.02	0.24±0.01	0.35±0.0	93.4±2.2	27.6±0.5

RTC: Raíz tuberizada de la planta del chayote, CA: Contenido total de almidón; AM: Amilosa.

### 2.2.3 Estructura cristalina del almidón

Los gránulos de almidón son partículas parcialmente cristalinas (French, 1984; Buléon *et al.*, 1998) la estructura del gránulo de almidón nativo tiene porcentajes de cristalinidad del 15 al 45 % (Zobel, 1998), este porcentaje varía según la fuente botánica. La estructura de los gránulos de almidón en su forma nativa es compleja, con fragmentos densamente empacados y otros en menor proporción (Figura 4), las partes cristalinas del gránulo de almidón se encuentran formadas por cadenas exteriores cortas de moléculas de amilopectina (French, 1984). Se puede conocer la longitud de las áreas densamente empacadas a través de la técnica de difracción de rayos X, a través de esta técnica se pueden analizar diferentes tipos de estructuras cristalinas así como determinar la cantidad de material cristalino y amorfo.

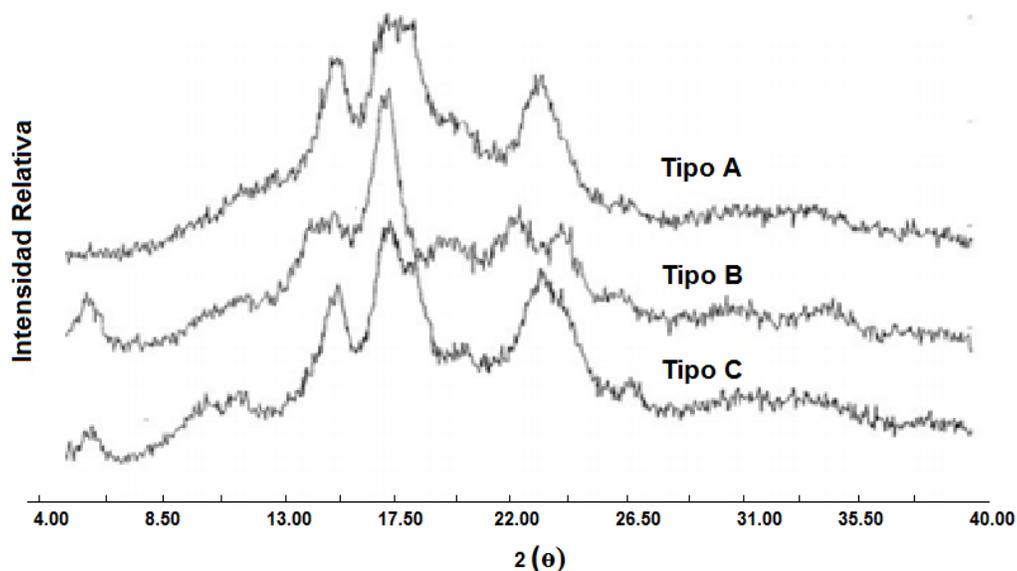


**Figura 4.** Modelo estructural de la amilopectina (Aguilar-Chávez, 2007).

Los tipos de cristales en los gránulos de almidón son tipo A y tipo B, y una mezcla de los dos conocidos como tipo C, los cuales se forman en los cereales, tubérculos y legumbres respectivamente (Colonna *et al.*, 1982; Buléon *et al.*, 1998) (Figura 5). El contenido de agua es además esencial cuando se investiga la cristalinidad de los almidones. El almidón seco tiene un patrón de rayos X completamente amorfo, el porcentaje de cristalinidad en los almidones de tubérculos o raíces tuberizadas (patrón tipo B) varía con el incremento en los contenidos de agua (Cleven *et al.*, 1978; Buléon *et al.*, 1982; Buléon *et al.*, 1998).

Imberty et al. (1988) proponen un modelo cristalino para el almidón con estructura tipo A, en donde las dobles hélices enrolladas se encuentran empacadas en unidades monoclinicas, con ocho moléculas de agua. El cristal de celda unitaria es de 2.124 nm de ancho, 1.172 nm de espesor y 1.069 nm de alto. En el modelo de cristal tipo B, la doble hélice se encuentra empacada de forma hexagonal, con 36 moléculas de agua (Imbert y Pérez, 1988), el ancho y espesor de la celda unitaria del cristal tipo B es de 1.85 nm, con una altura de 1.04nm (Buléon *et al.*, 1998). Existe un área amorfa entre los grupos del cristal, compuesto principalmente por los puntos ramificados de las cadenas de amilopectina (Morrison, 1995).

Las hélices sencillas se denominan cristales tipo V, éstos se forman por la interacción de la amilosa con el yodo, los alcoholes o los ácidos grasos (Sarko y Zugenmainer, 1980). Existen estudios donde se comprueba que las dobles hélices tipo A y tipo B no se pueden enlazar con el yodo (Bear, 1942). La amilosa se encuentra en los gránulos de almidón en forma amorfa, ya que presenta una mayor velocidad de degradación por la  $\alpha$ -amilasa (Zobel, 1988). Aún se desconoce cómo una planta crea diferentes formas cristalinas.

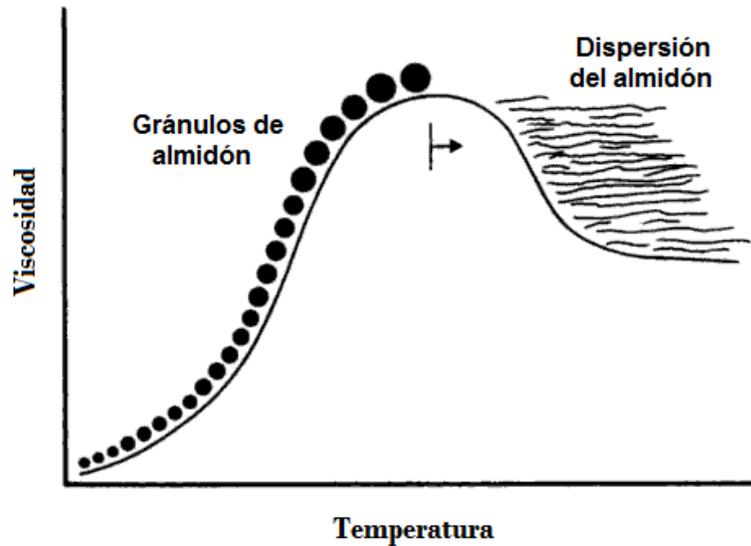


**Figura 5.** Patrones de difracción de almidones tipo A, B y C (Spence y Jane 1999).

## **2.2.4 Propiedades funcionales del almidón**

### **2.2.4.1 Gelatinización**

Los gránulos son insolubles en agua fría, pero se hidratan a medida que el medio acuoso comienza a calentarse, a este proceso se le denomina gelatinización. Este fenómeno origina la pérdida del orden molecular (colapso molecular) dentro del gránulo, cambiando de una forma semicristalina a una forma eventualmente amorfa. Al absorber agua en el gránulo de almidón, las zonas amorfas son las que se hidratan con mayor facilidad, teniendo un mayor movimiento molecular dentro del gránulo en comparación con las áreas cristalinas (Badui, 2006; Hosene *et al.*, 1986). En la figura 6 se puede observar el intervalo de temperatura para producir una gelatinización total del gránulo, los gránulos se hinchan y retienen un máximo de agua hasta que se rompen y producen una dispersión de moléculas de amilosa y amilopectina (Badui, 2006). En el fenómeno de difusión del agua en el interior del gránulo de almidón, ocurre una adsorción de agua que origina que los enlaces por puente de hidrógeno en la región amorfa se rompan, permitiendo que el agua se asocie con los grupos hidroxilos libres. Cuando la cantidad de agua es limitada, no ocurre una gelatinización completa en el intervalo usual de temperatura, sin embargo conforme la temperatura se incrementa las regiones cristalinas funden (Gómez-Aldapa, 2001). La gelatinización es una transición de estado (estructura cristalina) a otro desordenado en el que se absorbe calor. Los geles que se obtienen después del proceso de gelatinización presentan distintas propiedades dependiendo del contenido amilosa/amilopectina (Tester y Debon, 2000). La temperatura a la que ocurre este proceso se le conoce como temperatura de gelatinización ( $T_g$ ). El proceso de gelatinización puede estar influenciado por factores como el tiempo, temperatura, humedad, almacenamiento, y/o preparación del material, es por ello que se utilizan diferentes técnicas para su estudio, las cuales permiten conocer las propiedades físico-químicas y estructurales de los gránulos de almidón (difracción de rayos X, viscosidad, digestibilidad enzimática, resonancia magnética nuclear, calorimetría diferencial de barrido) (Biliaderis *et al.*, 1998; Fukuoaka *et al.*, 2002).



**Figura 6.** Gelatinización del almidón (Badui, 2006).

#### 2.2.4.2 Retrogradación

Cuando las moléculas de almidón gelatinizado comienzan a reordenarse se utiliza el término retrogradación, formando estructuras ordenadas, pasando de un estado amorfo a un estado cristalino, totalmente opuesto a la gelatinización. Este fenómeno depende de diversos factores tales como tipo y concentración del almidón, pH, intervalos de temperatura, presencia de compuestos como los lípidos monocilglicéridos que retardan el proceso de retrogradación mediante la formación de complejos almidón-lípidos (Biliaderis y Prokopowich, 1994).

La retrogradación consiste en dos procesos (Biliaderis, 1991):

- 1) Gelación de las moléculas de amilosa lixiviadas durante la gelatinización.
- 2) Recristalización de la amilopectina.

Ambos polímeros están sujetos a la retrogradación, pero la amilopectina es la molécula que más influye en los cambios que se suscitan en los alimentos que contienen almidón cuando son almacenados (Biliaderis y Prokopowich, 1994).

La retrogradación se relaciona de manera directa con el envejecimiento del pan; dicho envejecimiento puede hacerse reversible con calor húmedo, siempre y cuando el almidón no se encuentre en un estado muy avanzado de retrogradación.

1. En el proceso de gelación de las moléculas de amilosa durante la gelatinización, ocurre una fusión de la región amorfa, es una transición hélice-enrollamiento al azar facilitada por la hidratación, donde se difunden en medio acuoso las cadenas de amilosa teniendo mayor movilidad molecular en el interior del gránulo. El hinchamiento del gránulo es reversible en este punto (Tester y Debon, 2000), sin perderse las propiedades ópticas del gránulo (birrefringencia). Dependiendo de la concentración de almidón gelatinizado durante el enfriamiento, la dispersión puede adquirir una consistencia pastosa suave o gel (Doublier y Choplin, 1989). La asociación molecular de la mezcla de amilosa y amilopectina involucra principalmente la formación de enlaces de hidrógeno entre las cadenas. La gelación de amilosa se realiza en pocas horas (fuera del gránulo) mientras que la de la amilopectina lleva más tiempo y generalmente permanece dentro del gránulo hinchado donde lentamente cristaliza (Waniska y Gómez, 1992). Por esta razón la amilosa debido a su naturaleza lineal es la responsable de la gelación del almidón (Biliaderis, 1991), pudiendo formar geles firmes a concentraciones bajas de almidón (1.5 %) (Gómez-Aldapa, 2001). A diferencia de la gelación de la amilosa, la gelación de la amilopectina es un proceso más lento que requiere mayor concentración de polímero ( $\geq 15$  %); estos geles pueden ser revertidos por calentamiento a 100 °C. La lenta velocidad de gelación-recristalización de la amilopectina corresponde cinéticamente a los eventos de envejecimiento del pan (Lineback y Rasper, 1998).
2. La recristalización de la amilosa y amilopectina, donde debido al calentamiento continuo se desintegran las zonas cristalinas, el hinchamiento del gránulo es irreversible debido a la disociación de las dobles hélices propias de la región cristalina (amilopectina), perdiendo finalmente su estructura (Lai y Kokini,

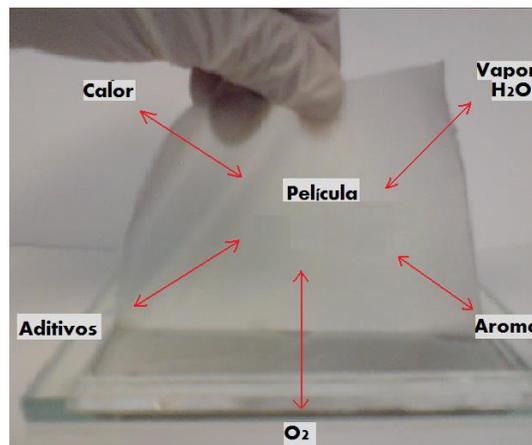
1991), la formación del gel se debe a que la amilosa fuera del gránulo forma una malla tridimensional (Biliaderis, 1991). La retrogradación o cristalización de los geles de almidón formados en lapsos de tiempo cortos se deben a la restructuración de la amilosa posterior al proceso de enfriado y los cambios que ocurren en lapsos mayores de tiempo en los geles se debe a la cristalización de la amilopectina, la restructuración gradual y formación de cristales originada por la amilopectina viene acompañada de un incremento gradual en la rigidez y la separación de fases entre el polímero y el solvente (sinéresis), se afecta la textura, digestibilidad y aceptabilidad de los productos a base de almidón por parte del consumidor (Tester y Debon, 2000). generalmente este fenómeno se puede presentar en geles de almidón (películas o empaques naturales) productos horneados, fritos o extruidos. La retrogradación del almidón o el endurecimiento de los productos, es más lenta a medida que incrementa el contenido de humedad (Singh *et al.*, 2007).

#### **2.2.4.3 Formación de película**

Las películas son estructuras preformadas y colocadas posteriormente en el alimento, actúan como barrera a la transferencia de gases ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$ ) proveen un medio para acarrear aditivos (Figura 7). Son elaboradas a partir de sustancias poliméricas naturales que se pueden consumir sin ningún riesgo, aunque también pueden ser elaboradas con polímeros sintéticos o mezclas entre polímeros naturales y sintéticos, en ocasiones pueden aportar algunos nutrientes (proteínas, vitaminas, antioxidantes). El interés por las películas de almidón es debido a las funciones y ventajas que presentan como lo son (Guilbert y Biquet, 1995; Krochta y De Mulder-Johnston, 1997):

1. No existe riesgo al consumidor al ser ingeridas.
2. Costo de materias primas es generalmente bajo.
3. Su uso reduce contaminación ambiental.

4. Pueden ser utilizadas en alimentos heterogéneos como barrera entre los componentes (recubrimiento).
5. Baja permeabilidad a gases (oxígeno y CO<sub>2</sub>)
6. Se emplean como vehículos para incorporar aditivos.
7. Pueden mejorar las propiedades mecánicas o la integridad estructural de un producto alimentario.



**Figura 7.** Funciones selectivas de películas de películas elaboradas con sustancias poliméricas naturales.

El almidón es utilizado en la industria de alimentos como estabilizante, espesante y gelificante (formar geles en medios acuosos como resultado de la formación de puentes de hidrógeno e interacciones intermoleculares). Debido a sus propiedades filmogénicas pueden utilizarse en la elaboración de envoltentes o películas degradables (Guilbert y Biquet, 1995). Cuando una solución de almidón es vertida sobre una superficie y secada, forma películas que poseen características específicas de plasticidad, resistencia a la tensión, claridad y solubilidad. Estas características están determinadas por la extensión de enlaces de hidrógeno intermoleculares, los cuales dependen de los rasgos estructurales de los almidones, entre los cuales se encuentran la presencia o ausencia de ramificaciones, grupos funcionales con carga, grado de sustitución y masa molar. Se ha observado que los polisacáridos con masa molar grande y estructura lineal

forman películas fuertes que se desmoldan fácilmente, mientras que los polisacáridos muy ramificados, aniónicos o no, forman películas débiles que se fragmentan cuando se intenta removerlas de la superficie donde se forma la película (Nieto, 2009). Debido a su naturaleza hidrofílica hace que las películas elaboradas con almidón presenten una baja resistencia a la pérdida del agua, pero eficientes barreras contra compuestos de baja polaridad, su selectividad al oxígeno y dióxido de carbono, condiciona la creación de atmósferas modificadas en el interior del alimento lo que se traduce en un aumento de la vida útil del producto (Parra *et al.*, 2004).

El almidón es un material calificado como formador de películas, la elaboración de éstas frecuentemente implica la formación de un gel y evaporación del solvente. (García *et al.*, 1998; Salvador *et al.*, 1999; García *et al.*, 2000; Yang y Paulson, 2000; Tapia-Blácido *et al.*, 2005).

### **2.2.5 Temperatura de transición vítrea**

La fusión de un polímero cristalino produce la formación de un fundido, el cual puede ser súper-enfriado a un estado plástico con características viscoelásticas, o bien a un estado vítreo sólido. El estado físico de los materiales amorfos, plástico o vítreo definirá sus propiedades mecánicas. La transición de fase que ocurre entre el estado vítreo al plástico es conocida como transición vítrea.

A temperaturas bajas los materiales amorfos son duros y frágiles, es decir están en estado vítreo (Sperling, 1986) pero al incrementar la temperatura se puede originar un cambio de tales materiales a un estado plástico, más flexibles con mayor movilidad molecular que el estado anterior, este proceso ocurre a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). El valor de  $T_g$  de los polímeros se define como la temperatura en la cual el material se ablanda ocasionado por el movimiento molecular coordinado de las moléculas.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es el parámetro más importante en la determinación de las propiedades mecánicas de los polímeros amorfos y en el control de la velocidad de cristalización de los materiales amorfos (Biliaderis *et al.*, 1986; Levine y Slade, 1986; Orford *et al.*, 1989; Roos, 1995; Schenz, 1995).

Existen estudios donde se reporta la  $T_g$  de almidones de diferentes fuentes botánicas así como el efecto de la humedad sobre la disminución de  $T_g$ , demostrando el efecto plastificante del agua, la técnica mayormente utilizada para los análisis de transición vítrea es la calorimetría diferencial de barrido (CDB) (Zeleznaek y Hosenev, 1987, Kalichevsky *et al.*, 1992).

### **2.2.6 Películas con almidones modificados**

Los almidones nativos de diferentes fuentes botánicas presentan propiedades únicas, sin embargo presentan ciertas limitaciones funcionales en un amplio rango de la industria de empaques, debido a los inconvenientes mencionados anteriormente (baja resistencia al esfuerzo de corte, alta retrogradación y sinéresis), es por ello que se realizan los procesos de modificación en los almidones para introducir alguna funcionalidad específica, cambiando las propiedades finales de éste (Thomas y Atwell, 1999). Las modificaciones químicas comprenden la oxidación, estabilización y despolimerización, formación de enlaces cruzados, aunque generalmente los almidones modificados suelen ser obtenidos mediante la combinación de más de dos procesos. Zamudio-Flores *et al.* (2010) reportaron valores de biopelículas con almidón nativo de plátano en propiedades de esfuerzo de ruptura de 2.5 MPa y en almidones oxidados al 1.5 % reportan valores de 7 MPa, mientras en porcentaje de elongación para los almidones nativos fue de 68 % y para los almidones oxidados fue de 43 %, comprobando que el uso de almidones modificados reforzó la matriz estructural de las biopelículas. García-Tejada (2008) reporta el mismo comportamiento de

incremento en las propiedades mecánicas y una reducción en a la barrera al oxígeno.

### **2.2.6.1 Almidón termoplástico**

El almidón termoplástico (por sus siglas en inglés TPS, thermoplastic starch) es un material que se obtiene por la ruptura (modificación) estructural dentro del gránulo de almidón cuando éste es procesado con un bajo contenido de agua, bajo la acción de fuerzas térmicas y mecánicas en presencia de plastificantes (glicerol es el más usado) que no se evaporan fácilmente durante el procesamiento (Bastioli, 2001). El TPS presenta varios atributos, además de su biodegradabilidad, es un material renovable, flexible y se puede acondicionar muy fácilmente a diferentes procesos de termoplastificación usando equipos estándar utilizados en la fabricación de polímeros sintéticos, tales como inyección por moldeo, extrusión por soplado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, extrusión de película plana y radiación por moldeo (Van Soest *et al.*, 1996; Zhai *et al.*, 2003). El almidón termoplástico se puede preparar por extrusión o por casting (vertido en placa) en presencia de glicerol o cualquier otro material plastificante. Las propiedades mecánicas se ven mejoradas en las películas con almidón termoplástico, éstas dependerán de la concentración, tipo de plastificante utilizado así como de las condiciones para su preparación. Los almidones ricos en amilosa se emplean en la elaboración de películas termoplásticas, reforzando las estructuras formadas, las películas obtenidas resultan ser más resistentes comparadas con las películas de almidón rico en amilopectina. El carácter hidrofílico del almidón termoplástico aumenta su sensibilidad a la humedad ambiental (Rankin, *et al.*, 1958), y la presencia de un alto contenido de glicerol acentúa dicho comportamiento. El almidón de papa termoplastificado cambia su estructura durante su almacenamiento llegando a ser más quebradizo (van Soest, *et al.*, 1996). Estudios realizados en películas de almidón elaboradas con el método de vertido en placa y

plastificadas con glicerol, presentan mayormente una estructura amorfa (Lourdin, *et al.*, 1995; Rindlav, *et al.*, 1997; Rindlav-Westling, *et al.*, 1998).

La velocidad de secado en las películas termoplastificadas influye directamente en su cristalinidad, reportando que a temperaturas de secado mayores a 50 °C las películas presentan mayor porcentaje amorfo y a temperaturas de 20 °C el porcentaje de cristalinidad tipo B observado depende de la humedad relativa durante el secado, reportando mayor cristalinidad a elevada humedad relativa (Rindlav-Westling, *et al.*, 1998). Muscat *et al.* (2012) reportaron que al adicionar glicerol como plastificante incrementó la permeabilidad al vapor de agua no importando la fuente de obtención de almidón. Bertuzzi *et al.* (2007), reportaron también un incremento de la permeabilidad al vapor de agua con la adición de glicerol mostrando valores de  $3.4 \times 10^{-10}$  g /m s Pa sin glicerol, de  $4.5 \times 10^{-10}$  g /m s Pa en las películas con 30 g de glicerol / 100 g de almidón y de  $7 \times 10^{-10}$  g/m.s.Pa, 60 g por cada 100 gramos de almidón.

El uso de almidones modificados como los termoplásticos empleados en la elaboración de plásticos, generalmente presentan estabilidad a temperaturas altas, son materiales renovables de bajo costo y presentan alta biodegradabilidad (Acosta, *et al.*, 2006), sin embargo presentan inconvenientes: alta afinidad al agua y baja resistencia mecánica comparados con los sintéticos, éstas desventajas pueden subsanarse con la incorporación de otros componentes como polímeros sintéticos, celulosa, nanopartículas etc.

### **2.2.7 Mezclas de almidón con polímeros sintéticos**

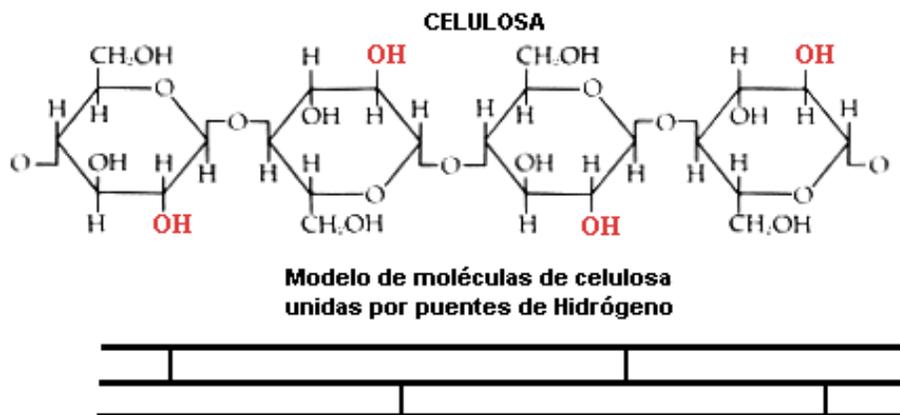
Las propiedades de barrera a la humedad de las películas de almidón no son comparables con las que presentan las películas sintéticas debido a que éstas son de carácter hidrofóbico (Krochta y De Murder-Johnston, 1997; Mali, *et al.*, 2004). Existen reportes de las propiedades mecánicas en películas de almidón y de películas sintéticas, donde se puede apreciar claramente la superioridad éstas últimas (Petersen *et al.*, 1999; Aguilar-Méndez, 2005).

Arvanitoyannis et al. (1998) observaron que al adicionar una baja concentración de almidón de arroz (< 30 %) en películas de polietileno de baja densidad, las propiedades mecánicas no se ven alteradas significativamente. Las películas elaboradas de polietileno presentaron valores de 8.34 MPa para el esfuerzo máximo de fractura y 195 MPa para el módulo de Young. En este mismo estudio se evaluó la mezcla del polietileno con el almidón de arroz en una relación de 95-5 p/p, reportaron valores para el esfuerzo máximo de fractura de 7.89 MPa y para el módulo de Young de 176 MPa, la reducción en las propiedades mecánicas respecto a las que presentaron las películas de polietileno es atribuida a la poca compatibilidad química entre el polietileno y el almidón. Estudios realizados por Holton et al. (1994) y Bastioli (1998), reportan el mismo comportamiento de reducción en las propiedades mecánicas conforme se incrementa el contenido de almidón en las mezcla.

## 2.2.8 Mezclas de almidón con polímeros naturales

### 2.2.8.1 Películas de almidón con incorporación de celulosa

La celulosa es el compuesto orgánico más abundante en la naturaleza constituye una fuente de glucosa prácticamente inagotable que se renueva de forma continua mediante la fotosíntesis, para el organismo humano la celulosa es parte de la fibra cruda debido a que no cuenta con las correspondientes enzimas (celulasas) en el tracto gastrointestinal como los herbívoros. Se encuentra en las paredes celulares de las frutas, hortalizas y cereales. Es un homopolisacárido lineal de unidades de D-glucopiranosas, unidos mediante enlaces  $\beta$ -(1-4) (Figura 8), su alta resistencia mecánica y química se debe a que sus cadenas paralelas se alinean sobre un eje longitudinal y establecen un gran número de puentes de hidrógeno intermoleculares lo que da origen a microfibras altamente estructuradas. Tiene zonas cristalinas y amorfas. La celulosa es considerada como un agente formador de película ya que es capaz de formar redes continuas en solución acuosa, son empleadas para controlar la difusión del oxígeno y dióxido de carbono con el fin de retrasar los procesos de maduración de frutos y vegetales, por otro lado las propiedades de barrera a la humedad de las películas a partir de celulosa no son tan bondadosas, éstas se pueden mejorar con la incorporación de sustancias hidrofóbicas (Pérez-Báez, 2003).



**Figura 8.** Estructura química de la celulosa (Badui, 2006).

Müller et al. (2009) reportaron el efecto de la adición de fibras de celulosa en películas de almidón de yuca, glicerol y goma guar, los valores reportado para las películas sin fibras de celulosa fueron: Esfuerzo de ruptura 2 MPa, elongación 21 % y 25 MPa para el módulo de Young. Al incorporar fibras a una concentración de 0.30 g /g de almidón seco, los parámetros mecánicos reportados fueron mayores, reportando en la fuerza a la fractura un valor de 20 MPa, 5 % de elongación y 630 MPa para el módulo de Young. Este incremento en las propiedades mecánicas es atribuido a su similitud en la estructura química, generando una buena unión a través de puentes de hidrógeno.

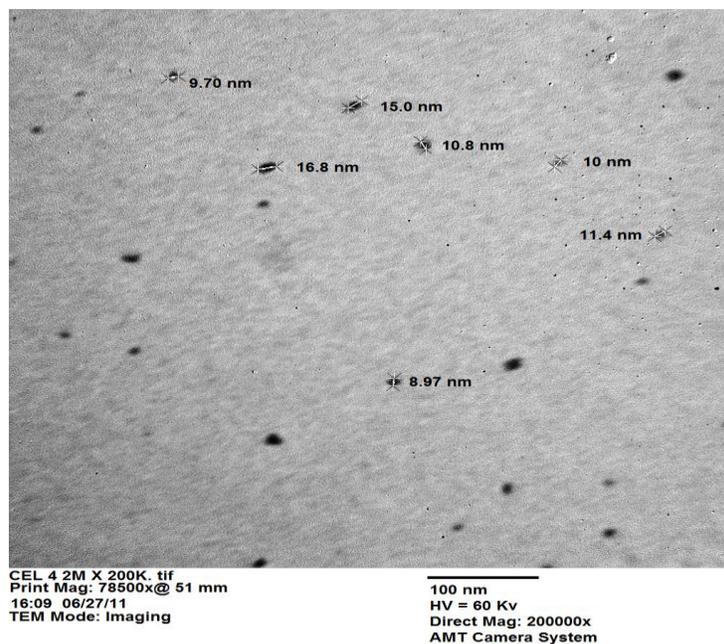
#### **2.2.8.2 Películas de almidón con incorporación de nanopartículas de celulosa**

Las nanopartículas de celulosa son nanomateriales de bajo costo empleados en materiales de empaques para reforzar su estructura y mejorar sus propiedades mecánicas y de barrera (Podsiadlo *et al.*, 2005) a través de interacciones entre los elementos que forman una red (filtro) conectada por puentes de hidrógeno, siempre y cuando haya una buena dispersión de las nanopartículas en la matriz (Anglés y Dufresne, 2001; Nakagaito *et al.*, 2009).

Las cadenas de celulosa se sintetizan para formar nanopartículas, que son, haces alargados de moléculas estabilizadas a través de enlaces de hidrógeno. Las nanopartículas tienen un diámetro nanométrico de 2 a 20 nm y longitudes que van desde unos pocos cientos de nanómetros hasta unos pocos micrómetros (Figura 9) (Azizi Samir *et al.*, 2005). Los materiales de relleno que se encuentran en el rango nanométrico se llaman nanopartículas (nanorefuerzos) y sus compuestos con polímeros se denominan nanocompuestos (Alexandre y Dubois 2000).

Una dispersión uniforme de las nanopartículas aumenta el área interfacial de relleno con la matriz, cambiando la movilidad molecular, el comportamiento de relajación, las propiedades térmicas y mecánicas del material (Vaia y Wagner,

2004). Actualmente la incorporación de componentes como fibra, nano-arcilla, celulosa y nanopartículas de celulosa como agentes de reforzamiento o relleno en las películas de almidones han sido y están siendo investigados, reportando mejoras debido al efecto de reforzamiento que imparte a la matriz polimérica en la película, mejorando las propiedades de barrera y las propiedades mecánicas. (Jiménez, *et al.*, 2012). Se han reportado mejoras en la permeabilidad del vapor de agua con la incorporación de micro partículas (Carvalho, *et al.*, 2001) o nanopartículas (Tang, *et al.*, 2008; Yu, *et al.*, 2009).



**Figura 9.** Micrografía de transmisión electrónica (TEM) de nanopartículas de celulosa (Aila-Suárez *et al.*, 2013).

De Moura *et al.* (2011) estudiaron el efecto de la incorporación de nanopartículas de quitosano en películas de carboximetilcelulosa sobre las propiedades mecánicas y de barrera al vapor agua. Reportando valores de 5 MPa en esfuerzo a la fractura, 408 MPa en el módulo de Young y 6 % para la elongación, en películas sin nanopartículas. Al adicionar las nanopartículas (59 nm) reportaron valores de 18 MPa para esfuerzo a la fractura, 390 MPa para el módulo de Young

y 5.7 % para la elongación. En el mismo estudio se reportó una disminución de la permeabilidad al vapor de agua, encontrando valores de  $3.1 \times 10^{-10} \text{ g / m s Pa}$  para las películas sin nanopartículas y valores de  $1.8 \times 10^{-10} \text{ g / m s Pa}$  en las películas con nanopartículas. Tal comportamiento fue atribuido a la inclusión de nanocomponentes, dificultando la difusión de agua a través de las películas y a las interacciones entre los elementos que forman una red (filtro) conectada por puentes de hidrógeno, siempre y cuando haya una buena dispersión de las nanofibras en la matriz (Anglés y Dufresne, 2001). Se reportaron estudios similares por Azeredo, et al. (2010), en donde encontraron que el incremento en la concentración de nanofibras en las formulaciones, incrementaban los valores de las propiedades mecánicas, mejorándolas, así como también una notable reducción fue encontrada en los valores de permeabilidad al vapor de agua. Teixeira et al. (2009) observaron el efecto reforzante de nanofibras de celulosa de yuca en películas a base de almidones termoplásticos, las películas que no contenían las nanofibras reportaron valores de esfuerzo de fractura de 1.8 MPa, elongación de 29.8 % y para el módulo de Young valores de 16.8 MPa mientras que la incorporación de nanopartículas de celulosa de yuca al 10 % mostró cambios en el esfuerzo de ruptura con valores de 2.8 MPa, en la elongación reportaron valores de 76.5 % y para el módulo de Young los valores fueron de 25.8 MPa.

Azeredo et al. (2010) observaron mejoras en las propiedades mecánicas de películas elaboradas con quitosano, glicerol, al incorporar nanofibras de celulosa (4, 4.3 y 2.91 % en base seca respectivamente) los valores que reportan para el módulo de Young ( $E$ ) fueron de 1462 MPa, para el esfuerzo máximo de fractura ( $\sigma$ ) de 47.51 MPa y para la elongación ( $\%EL$ ) de 6.28. Por otro lado Moura et al. (2011) observaron un comportamiento similar al reportado por Azeredo et al. (2010), determinaron que a medida que el tamaño de partícula del nanomaterial se reduce, las propiedades mecánicas mejoran, el estudio lo realizaron en películas de carboximetilcelulosa con la incorporación de nanopartículas de quitosano, en donde las mejores propiedades mecánicas reportadas fueron con nanopartículas

de 110 nm de tamaño, los valores del módulo de Young fueron de 320 MPa y para la elongación de 8.1 %. Kvien et al. (2007) reportaron que la adición de nanocelulosa en películas de almidón de papa y sorbitol mejora hasta un 25 % los valores del módulo de Young, un 21 % el esfuerzo de fractura y un 28 % para los valores de elongación.

### **2.2.9 Factores que afectan las propiedades de las películas de almidón**

El tiempo de almacenamiento, temperatura y humedad relativa ambiente son factores que se deben de considerar en la elaboración de las biopelículas con fines de empaques para alimentos.

Existen pocos estudios que analizan el cambio de las propiedades de películas elaboradas a base de almidón en función del tiempo de almacenamiento y el efecto de la temperatura y humedad relativa del medio de almacenamiento.

Los cambios en las propiedades mecánicas de las películas a base de almidón durante almacenamientos prolongados, han reportado una disminución en la elongación, mostrando efecto inverso para el módulo de Young y esfuerzo máximo de fractura, debido a un incremento en la estructura hélice formada por la amilopectina (Soest y Knooren, 1997; Soest y Vliegenthart, 1997; Forssell, *et al.*, 1999). Se ha reportado que dichos cambios podrían ser causados por la reorientación y/o cristalización de las moléculas de amilosa y amilopectina, teniendo un grado determinado de cristalinidad, el grado de cristalinidad está en función del tiempo de almacenamiento y se puede observar a través de estudios de difracción de rayos X.

En películas de almidón los estudios de difracción de rayos X comúnmente pueden ser relacionados directamente con las propiedades mecánicas, se ha reportado una estrecha relación del porcentaje de cristalinidad con el módulo de

Young y esfuerzo máximo de tensión, a mayor porcentaje de cristalinidad existe una menor elasticidad y mayor rigidez de las películas (Forssell, *et al.*, 1999; Standing, *et al.*, 2001; Zamudio-Flores, 2005; Zamudio-Flores *et al.*, 2010). En películas elaboradas con almidón se reporta que la permeabilidad al vapor de agua no se modifica al incrementar los días de almacenamiento (Zamudio-Flores, 2005). Mali *et al.* (2006) reportaron que los valores de permeabilidad al vapor de agua en el día cero de almacenamiento era de  $5.37 \times 10^{-11} \text{ g / m s Pa}$ , mientras que a los 90 días de almacenamiento se reportaron valores de  $5 \times 10^{-11} \text{ g / m s Pa}$ , sin hallar diferencia estadística significativas respecto al tiempo de almacenamiento.

Vargas *et al.* (2012) estudiaron el efecto de la temperatura y humedad relativa en las propiedades mecánicas y en la velocidad de degradación de películas de harina de plátano con Etilen-Vinil-Alcohol (EVOH) y glicerol elaboradas por extrusión. El efecto del tiempo de almacenamiento (40 h) en las películas de harina de plátano al 60 %, EVA al 25 % y glicerol al 15 % a las temperaturas de -20, 4.5, 23 y 80 °C mostraron efecto en las propiedades mecánicas. A medida que la temperatura disminuía los parámetros de esfuerzo a la fractura y módulo de Young también, a temperatura de 80 °C los valores reportados para el esfuerzo a la fractura fueron de 21.64 MPa, para el módulo de Young de 1414.3 MPa y para la elongación de 3.33 %. A temperatura de -20 °C los valores reportados de esfuerzo a la fractura fueron de 8.15 MPa, para el módulo de Young de 132.1 MPa y para la elongación de 49.69 %. El comportamiento en las propiedades mecánicas de las muestras expuestas a 80 °C lo atribuyeron a la reducción del contenido de plastificantes, tal reducción disminuyó la movilidad en la red polimérica aumentando las interacciones entre los polímeros y muy probablemente la reorganización de las moléculas generando estructuras más rígidas. En el mismo estudio se evaluó el efecto de la humedad relativa de almacenamiento a 40 h en 33, 50, 69 y 97 % HR, observando modificaciones en los parámetros mecánicos, reportando valores de esfuerzo a la fractura de 11.11 MPa a 33 % HR y de 8.62 MPa a 97 % HR. Para el módulo de Young los valores a 33 % HR fueron

de 160.47 MPa y a 97 % HR fueron de 139.9 MPa, la reducción en las propiedades mecánicas con el incremento en la humedad relativa se debe a un aumento en el contenido de agua dentro de la matriz polimérica originando mayor movilidad de las cadenas de los polímeros, restringiendo una posible reorganización. El comportamiento reportado por Vargas et al. (2012), concuerda con el efecto presentado por Zamudio-Flores et al. (2010) donde estudios realizados comprueban una reorientación molecular y recristianización del almidón, lo que modifica las propiedades de barrera y mecánicas.

En el mismo estudio Vargas et al. (2012) observaron mayor velocidad de degradabilidad en películas expuestas a temperaturas y humedades relativas extremas exhibiendo un rápido deterioro cuando se almacenaron a -20 y a 80 °C. A temperaturas de -20 °C reportaron que las películas presentaron agrietamientos causadas por el congelamiento y descongelamiento (debido a la formación de cristales de hielo que rompen la estructura de los polímeros biológicos). En las muestras expuestas a 80 °C observaron grandes grupos agregados y material degradado debido a una despolimerización del almidón, como consecuencia se disminuyó la cristalinidad y masa molar, facilitando el rompimiento de la matriz polimérica, siendo accesible y susceptible la degradación por microorganismos.

En un estudio realizado por Zamudio-Flores et al. (2010), reportan que el almacenamiento de las biopelículas provoca un incremento en la cristalinidad, debido a un reordenamiento de las cadenas de amilosa, seguido por un reordenamiento de las cadenas de amilopectina. Reportando valores de Esfuerzo a la fractura de 3 MPa, 9 MPa y 13 MPa, a los días de almacenamiento de 0, 90 y 120. En el mismo estudio se reportó un incremento de los valores del módulo de Young a medida que incrementaba el tiempo de almacenamiento, sin embargo no fue así para los valores de elongación, estos disminuyeron. El comportamiento se ha reportado en otras investigaciones (Vargas *et al.*, 2012).

### III.- JUSTIFICACIÓN

El aumento en el consumo de plásticos derivados del petróleo en todo el mundo ha incrementado año con año generando problemas de contaminación. La demanda creciente de alimentos saludables y ecológicos ha provocado un crecimiento en investigaciones biotecnológicas tendientes al desarrollo de nuevos sistemas de empaqueo de alimentos, amigables con el medio ambiente. Las biopelículas o bioempaques son una alternativa; constituidas por polímeros de fuentes naturales (i.e. polisacáridos, proteínas y/o lípidos). En muchos casos éstas se elabora a partir de materiales poliméricos abundantes en la naturaleza o de subproductos descartables de la industria alimentaria (almidones, pectinas, celulosas, proteína de suero de leche, gelatina, caseinatos, etc), lo cual ofrece la oportunidad de disminuir los desperdicios, o utilizar fuentes alternas como lo son los recursos agrícolas regionales, convirtiéndolos en una fuente de materia prima. Gran número de investigaciones se han centrado sobre las biopelículas a base de almidón como una alternativa de solución a la contaminación. Debido a su abundancia y bajo costo de producción, existe interés en su utilización como componente de películas biodegradables. Las características que muestra el almidón como material de empaque en películas son: claridad, flexibilidad, y excelente barrera al oxígeno, sin embargo las propiedades de barrera al vapor de agua no son comparables con las que presentan las películas sintéticas debido a que éstas son de carácter hidrofóbico. La búsqueda de películas con mejoras en las propiedades de barrera y mecánicas, ha dado lugar al uso de nuevas fuentes de almidón, mezclas con polímeros sintéticos o incorporación de polímeros naturales como celulosa y nanocelulosa.

Las principales fuentes de almidón son el maíz (79 %) papa (9 %) y tapioca (7 %). El maíz y la papa en México son utilizados principalmente para consumo humano además de exportar gran parte de su producción (más del 50 %), debido a su gran demanda, menos del 25 % es destinado a la industria. México no es un país

autosuficiente en estas cosechas para la obtención de almidón, por lo que es muy importante investigar nuevas fuentes de obtención.

Pocos estudios reportan la extracción y caracterización de almidón a partir de la raíz tuberizada de la planta del chayote. Las propiedades del almidón de chayotextle presentan mayor viscosidad al ser comparada con su homólogo, el almidón de papa, pudiendo generar películas más estables a la temperatura, por otro lado el alto rendimiento en la extracción del almidón del tubérculo de chayote lo hacen atractivo para usarse como sustituto de almidones comerciales. La evaluación del potencial del almidón de chayotextle como biopolímero en la elaboración de películas convierte a los productos agrícolas regionales de Tulancingo, Hgo. (tubérculo de chayote) en materia prima en este campo, además de coadyuvar a la disminución de la contaminación ambiental generada por desechos sólidos por el uso de plásticos sintéticos.

## **VI.- OBJETIVOS**

### **4.1. Objetivo general**

Elaboración y evaluación de las propiedades mecánicas, estructurales, térmicas, degradativas y de transferencia de películas elaboradas con almidón de la raíz tuberizada de la planta del chayote incorporando celulosa o nanopartículas de celulosa bajo distintas condiciones de almacenamiento (humedad relativa y temperatura) a 3 y 5 días.

### **4.2. Objetivos específicos**

1. Evaluar el efecto de los días de almacenamiento (3 y 5 días) sobre las propiedades mecánicas de películas elaboradas con almidón de la raíz tuberizada de la planta del chayote incorporando celulosa o nanopartículas de celulosa.
2. Determinar el efecto de humedades relativas de almacenamiento a 33 %, 69 % y 90 %, sobre las propiedades mecánicas en películas elaboradas con almidón de la raíz tuberizada de la planta del chayote incorporando celulosa o nanopartículas de celulosa.
3. Evaluar el efecto de las temperaturas de almacenamiento a -80, 4, 25 y 70 °C sobre las propiedades mecánicas en películas elaboradas con almidón de la raíz tuberizada de la planta del chayote incorporando celulosa o nanopartículas de celulosa.
4. Determinar el efecto de la temperatura y las humedades relativas de almacenamiento en la estructura cristalina de las películas elaboradas con almidón de la raíz tuberizada de la planta del chayote incorporando

nanopartículas de celulosa a través de las pruebas de difracción de rayos X.

5. Determinar el efecto de la temperatura y las humedades relativas de almacenamiento sobre la velocidad de biodegradación en películas elaboradas con almidón de la raíz tuberizada de la planta del chayote incorporando nanopartículas de celulosa.
6. Determinar el efecto de la temperatura y las humedades relativas de almacenamiento sobre la estabilidad térmica de las películas elaboradas con almidón de la raíz tuberizada de la planta del chayote incorporando nanopartículas de celulosa.
7. Determinar el efecto de la temperatura y las humedades relativas de almacenamiento en la transferencia al vapor de agua en películas elaboradas con almidón de la raíz tuberizada de la planta del chayote incorporando nanopartículas de celulosa.

## V.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

### 5.1 Problemática ambiental

La Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial (ONU DI, 2007) define la palabra “**desecho**” como todo lo que es generado como producto de una actividad, por acción directa del hombre o por la actividad de otros organismos vivos, formándose una masa heterogénea que es difícil de reincorporar a los ciclos naturales.

Un desecho es “cualquier tipo de material que esté generado por la actividad humana y que está destinado a ser desechado”. Los desechos sólidos se definen “como aquellos desperdicios que no son transportados por agua y que han sido rechazados porque no se van a utilizar. Estos desechos incluyen diversos materiales combustibles como plástico, papel, entre otros” (Henry y Heinke, 1999). Los plásticos tienen una gran versatilidad de usos ya que presentan muy buena manipulación, son ligeros, presentan baja permeabilidad, baja densidad, baja conductividad eléctrica, alta resistencia a la corrosión y alta resistencia a diversos factores químicos y biológicos, estas cualidades hacen que estos polímeros sean de gran uso por la humanidad; Por otro lado su lenta degradación genera problemas de contaminación ambiental.

El aumento en el consumo de plásticos derivados del petróleo en todo el mundo se ha incrementado año con año. Se ha estimado que en 1995 era aproximadamente de 49 millones de toneladas, mientras que en 2007 fue de 183 millones de toneladas, ocasionando serios daños ambientales (El Comercio, 2008).

En México se estima que solamente el 12 % de los plásticos que son desechados, son recolectados. Existen reportes también sobre el consumo anual de plásticos por habitante, en el 2005 fue de 49 kg. Del total consumido, más de un millón de toneladas por año se convierten en desecho (Cristán-Frías, 2003; Janssen y

Moscicki, 2009). Estas cifras de consumo incrementan año con año. La degradación de los plásticos sintéticos es muy lenta, ya que se ha reportado que tardan hasta 500 años (Henry y Heinke, 1999; Moore, *et al.*, 2001; Cristán-Frías, 2003; ONUDI, 2007). El uso indiscriminado de plásticos sintéticos y su persistencia en el ambiente ha estimulado a los industriales e investigadores a desarrollar nuevos materiales o métodos de producción que permitan generar plásticos degradables que presenten las mismas propiedades que los sintéticos pero que tengan periodos de degradación más cortos, haciéndolos amigables con el ambiente. Por otra parte existen fuentes no exploradas y poco estudiadas de polímeros naturales con propiedades interesantes para el uso en empaques degradables, donde su valor agregado se elevaría así como su utilización, tal es el caso del almidón que se extrae de la raíz tuberizada de planta del chayote “Chayotextle”.

## **VI.- HIPÓTESIS**

Las películas elaboradas con almidón de la raíz tuberizada de la planta del chayote y nanopartículas de celulosa, almacenadas a 3 y 5 días bajo diferentes condiciones de humedad relativa y temperatura, presentarán un incremento en las propiedades mecánicas comparadas con las películas elaboradas con celulosa. Las condiciones de almacenamiento cambiarán las propiedades de transferencia al vapor de agua, estructurales, térmicas y degradativas en películas elaboradas con nanopartículas de celulosa.

## **VII.- MATERIALES Y MÉTODOS**

### **7.1 Aislamiento del almidón**

La raíz tuberizada de la planta del chayote (*Sechium edule Sw.*) se compró en la región de Tulancingo, Hidalgo, México, se aisló el almidón utilizando la metodología propuesta por Flores-Gorosquera et al. (2004). La raíz tuberizada "Chayotextle" fue lavado y cortado en piezas pequeñas de 2 cm x 2 cm, posteriormente se molió en una licuadora tipo industrial en lotes (relación chayotextle- agua destilada, 0.6:1), la solución obtenida se filtró a través de tamices de 8" de diámetro modelo RX-29 y mallas (Lab. Test Sieve) No. 40 (0.425 mm), 100 (0.15 mm), 200 (0.075 mm), 270 (0.053 mm) y 325 (0.045 mm), los residuos de cada malla fueron lavados para extraer el almidón restante, una vez terminado el proceso de tamizado se procedió a dejar la solución en reposo para que sedimentara el almidón y se pudiera separar, una vez recuperado el almidón se secó en un horno de convección marca SHEL LAB modelo 11380FX, a 45 °C, por 24 h. El almidón recuperado se trituró en molino de la marca Micro Mill Scienceware Grinding (modelo H37252) durante 1 min para después ser filtrado en un tamiz de 100 (0.15 mm), el polvo recolectado, fue pesado y almacenado para su posterior uso en condiciones ambiente.

### **7.2 Obtención de nanopartículas de celulosa**

Las nanopartículas de celulosa se obtuvieron a través de hidrólisis ácida de la celulosa comercial (Sigma-Aldrich, Irlanda), la celulosa fue mezclada en una solución 6 M de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a 60 °C (relación 1:9), manteniéndola en agitación continua a 250 rpm en un agitador de la marca LABMaster modelo Lightnin (SPX-Mixer), por 40 minutos. Posteriormente las nanopartículas de celulosa obtenidas fueron lavadas varias veces con agua destilada, hasta tener un pH neutro, una vez obtenido el pH se procedió a secarla en un horno de

convección a 50 °C por 12 h, para finalmente ser triturada, filtrada en tamiz de 100 (0.15 mm) y almacenada (Teixeira *et al.*, 2009) a condiciones ambiente.

### **7.3 Formulación y elaboración de películas de almidón de chayotextle, con celulosa o nanopartículas de celulosa.**

Del estudio realizado por Aila-Suárez *et al.* (2013) se eligieron las películas que presentaron las mejores propiedades mecánicas que corresponden a las concentraciones utilizadas. Las películas se prepararon por el método de casting (vertido en placa), la cantidad de almidón empleado fue de 4 g, celulosa de 0.8 g y 1.2 g de nanocompuestos de celulosa, como agente plastificante se usó el glicerol (2 g), las mezclas se disolvieron en 170 ml agua destilada (Cuadro 4). Se utilizó un agitador con control de torca (Lightnin Lab Master) y un dispersador marca TISSUE TEAROR modelo 985370-395, con un vástago de 20 cm de largo y 1 cm de diámetro, la dispersión y plastificación del almidón se realizó a 125 rpm, mientras los nanocompuestos de celulosa se dispersaron a 11,000 rpm por 5 min, posteriormente se mezclaron ambas soluciones y se agitaron a 125 rpm aumentando la temperatura de 30 a 90 °C, alcanzada la temperatura de 90 °C se mantuvo 10 min con agitación constante. Las suspensiones gelatinizadas se centrifugaron a 1000 rpm durante 3 min a 25 °C con la finalidad de eliminar el exceso de burbujas de aire formadas en la solución filmogénica, finalmente se vertieron sobre moldes de vidrio forrados con tela teflón (11 cm x 11 cm), estos fueron secados en una estufa de convección a una temperatura de 45 °C por 24 h (Marca RIOSSA HCF-620).

**Cuadro 4.** Composición de las películas de almidón de la raíz tuberizada de la planta del chayote.

<b>Nomenclatura</b>	<b>ATC</b>	<b>Glicerol</b>	<b>Celulosa</b>	<b>Nanopartículas de celulosa</b>
	(4 g)	(2g)	(0.8g)	(1.2g)
<b>T1</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	----
<b>T2</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	----	<b>X</b>

ATC: almidón de la raíz tuberizada de la planta del chayote.

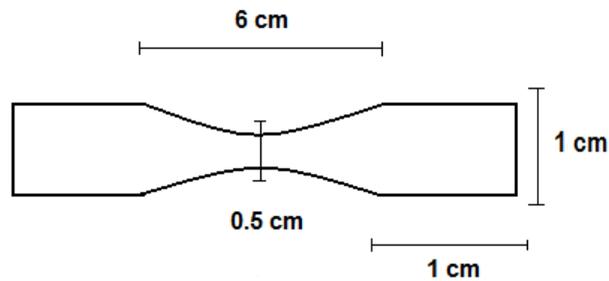
#### 7.4 Almacenamiento de las películas

Las películas fueron desmoldadas y colocadas en desecadores que contenían distintas solución salinas para controlar la humedad relativa (HR) a diferentes días de almacenamiento. Las humedades relativas utilizadas fueron de 33 % ( $MgCl_2$ ), 69 % ( $SrCl_2$ ) y 90 % ( $BaCl_2$ ), almacenándolas por 3 y 5 días. De la misma manera se evaluó el efecto de la temperatura de almacenamiento de -80 °C, 4 °C, 25 °C y 70 °C y se acondicionaron siguiendo la metodología de la ASTM D 882-95a 1995 (25 °C a 57 % HR por 48 h.) para sus posteriores análisis.

#### 7.5 Evaluación de las propiedades mecánicas

Se realizaron ensayos de tensión uniaxial para determinar los parámetros de esfuerzo máxima de fractura ( $\sigma$ ), elongación (%*EL*) y el módulo de Young o módulo de elasticidad (*E*), las pruebas mecánicas se realizaron de acuerdo a el método estándar de la ASTM D882-10 en un texturómetro Stable MicroSystems TA-HDi. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. La geometría empleada fue la de hueso de perro (Figura 10). La velocidad de ensayo fue de 1 mm/s. Se analizaron 15 réplicas por cada tratamiento a las cuales previamente se

les midió el grosor en 5 puntos diferentes utilizando un micrómetro digital (marca Truper con sensibilidad 0.001 mm).



**Figura 10.** Geometría “hueso de perro” implementada para el corte de las películas y evaluación de propiedades mecánicas (ASTM D638-03, 2004).

## 7.6 Difracción de rayos X

Las muestras se trituraron en un molino General Electric utilizando una red de 0.1 mm de tamaño de poro, posteriormente se utilizó un ciclón de la marca Sample Mill con una malla de 0.05mm hasta obtener partículas finas, el polvo fino se colocó en un soporte estándar para su análisis en un difractor de rayos X de la marca Philips X 'pert (MPD) operado a 60 kV, 30 mA usando radiación Cu K $\alpha$  con un monocromador de haz de grafito. Los datos fueron adquiridos en una escala  $2\theta$  de 1.6 a 60 ° a una velocidad de barrido de 0.015 °/s.

## 7.7 Biodegradación

Siguiendo la metodología propuesta por Syed y Sherald (2002), las muestras se trituraron en un molino General Electric utilizando una red con tamaño de poro de 0.1 mm., posteriormente se mezclaron 0.2 g de cada muestra con 20 g de composta comercial (EarthGro topsoil), con humedad relativa del 60 % en una cámara de reacción de 250 ml en un Micro-Oxymax Respirometer System. La prueba fue acondicionada a temperatura ambiente ( $24 \pm 2$  °C) monitoreando el %

de degradación cada 5 días, las muestras se acompañaron de un testigo (Almidón pregelatinizado de trigo- MGP1) y un control (composta control).

### **7.8 Análisis termogravimétricos (TGA)**

Las películas fueron cortadas con un sacacorchos de 5 mm de diámetro, posteriormente se pesaron  $10 \pm 1$  mg de muestra en una micro balanza marca METTLER TOLEDO (AX205, 0.01 mg a 205 g), las muestras se colocaron en charolas de aluminio en un analizador termogravimétrico TA instruments Hi-Res TGA 2950, las prueba se operaron en el rango de 25 a 550 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min utilizando gas nitrógeno como agente inerte en la cámara de reacción del analizador. Las pruebas se realizaron por triplicado.

### **7.9 Determinación de la permeabilidad al vapor de agua (PVA)**

La permeabilidad al vapor de agua de las películas (PVA), se determinó empleando el método gravimétrico estándar de la ASTM, E 96-80 (ASTM, 1989), conocido como el “método de la copa” o “celda de prueba”. Las muestras fueron cortadas de forma circular con un diámetro de 6 cm, se realizaron mediciones previas del grosor de cada película (en 5 puntos distintos) y se colocaron sobre los moldes de aluminio. En el interior de los moldes se colocó Sílica Gel previamente secada a 100 °C por 24 h. para generar una humedad relativa constante de 0 %; los moldes fueron colocados en un desecador con tapa plana, el cual contenía una solución saturada de  $\text{SrCl}_2$  que generó una humedad relativa constante del 70 %. Estas condiciones permitieron generar un gradiente de presión para que el vapor de agua difundiera a través de la película o recubrimiento, ocasionando una ganancia de peso dentro de los moldes durante el tiempo de la prueba. Los cambios en el peso de los moldes se registraron cada hora utilizando una balanza analítica 22ADAM (Peso máximo 250 g, sensibilidad 0.0001 g) con un tiempo de

prueba de 8 h. Se empleó un análisis de regresión lineal de los datos de la ganancia de peso en función del tiempo para calcular la velocidad de transmisión de vapor de agua ( $VTVA_m$ ). Todas las pruebas se realizaron por triplicado para cada formulación de película.

## **8.0 Análisis estadísticos**

Los resultados obtenidos en las distintas pruebas fueron sometidos a un análisis de varianza (ANOVA) con el paquete estadístico SigmaPlot versión 11.0 Utilizando una prueba de Tukey ( $p \leq 0.05$ ) para determinar las diferencias estadísticas entre las medias.

## VIII.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 8.1 Propiedades mecánicas

Los datos obtenidos en las propiedades mecánicas, Módulo de Young ( $E$ ), Esfuerzo máximo de fractura ( $\sigma$ ) y Elongación ( $\%EL$ ) para las películas elaboradas con celulosa (T1) o nanopartículas de celulosa (T2), bajo distintas condiciones de temperaturas y humedad relativa a 3 y 5 días de almacenamiento se muestran en los Cuadros 5-8 con sus respectivos análisis estadísticos.

En el Cuadro 5 se presentan los valores obtenidos de las propiedades mecánicas de las películas de ATC y C (T1) evaluadas a 3 y 5 días de almacenamiento bajo distintas condiciones de humedades relativas, al analizar el efecto de los días de almacenamiento sobre las propiedades mecánicas no existieron diferencias estadísticas significativas ( $\alpha = 0.05$ ), los valores más bajos en las propiedades mecánicas para  $E$  y  $\sigma$  se presentaron a 33 % de humedad relativa. Al realizar la comparación estadística entre los tratamientos, las películas almacenadas a 70 y 90 % no presentaron diferencias estadísticas significativas ( $\alpha = 0.05$ ), ambas condiciones reportaron los valores más altos respecto a las películas almacenadas a 33 % HR. El comportamiento de  $\%EL$  fue distinto a los parámetros mecánicos antes mencionados, a condiciones de almacenamiento de 33 y 70 % no existieron diferencias estadísticas significativas ( $\alpha = 0.05$ ) en las películas y los valores reportados fueron los más altos, mientras tanto a 90 % de humedad relativa se observó una reducción del  $\%EL$  siendo estadísticamente diferente a 33 y 70 % HR.

**Cuadro 5.** Efecto de la humedad relativa y tiempo de almacenamiento sobre las propiedades mecánicas en películas de almidón de chayotextle/celulosa (T1).

	Tiempo (días)	HR (%)		
		33	70	90
<b><i>E</i> (MPa)</b>	3	34.48 ± 3.51 <sup>a,2</sup>	47.31 ± 2.70 <sup>a,1</sup>	43.39 ± 3.73 <sup>a,1</sup>
	5	33.79 ± 2.57 <sup>a,2</sup>	43.92 ± 3.40 <sup>a,1</sup>	47.11 ± 3.30 <sup>a,1</sup>
<b><i>σ</i> (MPa)</b>	3	4.05 ± 0.37 <sup>b,2</sup>	5.9 ± 0.74 <sup>b,1</sup>	4.69 ± 0.46 <sup>b,1,2</sup>
	5	4.26 ± 0.13 <sup>b,2</sup>	5.79 ± 0.75 <sup>b,1</sup>	5.02 ± 0.49 <sup>b,1,2</sup>
<b>%EL</b>	3	28.04 ± 0.99 <sup>c,1</sup>	27.22 ± 1.32 <sup>c,1</sup>	24.71 ± 1.87 <sup>c,2</sup>
	5	31.39 ± 3.62 <sup>c,1</sup>	30.53 ± 4.31 <sup>c,1</sup>	23.44 ± 2.32 <sup>c,2</sup>

*E*: Módulo de Young, *σ*: Esfuerzo máximo de fractura, %EL: Elongación.

Media aritmética dentro de las columnas con la misma letra no son significativamente diferentes ( $\alpha=0.05$ ) entre los días de almacenamiento.

Media aritmética dentro de las filas con el mismo número no son significativamente diferentes ( $\alpha=0.05$ ) entre condiciones de humedades relativas.

Media aritmética de 15 repeticiones.

En el Cuadro 6 se encuentran los valores de las propiedades mecánicas de las películas elaboradas con ATC y NC (T2), en donde los días de almacenamiento (3 y 5 días) no presentaron diferencias estadísticas significativas ( $\alpha = 0.05$ ), sin embargo el comportamiento de las propiedades mecánicas resulto ser similar al que presentaron las películas con incorporación de celulosa (T1). Las propiedades mecánicas de  $E$  y  $\sigma$  a 33 % de humedad relativa de almacenamiento presentaron los valores más bajos, mientras tanto a condiciones de 70 y 90 % de humedad relativa los valores de  $E$  y  $\sigma$  no presentaron diferencias estadísticas significativas ( $\alpha = 0.05$ ) y fueron mayores respecto a los encontrados a condiciones de 33 % HR. Numéricamente se puede observar que los valores de las propiedades mecánicas en las películas con NC (T2) fueron mayores respecto a los de las películas que contenían C (T1), a 90 % de humedad relativa las películas de celulosa presentan valores de 43.39 para  $E$ , 4.69 para  $\sigma$  y 24.71 para %EL, mientras que las películas de nanopartículas de celulosa en las mismas condiciones de almacenamiento reportan valores de 48.52 para  $E$ , 6.89 para  $\sigma$  y 31.17 para %EL.

En el Cuadro 7 se encuentran los valores de las propiedades mecánicas de las películas elaboradas con ATC y C (T1), almacenadas a diferentes condiciones de temperatura. Al analizar los días de almacenamiento (3 y 5 días) no se hallaron diferencias estadísticas significativas ( $\alpha = 0.05$ ) en los valores de las propiedades mecánicas. Los valores más bajos para  $E$  y  $\sigma$  los reportaron las películas almacenadas a -80 °C, los valores medios los reportaron las condiciones de 4 y 25 °C sin existir diferencias estadísticas significativas entre éstos ( $\alpha = 0.05$  %) y para la condición de almacenamiento a 70 °C los valores de  $E$  y  $\sigma$  fueron los más altos. Los valores de %EL no mostraron cambios estadísticos significativos ( $\alpha = 0.05$  %) en las diferentes temperaturas de almacenamiento.

**Cuadro 6.** Efecto de la humedad relativa y tiempo de almacenamiento sobre las propiedades mecánicas en películas de almidón de chayotextle/nano partículas de celulosa (T2).

		HR (%)		
		33	70	90
	Tiempo (días)			
<b><i>E</i> (MPa)</b>	3	37.82 ± 1.79 <sup>a,2</sup>	49.86 ± 1.87 <sup>a,1</sup>	48.52 ± 10.28 <sup>a,1</sup>
	5	36.54 ± 2.62 <sup>a,2</sup>	47.19 ± 3.39 <sup>a,1</sup>	45.35 ± 3.74 <sup>a,1</sup>
<b><i>σ</i> (MPa)</b>	3	5.76 ± 0.27 <sup>b,2</sup>	7.11 ± 0.22 <sup>b,1</sup>	6.89 ± 0.56 <sup>b,1</sup>
	5	5.89 ± 0.19 <sup>b,2</sup>	7.23 ± 0.44 <sup>b,1</sup>	6.53 ± 0.24 <sup>b,1</sup>
<b>%EL (%)</b>	3	35.69 ± 2.56 <sup>c,1</sup>	34.28 ± 0.47 <sup>c,1,2</sup>	31.17 ± 4.70 <sup>c,2</sup>
	5	37.25 ± 2.51 <sup>c,1</sup>	34.81 ± 3.26 <sup>c,1,2</sup>	31.31 ± 1.12 <sup>c,2</sup>

*E*: Módulo de Young, *σ*: Esfuerzo máximo de fractura, %*EL*: Elongación.

Media aritmética dentro de las columnas con la misma letra no son significativamente diferentes ( $\alpha=0.05$ ) entre los días de almacenamiento.

Media aritmética dentro de las filas con el mismo número no son significativamente diferentes ( $\alpha=0.05$ ) entre condiciones de humedades relativas.

Media aritmética de 15 repeticiones.

**Cuadro 7.** Efecto de la temperatura y tiempo de almacenamiento sobre las propiedades mecánicas en películas de almidón de chayotextle/celulosa (T1).

		T (°C)			
		-80	4	25	70
<i>E</i>	Tiempo (días)				
		3	64.07 ± 3.06 <sup>a,2</sup>	68.31 ± 3.72 <sup>a,2</sup>	69.31 ± 4.24 <sup>a,1,2</sup>
	5	67.72 ± 2.73 <sup>a,2</sup>	72.55 ± 2.92 <sup>a,1</sup>	65.54 ± 4.17 <sup>a,2</sup>	73.97 ± 2.05 <sup>a,1</sup>
$\sigma$	Tiempo (días)				
	3	6.24 ± 0.82 <sup>b,2</sup>	7.62 ± 0.34 <sup>b,1</sup>	8.19 ± 0.73 <sup>b,1</sup>	7.55 ± 0.83 <sup>b,1</sup>
	5	6.85 ± 0.38 <sup>b,2</sup>	7.85 ± 0.36 <sup>b,1</sup>	7.81 ± 0.56 <sup>b,1</sup>	8.08 ± 0.68 <sup>b,1</sup>
%EL	Tiempo (días)				
	3	31.86 ± 2.52 <sup>c,1</sup>	31.81 ± 1.66 <sup>c,1</sup>	30.08 ± 3.58 <sup>c,1</sup>	31.50 ± 5.05 <sup>c,1</sup>
	5	29.53 ± 3.99 <sup>c,1</sup>	30.25 ± 2.19 <sup>c,1</sup>	32.19 ± 2.59 <sup>c,1</sup>	37.53 ± 5.07 <sup>c,1</sup>

*E*: Módulo de Young (MPa),  $\sigma$ : Esfuerzo máximo de fractura (MPa), %EL: Elongación (%).

Media aritmética dentro de las columnas con la misma letra no son significativamente diferentes ( $\alpha=0.05$ ) entre los días de almacenamiento.

Media aritmética dentro de las filas con el mismo número no son significativamente diferentes ( $\alpha=0.05$ ) entre condiciones de temperatura.

Media aritmética de 15 repeticiones.

En el Cuadro 8 se encuentran los valores de las propiedades mecánicas de las películas elaboradas con ATC y NC (T2), almacenadas a diferentes temperaturas, al analizar los días de almacenamiento (3 y 5 días) no se hallaron diferencias estadísticas significativas ( $\alpha = 0.05$ ) en las propiedades mecánicas, sin embargo el comportamiento de las películas con incorporación de NC fue similar al de las películas que contenían C, donde los valores más bajos de  $E$  y  $\sigma$  fueron de las películas almacenadas a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , los valores medios los reportaron las condiciones de  $4$  y  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  de almacenamiento sin presentar diferencias estadísticas significativas entre ellos ( $\alpha = 0.05\%$ ) y a condiciones de  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  los valores fueron los más altos, mientras que los valores de  $\%EL$  permanecieron sin cambios estadísticos significativos para las diferentes temperaturas de almacenamiento. Los valores reportados a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  en las películas de celulosa son de  $75.25$  para  $E$ ,  $7.55$  para  $\sigma$  y  $31.50$  para  $\%EL$ , mientras que las películas de nanopartículas de celulosa en las mismas condiciones de almacenamiento reportan valores de  $132.95$  para  $E$ ,  $9.85$  para  $\sigma$  y  $25.08$  para  $\%EL$  donde notoriamente se puede observar mejora en las propiedades mecánicas de las películas que contenían nanopartículas de celulosa en la matriz estructural de las películas formada por el ATC.

En general el análisis estadístico en las diferentes pruebas mecánicas no mostró diferencias estadísticas significativas ( $\alpha = 0.05$ ) en el efecto de los días de almacenamiento (3 y 5 días), por esta razón el estudio se centró en el efecto de las diferentes temperaturas y humedades relativas de almacenamiento. El comportamiento general de las propiedades mecánicas mostró un incremento en  $E$  (módulo de Young MPa) y en  $\sigma$  (esfuerzo a la fractura MPa) al aumentar la temperatura y en menor proporción con la humedad relativa. Los valores más altos se presentaron en las películas almacenadas a diferentes temperaturas, para  $E$  los valores correspondientes son de  $60$  a  $120$  MPa (Cuadros 7 y 8), mientras que para el  $\sigma$  fueron de  $6$  a  $10$  MPa, por otra parte la formulación que contenía nanopartículas de celulosa (T2) presentaron los valores más altos respecto a las que contenían celulosa (T1).

**Cuadro 8.** Efecto de la temperatura y tiempo de almacenamiento sobre las propiedades mecánicas en películas de almidón de chayotextile/nanopartículas de celulosa (T2).

		T (°C)			
		-80	4	25	70
<i>E</i>	Tiempo (días)				
	3	64.07 ± 3.37 <sup>a,3</sup>	89.68 ± 2.55 <sup>a,2</sup>	96.84 ± 9.32 <sup>a,2</sup>	132.95 ± 12.20 <sup>a,1</sup>
	5	67.75 ± 4.35 <sup>a,3</sup>	91.90 ± 4.13 <sup>a,2</sup>	99.63 ± 6.56 <sup>a,2</sup>	119.81 ± 9.00 <sup>a,1</sup>
$\sigma$	Tiempo (días)				
	3	7.53 ± 0.18 <sup>b,2</sup>	9.19 ± 0.51 <sup>b,1</sup>	9.19 ± 0.60 <sup>b,1</sup>	9.85 ± 0.46 <sup>b,1</sup>
	5	7.78 ± 0.31 <sup>b,2</sup>	8.87 ± 0.38 <sup>b,1,2</sup>	9.36 ± 0.36 <sup>b,1</sup>	10.5 ± 0.81 <sup>b,1</sup>
%EL	Tiempo (días)				
	3	29.16 ± 1.64 <sup>c,1</sup>	29.53 ± 1.87 <sup>c,1</sup>	27.22 ± 1.25 <sup>c,1</sup>	25.08 ± 2.00 <sup>c,1</sup>
	5	28.39 ± 1.12 <sup>c,1</sup>	28.61 ± 1.24 <sup>c,1</sup>	29.36 ± 2.58 <sup>c,1</sup>	27.36 ± 2.52 <sup>c,1</sup>

*E*: Módulo de Young (MPa),  $\sigma$ : Esfuerzo máximo de fractura (MPa), %EL: Elongación (%).

Media aritmética dentro de las columnas con la misma letra no son significativamente diferentes ( $\alpha=0.05$ ) entre los días de almacenamiento.

Media aritmética dentro de las filas con el mismo número no son significativamente diferentes ( $\alpha=0.05$ ) entre condiciones de temperatura.

Media aritmética de 15 repeticiones.

Los resultados de la elongación para T1 y T2, no mostraron diferencia estadística significativa ( $\alpha = 0.05$ ), sobre el efecto de la humedad y temperaturas de almacenamiento, en donde el valor promedio fue de 30 %.

El incremento en las propiedades mecánicas de las películas con NC está directamente relacionado al aumento del área interfacial entre las cadenas poliméricas de NC y almidón, actuando como relleno. Diversos estudios han reportado que en este tipo de fenómenos ocurre un incremento de los enlaces por puente de hidrógeno, así como la reducción de volumen libre o espacios entre las cadenas poliméricas del almidón debido al efecto de relleno, se incrementa la rigidez en las películas aumentando los valores de  $E$  y  $\sigma$  (Nishiyama *et al.*, 2002). En estudios realizados por Teixeira *et al.* (2009) de películas de almidón de yuca, al incorporar nanofibras de celulosa en la estructura, observaron un incremento en la rigidez de las películas, similar al comportamiento observado en el presente estudio.

Vargas *et al.* (2012) reportaron un incremento en los valores de  $E$  y  $\sigma$ , conforme se aumentaba la temperatura de almacenamiento, tal comportamiento lo atribuyeron a la evaporación de los plastificantes, principalmente de agua, de esta forma se favorecieron las interacciones polímero-polímero.

El almacenamiento a 70 y 90 % de HR no modificó los valores de  $E$  y  $\sigma$ , bajo tales condiciones no se presentaron cambios estadísticamente significativos ( $\alpha = 0.05$ ) en películas que contenían C y NC, sin embargo a 90 % de HR los valores numéricamente se redujeron (disminución de la rigidez y esfuerzo de fractura), este cambio se debe al efecto plastificante del agua, debido a su incremento ocasionado por el fenómeno de adsorción durante su almacenamiento, dependiendo del sistema el agua puede ejercer comportamientos diferente: plastificante y no plastificante (Cova *et al.*, 2009)

A condiciones de almacenamiento de 33 y 70 % de HR en las películas con C y NC se incrementó la rigidez y esfuerzo a la fractura, el comportamiento obtenido se debe al efecto no plastificante del agua, se ha reportado que éste efecto depende del contenido de agua así como del sistema, estudios realizados por Cova et al., (2009) en almidón de sémola de maíz y almidón de yuca determinaron que el efecto del agua a bajas y altas concentraciones para los sistemas con almidón de sémola de maíz fue plastificante, sin embargo en sistemas con almidón de yuca a concentraciones de agua de 0 a 12% (g de H<sub>2</sub>O/g de sólidos) se presentó un efecto no plastificante, a concentraciones mayores de 12% el comportamiento tiende a ser netamente plastificante, incrementando los espacios del volumen libre por las moléculas de agua, debilitando las fuerzas de unión y soporte de la matriz polimérica, promoviendo una disminución en los valores de  $E$  y  $\sigma$ . Los plastificantes poco eficaces requieren un uso en cantidades relativamente grandes para superar la no plastificación inicial (Seymour, 1995).

Otro estudio realizado por Chang et al. (2000) en películas de almidón de tapioca, observaron un comportamiento similar, a concentraciones menores al 5 % de agua, los valores de  $E$  y  $\sigma$  incrementaron, sin embargo al rebasar este límite, el incremento en los espacios del volumen libre por las moléculas de agua, promueven el efecto plastificante.

Al comparar y analizar los resultados de ambas formulaciones se decidió continuar el estudio únicamente en las películas que contenían nanopartículas de celulosa para realizar las pruebas posteriores, los cambios en las propiedades mecánicas de éstas fueron más prolongados, mejorando su rigidez y esfuerzo máximo de ruptura sin alterar su flexibilidad.

## 8.2 Difracción de rayos X

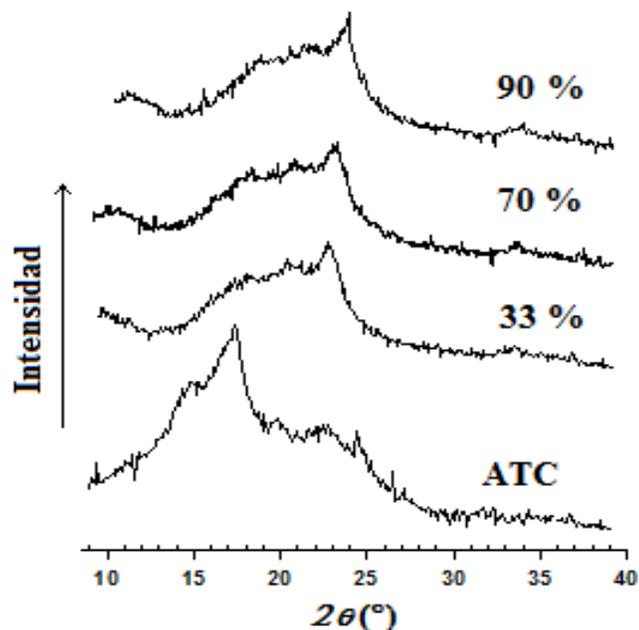
Los estudios de difracción de rayos X se efectuaron en las películas que contenían NC, almacenadas a diferentes HR y temperaturas, considerando los datos obtenidos en las pruebas mecánicas, también se analizó una muestra de ATC nativo, (Figuras 11 y 12), las muestras analizadas se almacenaron a 5 días evaluando el impacto en la estructura cristalina. La difracción de rayos X del almidón nativo estudiado presentó un patrón de difracción tipo “B” representativo de los tubérculos o raíces tuberizadas (Mali *et al.*, 2002). El patrón de difracción de las muestras almacenadas a diferentes temperaturas mostraron un aumento de la intensidad alrededor del ángulo de  $2\theta = 17^\circ$ ,  $19.6^\circ$  y  $22.5^\circ$ . Ma *et al.* (2005) observaron que durante la elaboración de películas de almidón, las películas pierden su cristalinidad. El aumento de la intensidad (pico observado) a  $2\theta = 17^\circ$  es característico de la recristalización de la amilopectina (cristalización tipo “B”). Este fenómeno es originado por la recristalización de la estructura hélice simple de la amilosa durante el enfriamiento después del procesado.

Los incrementos de intensidad en los ángulos de  $2\theta = 19.6^\circ$  y  $22.5^\circ$ , característicos de un patrón de difracción tipo “V<sub>H</sub>”. El tipo “V<sub>H</sub>” representativo de la recristalización de la amilosa inducida por la formación de complejos que se forman por la interacción con lisofosfolípidos, isopropanol o glicerol (Teixeira *et al.*, 2009). Van Soest y Vliegenthart (1997), reportaron un incremento en la intensidad en el ángulo de  $2\theta = 19^\circ$  originado por la pronta recristalización de la hélice simple de la amilosa durante el enfriamiento después del procesado. Existen estudios donde se reporta que el comportamiento tipo “V<sub>H</sub>” se forma por debajo de la temperatura de  $180^\circ\text{C}$  y frecuentemente se presenta en películas de almidón elaboradas con más del 10 % de agua (Van-Soest *et al.*, 1996). El incremento de la intensidad en el ángulo de  $2\theta = 25^\circ$  es atribuido a la cristalinidad de las NC en mezclas de películas de almidón.

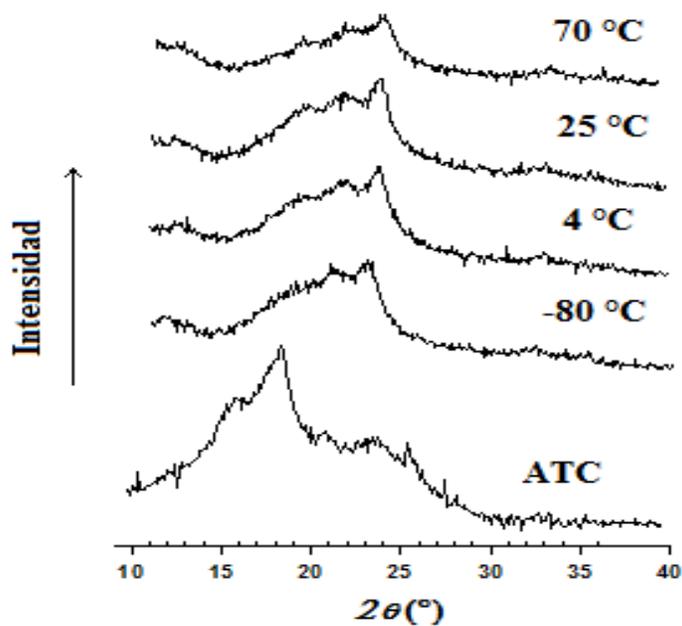
Teixeira et al. (2009) reportaron un incremento de la intensidad en el ángulo de  $2\theta = 26^\circ$ , observaron que la intensidad dependía del contenido de nanofibras de celulosa en películas de almidón de tapioca, por lo que el pico observado el ángulo de  $2\theta = 26^\circ$  es representativo de los nanocompuestos que se emplearon en las películas, en este sentido las películas evaluadas presentaron un pico en el ángulo de  $2\theta = 25^\circ$  representativo de las nanopartículas de celulosa utilizadas en la formulación de las películas de ATC.

El comportamiento general de las películas de ATC con adición de NC a diferentes condiciones de almacenamiento se puede observar en la Figuras 11 y 12, no presentaron cambios en la estructura cristalina a diferentes humedades, por otro lado el efecto de la temperatura no influyó en los cambios estructurales a excepción de la condición de  $70^\circ\text{C}$ , donde se observa una pequeña reducción en la intensidad del pico en el ángulo de  $2\theta = 25^\circ$ , esta reducción en la velocidad de cristalización puede ser explicada por el bajo contenido de agua, ya que se disminuye la energía cinética al interior de las películas afectando la velocidad de restructuración de las moléculas de amilopectina por el fenómeno de cristalización, la reducción en el contenido de agua es por la exposición a altas temperaturas en el proceso de almacenamiento de las películas.

Müller et al. (2009) y Riandla et al. (1999) reportaron un comportamiento similar originado por el contenido de agua, en donde la velocidad de cristalización incrementa con el aumento del contenido de agua, favoreciendo mayormente la movilidad dentro de la red polimérica. La Figura 11 muestra la difracción de rayos X de las películas de ATC y NC bajo el efecto de diferentes humedades relativas (33 %, 70 %, y 90 %). se puede apreciar que los datos resultan ser similares en los valores de los picos a  $2\theta = 17^\circ$ ,  $19.6^\circ$  y  $22.5^\circ$ ; En la Figura 12 se observan las muestras bajo diferentes temperaturas de almacenamiento. Las películas elaboradas en el presente estudio bajo las distintas condiciones de temperatura y humedad relativa no afectaron la estructura cristalina de las películas.



**Figura 11.** Difracción de rayos X en películas de ATC con adición de NC, bajo distintas condiciones de humedad relativa. La comparación de las películas se realizó con una muestra de almidón nativo (ATC).



**Figura 12.** Difracción de rayos X en películas de ATC con adición de NC, bajo distintas condiciones de temperatura de almacenamiento. La comparación de las películas se realizó con una muestra de almidón nativo (ATC).

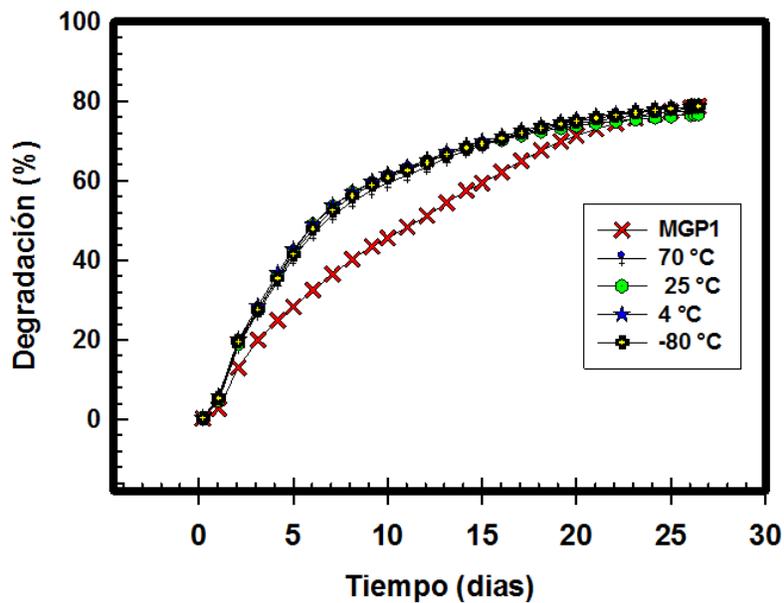
### 8.3 Biodegradación

Las pruebas de biodegradación se realizaron en las películas de ATC con adición de NC (T2) acondicionadas previamente a temperaturas de -80, 4, 25 y 70 °C, de la misma forma se estudió el efecto de la humedad relativa de almacenamiento a 33 %, 70 % y 90 %. Se evaluaron las condiciones de almacenamiento para conocer el impacto de estos tratamientos previos a su degradación en composta (Ver Figura 13 y 14).

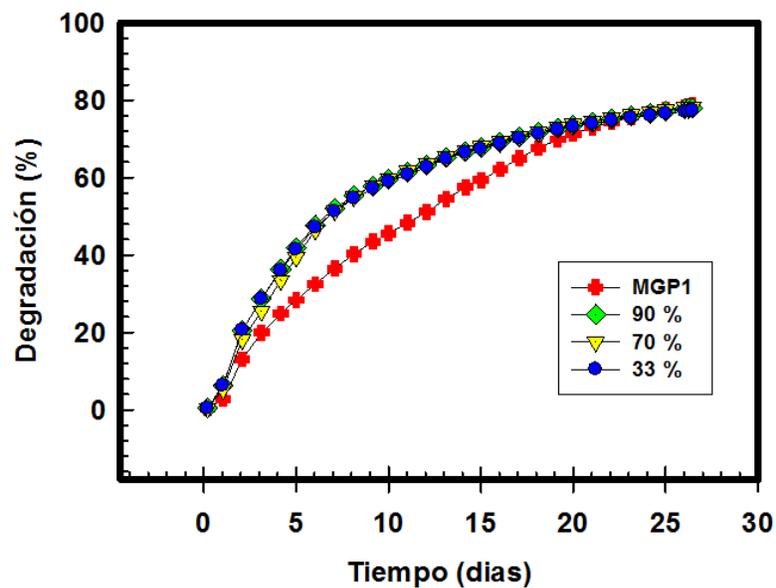
Las pruebas de biodegradación revelan que tanto las películas acondicionadas a diferentes temperaturas y distintas humedades relativas inicialmente mostraron una pronta y rápida degradación a los primeros 8 días de la prueba, alcanzando 40 % de producción de CO<sub>2</sub> (indicador de biodegradación) y a 25 días de la prueba se alcanzó un 80 % de producción de CO<sub>2</sub>. El comportamiento obtenido indica un aumento en la tasa de biodegradación, cuando son comparados con la referencia (almidón de trigo pregelatinizado - MGP1), sin embargo el comportamiento en la velocidad de producción de CO<sub>2</sub> para las películas almacenadas en diferentes temperaturas y diferentes humedades relativas resultó ser similar pese a las diferentes condiciones de almacenamiento.

Agnantopoulou et al. (2012) y Campos et al. (2012) reportaron que el tamaño de partícula de fibras de sisal (obtenida del *Agave sisalana*) y harina de madera afecta la velocidad de degradación. El comportamiento presentado por las películas en el presente estudio podría ser explicado por Tsoumis (1991), Zabel y Morrel (1992) donde reportan que la susceptibilidad de los compuestos en la biodegradación depende en gran medida del contenido de humedad.

Vargas et al. (2012) reportaron una alta tasa de degradación en películas de harina de plátano pre-expuestas a temperaturas de -20 y 80 °C, donde observaron una despolimerización y reducción de la masa molar a elevadas temperaturas, así como modificaciones en la superficie de las películas posiblemente originadas por



**Figura 13.** Velocidad de degradación de películas elaboradas con ATC, y NC bajo condiciones de almacenamiento a diferentes temperaturas. Los valores graficados representan la media aritmética de 3 réplicas.

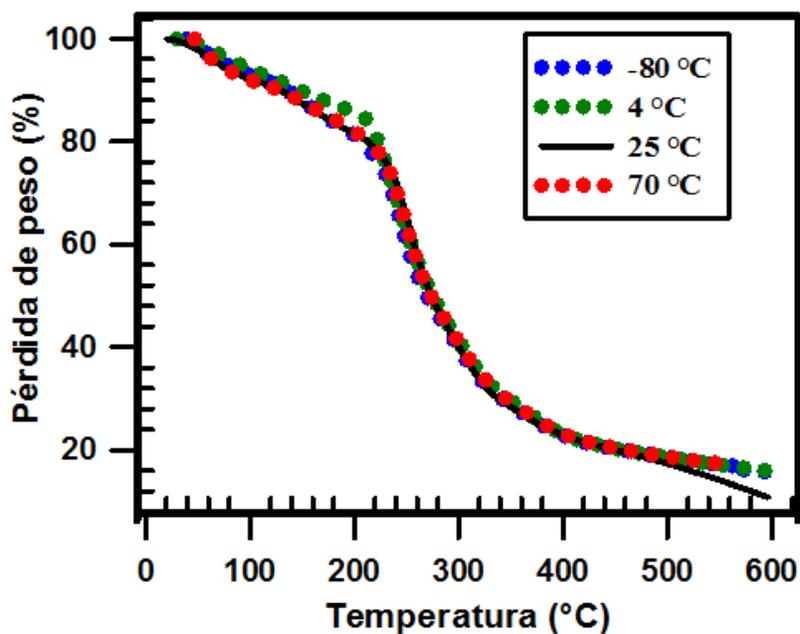


**Figura 14.** Velocidad de degradación de películas elaboradas con ATC y NC bajo condiciones de almacenamiento a diferentes humedades relativas. Los valores graficados representan la media aritmética de 3 réplicas.

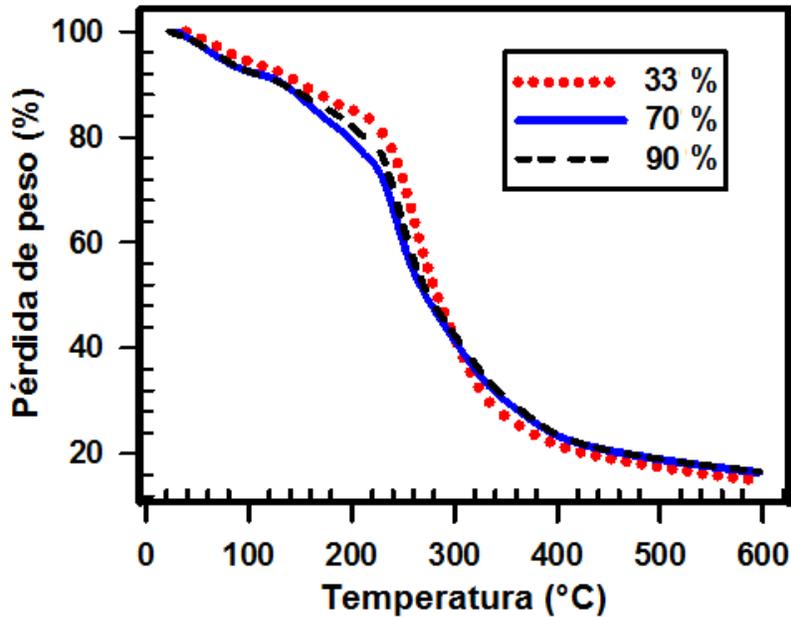
la formación de cristales de hielo durante el congelamiento, tales cambios se observaron a través del microscopio electrónico de barrido (SEM). Todo lo anterior facilita la ruptura de la matriz, haciéndola más accesible a la degradación por microorganismos y enzimas hidrolíticas del medio (Van Den Einde *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 1999). La importancia de una pronta degradación en las películas elaboradas con materiales poliméricos se haya en minimizar los efectos ambientales adversos por la eliminación del producto.

#### **8.4 Análisis termogravimétricos (TGA)**

El análisis termogravimétrico (TGA) de las películas almacenadas a diferentes temperaturas y humedades relativas de ATC con incorporación de NC (T2) se observa en las Figuras 15 y 16. Las curvas de TGA de las películas analizadas muestran 3 etapas principales. La primera corresponde a la pérdida de agua, la segunda etapa se debe a la descomposición de la fase rica en glicerol que también contiene almidón y la tercera etapa corresponde a la oxidación del almidón parcialmente descompuesto. Para los tratamientos bajo distintas temperaturas y humedades relativas las curvas de TGA muestran una caída inicial alrededor de los 80 °C, que corresponde a la pérdida de masa de la humedad absorbida, de 110 °C a 210 °C corresponde a la fase rica en glicerol. La tercera etapa se observa alrededor de los 300 - 320 °C que se atribuye a la descomposición del almidón y NC. Qing-Xin *et al.* (2007) y Chang *et al.* (2010) reportaron un aumento en las temperaturas de TGA de 310 °C a 322 °C en películas sin nanopartículas de celulosa y con adición de nanopartículas de celulosa respectivamente. Ellos reportaron que la adición de NC o nanopartículas de arcilla aumentan la estabilidad térmica, la cual podría contribuir con una mejor estabilidad térmica comparada con la que presentan las películas de almidón plastificado, debido a las interacciones entre la NC y el almidón. En la Figura 15 se muestra un patrón similar al reportado por Wilhelm *et al.* (2003).



**Figura 15.** Curvas de TGA de películas de ATC y NC, almacenadas a diferentes temperaturas. Los valores graficados representan la media aritmética de 3 réplicas.



**Figura 16.** Curvas de TGA de películas de ATC y NC, almacenadas a diferentes humedades relativas de almacenamiento. Los valores graficados representan la media aritmética de 3 réplicas.

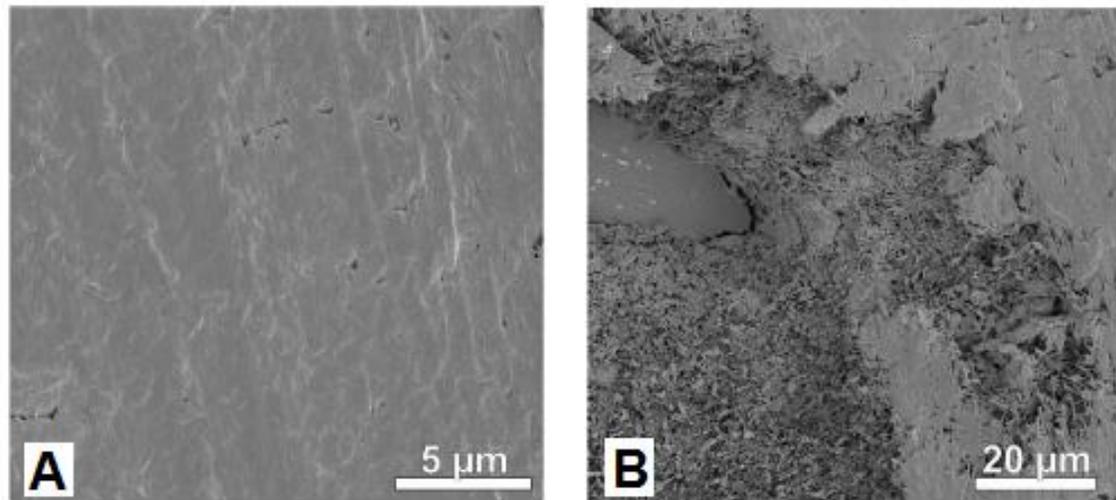
Las condiciones de temperatura en las películas no influyeron en la tasa de pérdida de masa. En la Figura 16 se puede observar que a 78 % de pérdida de masa en las películas almacenadas a 90 % HR corresponde una temperatura de 222 °C, las películas almacenadas a 70 % HR reportan la temperatura a 219 °C y las películas almacenadas a 33 % HR reportan la temperatura de 240 °C; a condiciones de 33 % HR se genera mayor estabilidad térmica, tal estabilidad se observa dentro de la primera etapa, el comportamiento se adjudica a menor cantidad de enlaces por puente de hidrogeno, favoreciendo mayormente los enlaces polímero-polímero del almidón los cuales son más estables térmicamente. La disminución de la temperatura correspondiente a 78 % de pérdida de masa en las películas almacenadas a mayor humedad relativa (70 y 90 %) ocurre por el incremento del plastificante (agua) en la matriz estructural de las películas de ATC mediante el fenómeno de adsorción de las moléculas de agua, esto origina una disminución de las interacciones entre los enlaces moleculares de las cadenas de almidón-almidón, debido a los enlaces de hidrógeno formados entre los grupos hidroxilo de las cadenas de almidón y moléculas del plastificante. Como consecuencia se genera una débil interacción entre las cadenas poliméricas de almidón, obteniendo una estructura débil y una fácil fractura de las mismas en presencia de un alto contenido de agua (Cyras *et al.*, 2008).

### **8.5 Permeabilidad al vapor de agua (PVA)**

Los resultados del estudio de permeabilidad al vapor de agua realizado en las películas de ATC que contenían nanopartículas de celulosa (T2) bajo condiciones de distintas temperaturas de almacenamiento se muestran en la Figura 18, a temperaturas de -80 °C, 4 °C y 25 °C de almacenamiento no existieron diferencias estadísticas significativas en los valores de permeabilidad, sin embargo en las películas almacenadas a 70 °C no fue posible realizar la prueba de permeabilidad al vapor de agua, presentaron una alta evaporación de los plastificantes

(ocasionado por la elevada temperatura) y las películas se fracturaban al manipularlas, imposibilitando realizar el estudio (ver Figura 19), pese a que se intentó utilizar un “corsé” en bolsas Ziplot de polietileno de baja densidad para evitar la pronta vaporación de plastificantes y daños por temperatura, el resultado fue el mismo. A temperatura de almacenamiento de -80, 4 y 25 °C los valores de permeabilidad al vapor de agua (PVA) en las películas evaluadas tuvieron un promedio de  $1.08 \times 10^{-10}$  g / m s Pa. Aila-Suárez et al. (2013) y Chang et al. (2010) reportaron que la adición de nanopartículas en películas de almidón reduce la permeabilidad, tal reducción es ocasionada por el tamaño de las partículas, así como una mejor dispersión en la matriz polimérica que aumenta la relación superficie-volumen, actuando como barrera física reduciendo la permeabilidad de las moléculas de agua (Bras *et al.*, 2010; Svagan *et al.*, 2009).

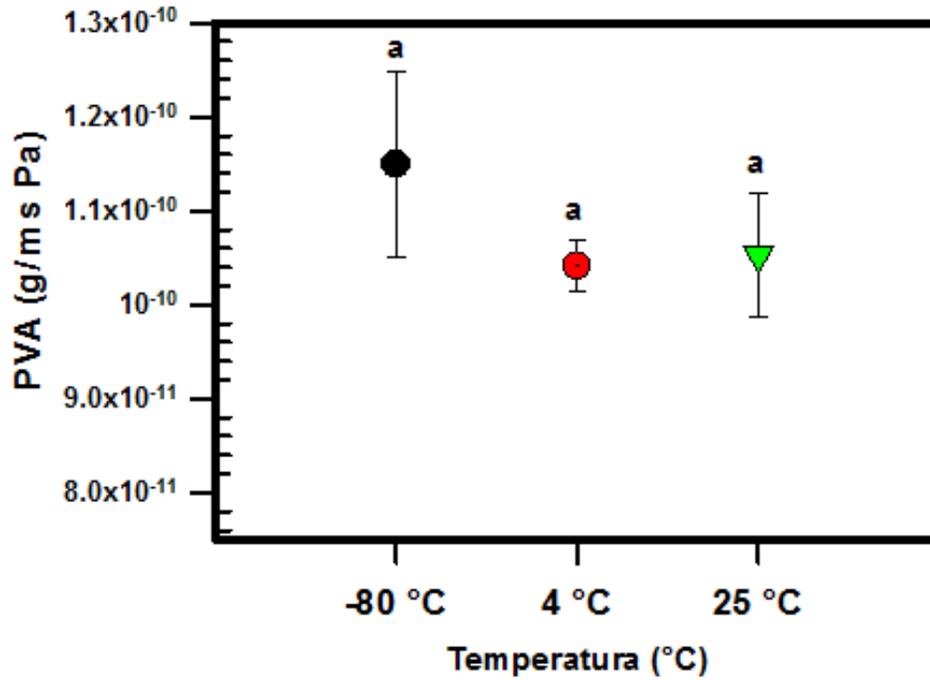
Aila-Suárez et al. (2013) reportaron una permeabilidad de  $7.5 \times 10^{-11}$  g / m s Pa en películas de ATC con nanopartículas de celulosa; al comparar los datos obtenidos del presente estudio con los reportados por Aila-Suárez et al. (2013) se aprecia un aumento de la permeabilidad al vapor de agua en las películas cuando se almacenan a condiciones de temperaturas de -80, 4 y 25 °C. Tal incremento podría ser atribuido a posibles daños causados en la estructura de las películas cuando se almacenan a bajas temperaturas. Aunque no fue posible realizar la prueba en las películas almacenadas a 70 °C, existen reportes en donde la permeabilidad aumenta debido a daños estructurales por la elevada temperatura de exposición, generando canales o micro fisuras (ver Figura 17) en la estructura aumentando los valores de PVA (Vargas *et al.*, 2012).



**Figura 17.** Microscopia electrónica de barrido en películas de harina de plátano A) película almacenada a temperatura ambiente B) película expuesta 8 semanas a -20 °C (Vargas *et al.*, 2012).

Los valores de PVA de las películas almacenadas a diferentes temperaturas no presentaron diferencias estadísticas.

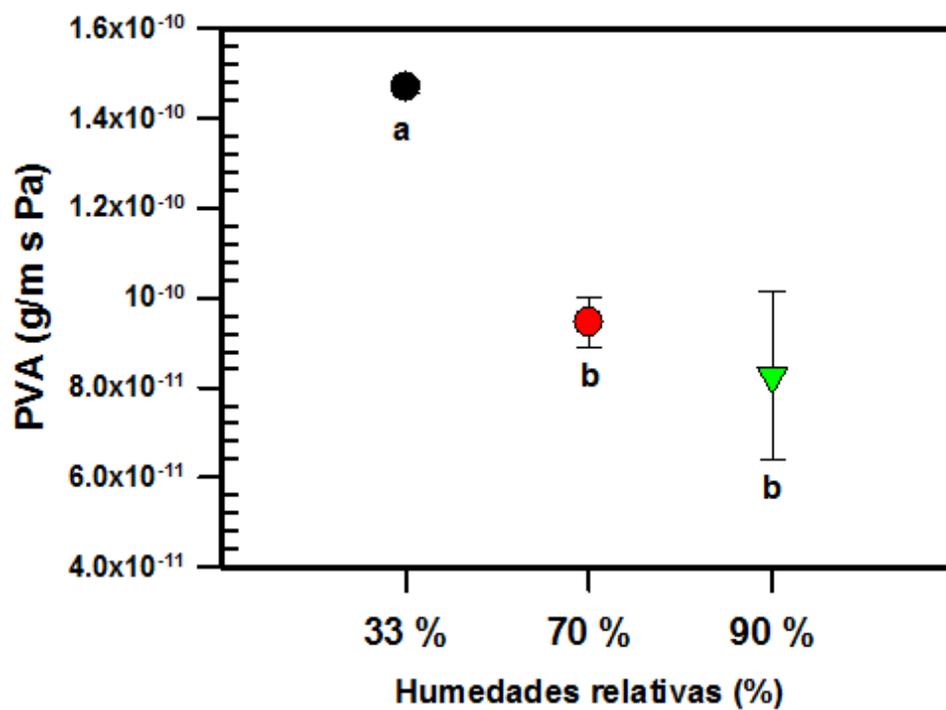
Bras *et al.* (2010) y Carvalho *et al.* (2001) observaron que la nanocelulosa es menos hidrofílica que el almidón debido a su alta cristalinidad y la estrecha estructuración, brindándole un carácter hidrofóbico, reduciendo la permeabilidad al vapor de agua (Yu *et al.*, 2009). Los resultados de la permeabilidad de las películas bajo las condiciones de humedad relativa se muestran en la Figura 20, a condiciones de humedad de 33 % se reportó la mayor permeabilidad al vapor de agua, con diferencias estadísticas a los valores presentados por las películas almacenadas a humedades de 70 y 90 %. Las películas almacenadas a 70 y 90 % RH reportaron los valores más bajos de PVA, similares a los reportados por Aila-Suárez *et al.* (2013) de  $7.5 \times 10^{-11}$  g /m s Pa en donde la baja permeabilidad de las películas de ATC se atribuye principalmente a la incorporación de los nanocompuestos dentro de la matriz polimérica (Aila-Suárez *et al.*, 2013).



**Figura 18.** Permeabilidad al vapor de agua de películas de ATC con adición de nanopartículas de celulosa bajo diferentes temperaturas de almacenamiento. Los valores graficados representan la media aritmética de 3 réplicas.



**Figura 19.** Películas de ATC con adición de NC almacenadas a 70 °C.



**Figura 20.** Permeabilidad al vapor de agua de películas de ATC con adición de nanopartículas de celulosa bajo diferentes humedades relativas de almacenamiento. Los valores graficados representan la media aritmética de 3 réplicas.

El aumento de la permeabilidad al vapor de agua en la condición de humedad relativa de almacenamiento de 33 %, pudiera estar relacionado con el efecto de adsorción en las películas durante su almacenamiento y acondicionamiento, teniendo efecto sobre las propiedades de permeabilidad, el aumento en la cantidad de humedad absorbida en las películas tiene un efecto plastificante, aumentando la constante de difusión de vapor de agua, y por lo tanto la permeabilidad (la permeabilidad se define como el producto de la constante de difusión y el coeficiente de solubilidad).

El comportamiento de las películas que presentaron menor permeabilidad al vapor de agua (almacenadas a 70 y 90 % HR) podría estar relacionado con los procesos de absorción y desorción que sufrieron durante su almacenamiento y posteriormente su acondicionamiento previo antes de iniciar la prueba de PVA, Chang et al., (2000) encontraron que tales cambios pueden afectar la integridad estructural y propiedades de barrera de en las películas de almidón de tapioca (Chang *et al.*, 2000). El efecto del contenido de agua en los procesos de adsorción en sistemas poliméricos está bien establecido en la literatura, mientras que el efecto de desorción del agua solo se ha observado en las propiedades mecánicas del material y no en las propiedades de permeabilidad al vapor de agua. Al reducirse el volumen libre entre las cadenas poliméricas del almidón debido a la migración de las moléculas de agua durante su etapa de acondicionamiento a 57 % HR durante 48 h. (fenómeno de desorción en las películas almacenadas a 70 y 90 % HR) los cambios que ocurren en la estructura impactan directamente en las propiedades evaluadas (ej. constante de difusión de vapor de agua, ligada con la permeabilidad) (Chang *et al.*, 2000; Cova *et al.*, 2009).

## IX.- CONCLUSIONES

Las propiedades mecánicas de las películas elaboradas en el presente trabajo están fuertemente influenciadas por el tamaño de partícula de la C y NC. Las películas mezcladas con NC mostraron un aumento en estos valores. El efecto de los días de almacenamiento no mostró ningún impacto sobre las propiedades mecánicas como el módulo elástico, esfuerzo máximo de fractura y elongación. Las diferentes condiciones de temperatura y humedad relativa impactaron en las propiedades mecánicas. La estructura cristalina observada en el almidón nativo presenta un patrón de difracción tipo B, mientras que en las películas la estructura tipo  $V_H$  inducida por los complejos formados debido al glicerol se hizo presente. En el análisis termogravimétrico, las condiciones de temperatura no afectaron la estabilidad térmica de las películas, sin embargo las condiciones de humedad relativa modificó la estabilidad térmica a medida que incrementaba el contenido de humedad. La tasa de degradación aumentó debido a las condiciones de almacenamiento a las que se sometieron las películas respecto a la muestra control. Las temperaturas de almacenamiento en las propiedades de transferencia no afectaron a las películas, sin embargo a diferentes humedades relativas de almacenamiento se observó un incremento de la permeabilidad en las películas almacenadas a 33 %. La adición de NC podría utilizarse como refuerzo en otras redes poliméricas naturales y el uso de fuentes no convencionales de almidón (Chayotextle) podría ser de gran interés en la aplicación de empaques degradables, brindando valor agregado a éste último. Las películas generadas en el presente estudio tendrían una gama amplia de aplicación por la estabilidad presentada a diferentes condiciones de temperatura y humedad relativa y propiedades mecánicas así como su apariencia, podrían generar campo para su aplicación en productos alimentarios.

## **X.- PERSPECTIVAS**

Los avances y tecnología desarrollada para los empaques alimentarios de origen natural no son equiparables con la existente de los empaques sintéticos, aunque el estudio continuo de los empaques con polímeros naturales ha mejorado las propiedades mecánicas y de barrera que estos presentan. Es necesario continuar con la investigación de las películas de ATC por el potencial que éstas presentaron en las pruebas realizadas, por lo tanto se sugiere realizar pruebas como la microscopía electrónica de barrido (SEM) con cortes transversales y vistas superficiales para entender mejor las causas que interfieren en el cambio de las propiedades cuando son sujetas a almacenamiento, estudiar a fondo los fenómenos de adsorción y de desorción que se ven implicados en las etapas de almacenamiento en películas de almidón, además es necesario realizar las pruebas de permeabilidad a gases (oxígeno y dióxido de carbono) para obtener una caracterización más amplia, por otra parte la incorporación de otros componentes en las películas como lo son ceras o grasas, ayudarían a mejorar las propiedades de permeabilidad al vapor de agua por lo que es importante investigar su incorporación en la matriz estructural que forma el ATC y finalmente el incremento de los días de almacenamiento bajo diferentes condiciones de temperatura y humedad relativa ampliaría notoriamente su caracterización, observando si las películas mantienen las propiedades evaluadas en el presente estudio o si éstas presentan cambios considerables, todo ello con la finalidad de incrementar su área de aplicación en la industria de los empaques.

## XI.- ANEXOS

### 11.1 Propiedades mecánicas

A partir de los datos de fuerza y distancia obtenidos por el software del equipo se determinaron los esfuerzos verdaderos ( $\sigma_T$ ) y las deformaciones verdaderas ( $\epsilon_H$ ) utilizando la ecuación 2 y 3. Posteriormente se procedió a realizar los diagramas de esfuerzo vs deformación para determinar en cada ensayo el esfuerzo máximo de fractura y el módulo de Young (Figura 21). El módulo de Young en los diagramas esfuerzo vs deformación representa la parte lineal de la curva en la cual el material no se deforma permanentemente y puede regresar a su estado natural, en algunos casos fue difícil determinar la pendiente ya que la zona lineal no era tan visible por lo que se realizó el ajuste matemático a una función polinomial cúbica de la forma  $Y = Y_0 + ax + bx^2 + cx^3$ , el valor de “a”, término lineal obtenido en cada ajuste se consideró como el módulo de Young (Gunasekaran y Ak, 2003). Para el cálculo del porcentaje de elongación se utilizó la ecuación 4.

$$\text{Ecuación 2} \dots\dots\dots \sigma_T = \frac{F(t)}{A(t)}$$

El esfuerzo verdadero relaciona la fuerza aplicada en el tiempo actual  $F(t)$  sobre el área transversal en el mismo tiempo  $A(t)$ .

$$\text{Ecuación 3} \dots\dots\dots \epsilon_H = \ln \left[ \frac{H(t)}{H_0} \right]$$

La deformación verdadera relaciona el cambio de altura en cada instante  $H(t)$  con la altura inicial del espécimen ( $H_0$ ) por su logaritmo natural.

$$\text{Ecuación 4} \dots\dots\dots \%EL = \left[ \left( \frac{H(t)}{H_0} \right) (100\%) \right]$$

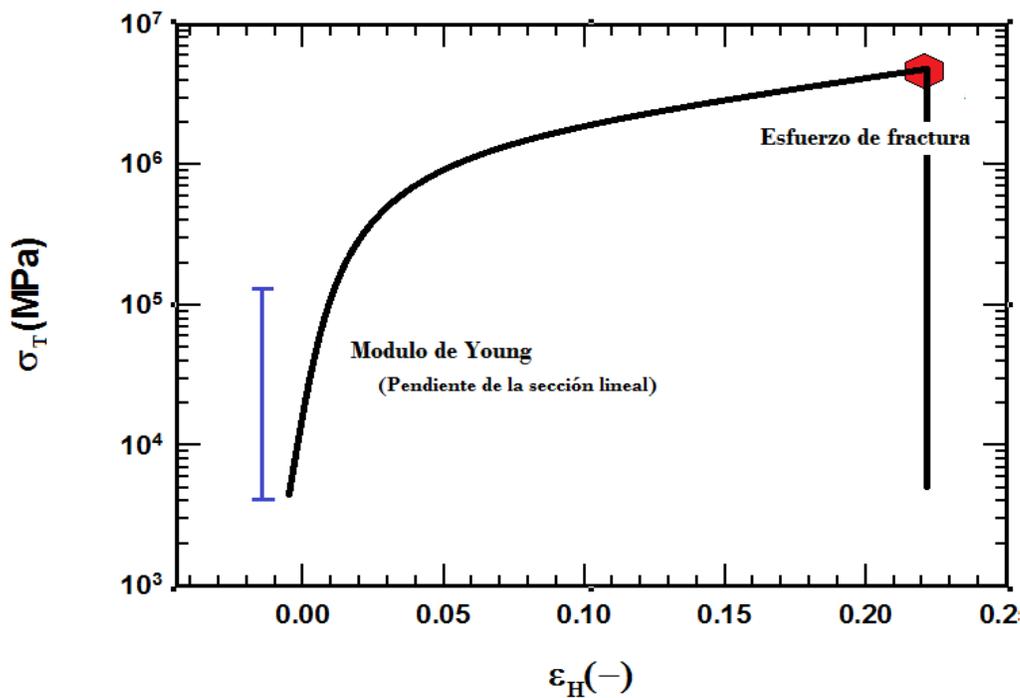
La elongación relaciona el cambio de altura en cada instante  $H(t)$  con la altura inicial del espécimen ( $H_0$ ).

Los datos de las propiedades mecánicas de las películas de ATC con adición de C o NC sin someter a condiciones de almacenamiento se muestran en el Cuadro 9

**Cuadro 9.** Películas de ATC con adición de celulosa o nanopartículas de celulosa sin someter a condiciones de almacenamiento.

Propiedades Mecánicas	C	NC
$E$ (MPa)	$39.8 \pm 3.00^b$	$47.23 \pm 3.00^a$
$\sigma$ (MPa)	$4.65 \pm 0.30^b$	$6.92 \pm 0.310^a$
%EL (%)	$31.98 \pm 1.84^b$	$34.15 \pm 3.34^a$

C: Celulosa, NC: Nanopartículas de celulosa,  $E$ : Módulo de Young,  $\sigma$ : Esfuerzo máximo de fractura, %EL: Elongación.  
 Letras diferentes en las filas representan diferencias estadísticas significativas ( $\alpha = 0.05$ ).



**Figura 21.** Representación esquemática de la curva de esfuerzo-deformación de películas biopoliméricas sometidas a tensión uniaxial. En la Figura se muestran algunas de las funciones materiales que se pueden determinar. Esfuerzo ( $\sigma_T$ ), Deformación ( $\epsilon_H$ ).

## 11.2 Permeabilidad al vapor de agua

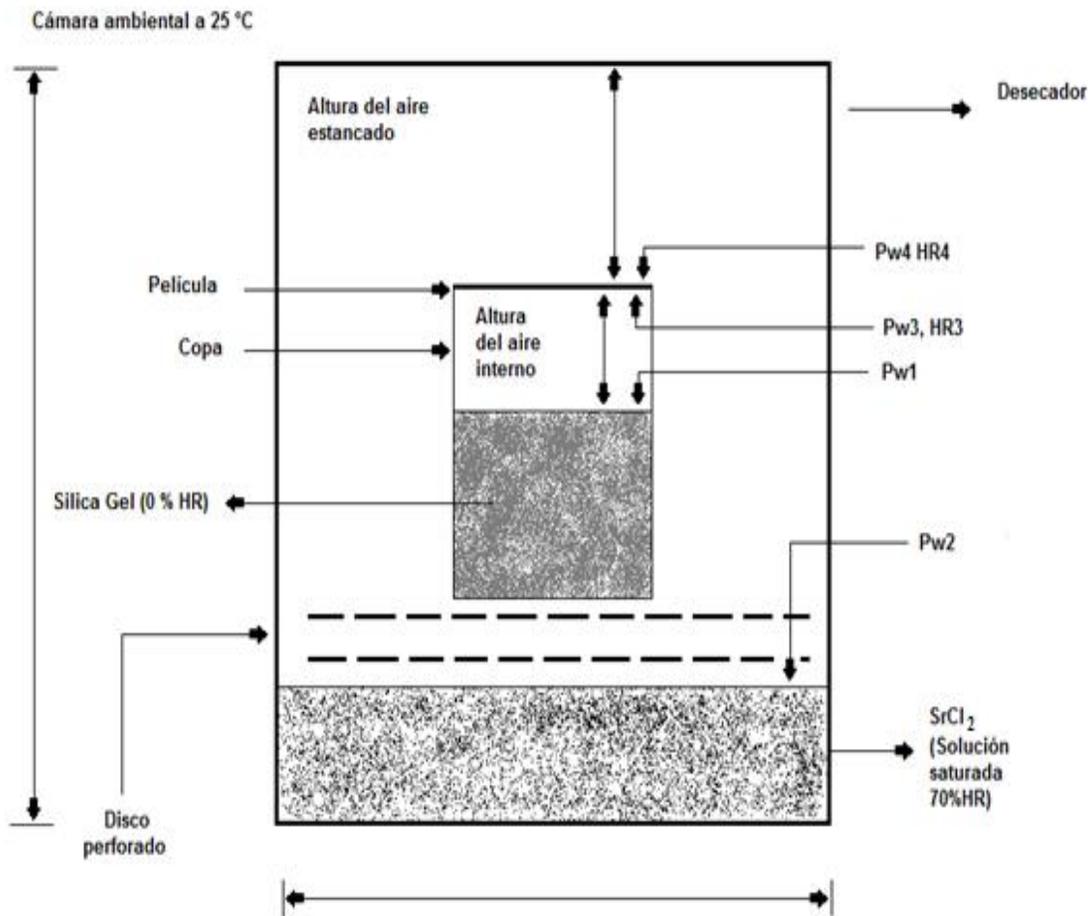
La permeabilidad al vapor de agua de las películas (PVA), se determinó empleando el método gravimétrico estándar de la ASTM, E 96-80 (ASTM, 1989), conocido como el “método de la copa” o “celda de prueba”. En la Figura 22 se presenta el esquema de la celda de permeación empleada para este propósito, en donde se indican las presiones parciales de vapor de agua, los valores de humedad relativa y los espacios de estancamiento de aire.

Las muestras fueron cortadas de forma circular con un diámetro de 6 cm, se realizaron mediciones previas del grosor de cada película (en 5 puntos distintos) y se colocaron sobre los moldes de aluminio. En el interior de los moldes se colocó Sílica Gel previamente secada a 100 °C por 24 h. para generar una humedad relativa constante de 0 %; los moldes fueron colocados en un desecador con tapa plana, el cual contenía una solución saturada de SrCl<sub>2</sub> que generó una humedad relativa constante del 70 %. Estas condiciones permitieron generar un gradiente de presión para que el vapor de agua difundiera a través de la película o recubrimiento, ocasionando una ganancia de peso dentro de los moldes durante el tiempo de la prueba. Los cambios en el peso de los moldes se registraron cada hora utilizando una balanza analítica 22ADAM (Peso máximo 250 g, sensibilidad 0.0001 g) con un tiempo de prueba de 8 hr. Se empleó un análisis de regresión lineal de los datos de la ganancia de peso en función del tiempo para calcular la velocidad de transmisión de vapor de agua (VTVA<sub>m</sub>). Todas las pruebas se realizaron por triplicado para cada formulación de película.

El área de la película expuesta en la celda de prueba fue de 28.2744 cm<sup>2</sup> y la velocidad de transmisión de vapor de agua medida (VTVA<sub>m</sub>) se calculó utilizando la ecuación 1.

$$\text{Ecuación 1} \dots\dots\dots \text{VTVA}_m = \left( \frac{\Delta w}{\Delta t (A)} \right) (\text{g. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

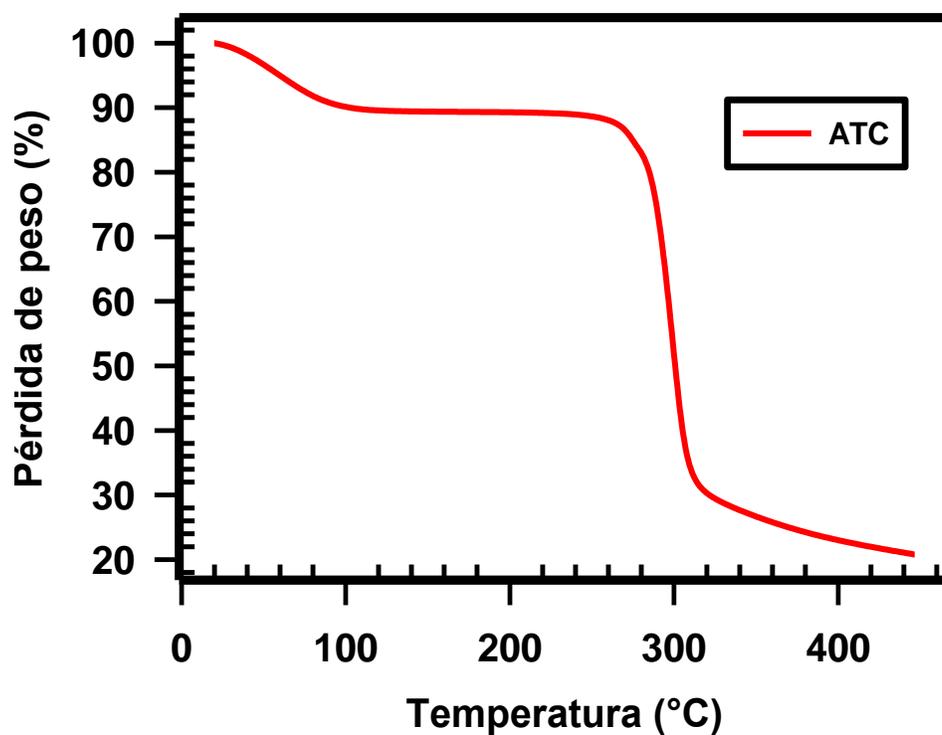
En donde  $\Delta w$  es el cambio de peso (g) de la celda de permeación durante el tiempo  $\Delta t$  con un área constante de 28.2744 cm<sup>2</sup>.



**Figura 22.** Esquema de la celda de prueba empleada para determinar la permeabilidad al vapor de agua

### 11.3 Análisis termogravimétricos (TGA)

En la Figura 23 se muestra la curva del análisis termogravimétricos de la muestra de almidón nativo de tubérculo de chayote, las condiciones experimentales fueron las mismas que se emplearon para analizar las películas.



**Figura 23.** Curvas de TGA de almidón nativo extraído de la raíz tuberizada de la planta del chayote (ATC).

## XII. BIBLIOGRAFÍA

1. Acosta, H.A., Villanda, H.S., Torres, G.A. y Ramírez, J. G. (2006). Morfología superficial de almidones termoplásticos agríco de yuca y nativo de papa por microscopia óptica y de fuerza atómica. *Información Tecnológica*. 3, 63-70.
2. Agnantopoulou, E., Tserki, V., Marras, S., Philippou, J. y Panayioyou C. (2012). Development of biodegradable composites based on wood waste flour and thermoplastic starch. *Journal of Applied Polymer Science*. 126, 272-280.
3. Aguilar-Chávez, C. (2007). Optimización del proceso de modificación del almidón de maíz ceroso por extrusión y el uso de mezclas de almidones modificados con mucilago de nopal para encapsulación de aceite esencial de naranja empleando secado por aspersión. Tesis de licenciatura. Pachuca de soto. México.
4. Aguilar-Méndez, M. A. (2005). Propiedades físicas y mecánicas de películas biodegradables y su empleo en el recubrimiento de frutos de aguacate. Tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional. México.
5. Aila-Suárez, S., Palma-Rodríguez, H.P., Rodríguez-Hernández, A.I., Hernández-Urbe, J.P., Bello-Pérez, L.A. y Vargas-Torres, A. (2013). characterization of films made with chayote tuber and potato starches blending with cellulose nanoparticles. *Carbohydrate Polymer*. 98, 102-107.
6. Alexandre, M. y Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*. 28, 1–63.
7. Anglés, M. N. y Dufresne, A. (2001). Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 2 Mechanical behavior. *Macromolecules*. 34, 2921–31.
8. Arvanitoyannis, I.S., Nakayama, A. y Aiba, S. (1998). Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. *Carbohydrate Polymers*. 37, 371-382.

9. ASTM D-638-03. (2004). Standard Test Methods for Tensile Properties of plastic.
10. ASTM D-882-10. (2011). Standard Test Methods for Tensile Properties of thin plastic sheeting.
11. ASTM E-96-80. (1989). Standard Methods of Test for water vapor transmission of materials in sheet form.
12. ASTM. (1993). Designation D 638M - 93: Standard test method for tensile properties of plastic (metric). In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
13. ASTM. (1995). Designation D 882-95a: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
14. Azeredo, H. M. C., Mattoso, L. H. C., Avena-Bustillos, R. J. y Filho, G. C. (2010). Nanocellulose reinforced chitosan composite films as affected by nanofiller loading and plasticizer content. *Journal of Food Science*. 75, Nr 1.
15. Azizi Samir, M.A.S., Alloin, F. y Dufresne, A. (2005). Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*. 6(2), 612–26.
16. Badui, D.S. (2006). Química de los Alimentos, 4° edición, Pearson Educación, México.
17. Bastioli, C. (1998) Properties and application of mater-Bi starch-based materials. *Polymer Degradation and Stability*. 59, 263-72.
18. Bastioli, C. (2001). Global status- production of biobased packaging, *Starch/Stärke*. 53 (8), 351-355.
19. Bear, R. S. (1942). The significance of the “V” X-ray diffraction patterns of starches. *Journal of the American Chemical Society*. 64, 1388-1391.
20. Bello-Pérez, L. A. (1995). Amilopectina—caracterización molecular y funcional. Tesis Doctoral. CINVESTAV-IPN. Irapuato, México.
21. Bertuzzi, M.A., Vidaurre, E.F.C., Armada, M. y Gottifredi, J. C. (2007). Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*. 80, 972-978.

22. Biliaderis, C. G. y Prokopowich, D. J. (1994). Effect of polyhydroxy compounds on structure formation in waxy maize starch gels: a calorimetric study. *Carbohydrate Polymers*. 23, 193-202.
23. Biliaderis, C. G., (1991). The structure and interactions of starch with food constituents. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*. 69: 60-78.
24. Biliaderis, C. G., Page, C. M., Maurice, T. J. y Juliano, B. O. (1986). Thermal characterization of rice starches: a polymeric approach to phase transitions of granular starch. *Journal Agriculture Food Chemistry*. 34, 6-14.
25. Biliaderis, C.G. (1998). Structures and phase transitions of starch polymers. In: Walter RH editor. *Polysaccharide Association Structures in Food*. New York: Marcel Dekker. 57-168.
26. Bras J., Hassan M.L., Bruzesse C., Hassan A.E., El-Wakil A.N. y Dufresne A. (2010). Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposite. *Industrial Crops and Products*. 32,627–633.
27. Buléon, A., Colonna, P. y Leloup, V. (1990). Les amidons et leurs derives dans les industries des cereals. *Industries alimentaires et agro-industrielles*. Juin. 515-532.
28. Buléon, A., Colonna, P. y Planchot, S. B. (1998) Starch granules: structure and biosynthesis. Mini review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 23, 85-112.
29. Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V. y Ball, S. (1998). Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*. 23, 85-112.
30. Buléon, A., Gerard, C., Riekkel, C., Vuong, R. y Chanzy, H. (1998). Details of the crystalline ultrastructure of C-starch granules revealed by synchrotron microfocus mapping. *Macromolecules*. 32, 6605-6610.
31. Campos, A., Marconcini, J.M., Iman, S.H., Klamcznski, A., Ortis, W.J., Wood, D.H., Willians, T.G., Martins-Franchetti, S.M., Mattoso, L.H.C. (2012). Morphological, mechanical properties and biodegradability of biocomposite

- thermoplastic starch and polycaprolactone reinforced with sisal fibers. *Journal of Reinforced Plastic and Composites*. 31, 573-581.
32. Carvalho, A.J.F., Curvelo, A.A.S. y Agnelli, J.A.M. (2001). A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin. *Carbohydrate Polymers*. 45(2), 189-194.
  33. Chang P.R., Jian R., Zheng P., Yu J. y Ma X. (2010). Preparation and properties of glycerol plasticized-starch (GPS)/cellulose nanoparticle (CN) composites. *Carbohydrate Polymers*. 79, 301–305.
  34. Chang, Y.P., Cheah, P.B. y Seow C.C. (2000). Plasticizing-Antiplasticizing effects of water on physical properties of tapioca starch films in glassy state. *Journal of Food Science*. 65, 445-451.
  35. Cleven, R., van der Berg, C. y van der Plas, L. (1978). Crystal structure of the hydrated potato starch. *Starch/Starke*. 30, 223-228.
  36. Colonna, P., Buléon, A., Lemaguer, M. y Mercier, C. (1982) *Pisum Sativum* and *Vicia Faba* carbohydrates. Part IV: granular structure of wrinkled pea starch. *Carbohydrate Polymers*. 2, 43-59.
  37. Cova, A., Sandoval, J., Laredo, E., Muller, A.J. (2009). Efecto plastificante y antiplastificante del agua en sistemas a base de almidón. *Suplemento de la revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. S2, 1: 45-46.
  38. Cristán-Frías, A., Ize-Lema, I. y Gavilán-García, A. (2003) La situación de los envases de plástico en México, *Gaceta Ecológica*, 69.
  39. Cristán-Frías, A., Ize-Lema, I. y Gavilán-García, A. (2003) La situación de los envases de plástico en México, *Gaceta Ecológica*, 69.
  40. Cyras, V.P., Manfredi, L.P., Ton-That, M.T. y Vásquez, A. (2008). Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites films. *Carbohydrate Polymers*. 73, 55-63.
  41. De Moura, M., Lorevice, M. V., Mattoso, L. H. C. y Zucolotto, V. (2011). Highly stable, edible cellulose films incorporating chitosan nanoparticles. *Journal of Food Science*. 76. Nr. 2.
  42. Diario El Comercio, (2009). “Crece consumo mundial de plástico”, Vida y futuro, Nota periodística 29 mayo 2009, Lima Perú.

43. Dole, P., Joly, C. Espuche, E., Alric, I. y Gontard, N. (2004). Gas transport properties of starch based films. *Carbohydrate Polymers*. 58, 335-343.
44. Doublier, L.J. y Choplin, L. (1989). A rheological description of amylose gelation. *Carbohydrate Research*. 193, 215, 226.
45. Fammá, L., Goyanes, S. y Gerschenson, L. (2007). Influence of storage time at room temperatura on the physicochemical properties of cassava starch films. *Carbohydrate Polymers*. 70, 265-273.
46. FAO, (Food and Agriculture Organization of the United Nations). 2009 Cultivo del chayote Libro 09, Cap 4.
47. Flores-Gorosqueda, E., Garcia-Suarez, F.J., Flores-Huicochea, E., Nuñez-Santiago, M.C., Gonzales-Soto, R.A. y Bello-Pérez, L. A. (2004). Yiel of starch extraction from plantain (*Musa paradisiaca*) Pilot plant study. *Acta Científica Venezolana*. 55. 86.
48. Forssell, P.M., Hulleman, S.H.D., Myllärinen, P.J., Moates, G.K. y Parker, R. (1999). Aging of rubbery thermoplastic barley and oat starches. *Carbohydrate Polymers*. 39, 43-51.
49. French, D. (1984) Organization of starch granules. In: Starch: chemistry and technology, 2<sup>nd</sup> ed., Whistler, R. L., BeMiller, J. N. y Paschall, E. F. (eds). Academic Press, Orlando, FL. U.S.A.
50. Fukuoka, M., Ohta, K. y Watanabe, H. (2002). Determination of the terminal extent of starch gelatinization in a limited wáter system by DSC. *Journal Food Engineering*. 53, 39-42.
51. García, M. A., Martino, M. N. y Zaratzky, N. E. (1998). Starch-based coatings: effect on refrigerated strawberry (*Fragaria ananassa*) quality. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 76. 411-420.
52. García, M. A., Martino, M. N. y Zaritzky, N. E. (2000). Microstructural characterization of plasticized starch-based films. *Starch/Starke*. 52, 118-124.
53. García-Tejada, Y. V. (2008). Elaboración de películas de almidón oxidado de plátano (*Musa paradisiaca* L) por extrusión y su caracterización parcial. Tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional. Centro de desarrollo de productos bióticos. Yautepec Morelos.

54. Gómez-Aldapa, C. A. (2001). Determinación de las interacciones moleculares almidón de maíz- lípido- agua, en sistemas modelo, mediante medición de las propiedades térmicas, mecánicas y estructurales. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Querétaro. Facultad de química. Querétaro, Qro.
55. Guilbert, S. y Biquet B. (1995). Películas y envolturas comestibles. En "Embalaje de los alimentos de gran consumo", G. Bureau, J. L. Multon (eds), Editorial Acribia, Zaragoza España, pp. 331-350.
56. Guilbot, A. y Mercier, C. (1985). Starch. En "The Polysaccharides". Aspinall, A. (Ed). Academic Press, Nueva York, EUA. Pp. 209-282.
57. Henry, G. y Heinke, W. (1999). Ingeniería Ambiental. México, D.F.: Prentice Hall, 1999, p. 568.
58. Henry, G. y Heinke, W. (1999). Ingeniería Ambiental. México, D.F.: Prentice Hall, p. 568.
59. Hernández-Uribe J. P., Agama-Acevedo E., Gonzalez-Soto R. A., Bello-Pérez L. A., y Vargas-Torres A. (2011). Isolation and characterization of mexican chayote tuber (*Sechium edule* Sw.) starch. *Starch/Starke*, 63, 32-41.
60. Holton, E.E., Asp, E.H. y Zottola, E. A. (1994). Corn starch containing polyethylene use a food packaging. *Cereal Foods World*. 39, 273.
61. Hood, L. F. 1982. Current concepts of starch structure. Cap. 13. En "Food Carbohydrates". Lineback, D. R. y Inglett, G. E. (Eds). AVI Publishing inc. Westport. CT, EUA.
62. Hosney, R. C., Zeleznack, K. J. y Yost, D. A. (1986). A note on the gelatinization of starch. *Starch/Stärke*. 38, 407-409.
63. Imberty, A. y Perez, S. (1988). A revisit to the three-dimensional structure of B- starch. *Biopolymers*. 27, 308-325.
64. Janssen. L. y Moscicki, L. (2009) Thermoplastic starch. Wiley-VCH. Federal Republic of Germany.
65. Jiménez, A., Fabra, M. J., Talens, P. y Chiralt, A. (2012). Effect of recrystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. *Food Hydrocolloids*. 26(1), 302–310.

66. Jiménez-Hernández, J., Salazar-Montoya, J, A., y Ramos-Ramírez, E, G. (2007). Physical, chemical and microscopic characterization of a new starch chayote (*Sechium edule*) tuber and its comparison with potato and maize starches. *Carbohydrate Polymer*. 68, 679-686.
67. Kalichevsky, M.T., Jaroszkiewicz, E.M., Ablett, S., Blanshard, J.M.V. y Lillford, P. J. (1992). The glass transition of amylopectin measured by DSC, DMTA and NMR. *Carbohydrate Polymers*. 18, 77-88.
68. Krochta, J. M. y De Mulder-Johnston, C. (1997). Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. *Food Technology*. 51 (2) 61-74.
69. Kvien, L., sugiyama, J., Votrubic. M. y Oksman, K. (2007). Characterization of starch based nanocomposites. *Journal of Materials Science*. 42, 8163-8171.
70. Lai, L. y Kokini. (1991). Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (a review). *Biotechnology Progress*. 7(3), 251-266.
71. Lazaridou, A. y Biliaderis, C. G. (2002). Thermophysical properties of chitosan, chitosan-starch and chitosan-pullulan films near the glass transition. *Carbohydrate Polymers*. 48, 179-190.
72. Levine, H. y Slade, L. (1986). A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPs). *Carbohydrate Polymer*. 6, 213-224.
73. Lineback, D. R. y Rasper, V. F. (1988). Wheat carbohydrates. En "Wheat: Chemistry and Technology". Vol. I, Pomeranz, Y. (Ed). AACC, inc. St. Paul, MN, EUA. Pp 277-372.
74. Lira, S. R. (1996). Chayote *Sechium edule* (Jacq.) Sw. Promoting the conservation and use under utilized and neglected crops. 8. Institute of plants Genetics.
75. Lira-Ortiz, A. N. (2009). Estudio químico y reológico de polisacáridos tipo pectina de la cáscara de tuna (*Opuntia* spp.), Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Agropecuarias, Tulancingo, Hidalgo, México.

76. Liu, H., Ramsden, L. y Corke, H. (1999). Physical Properties of Cross-linked and Acetylated Normal and Waxy Rice Starch. *Starch/Starke*. 51, 249-252.
77. Liu, Z. (2005). Edible films and coatings from starch In J. H. Han (Ed.), *Innovations in food packaging*. London. Elsevier Academic Press. 318-332.
78. Lourdin, D., Della Valle, G. y Colonna, P. (1995). Influence of amylase content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers*. 27, 261-270.
79. Lozada, C. M. A. (2007). Extracción y caracterización reológicas de polisacárido tipo pectina de la cascara de tuna, (*Opuntia spp*), Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Agropecuarias, Tulancingo, Hidalgo, México.
80. Ma, X.F., Yu, J.G. y Ma, Y.B. (2005). Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic wheat flour. *Carbohydrate Polymers*. 60, 111-116.
81. MacAllister, R. V. (1979). Nutritive sweeteners made from starch. En "Advances in carbohydrate Chemistry and Biochemistry", Vol. 36, Tipson, S. y Horton, D. (Eds). Academic Press, Inc. Nueva York, EUA. Pp. 15-56.
82. Mali, S., Grossmann, M. V. E., Garcia, M. A., Martino, M. N. y Yaritzky, N. E. (2002). Microstructural characterization of yam starch films. *Carbohydrate Polymers*. 50: 379-386.
83. Mali, S., Grossmann, M. V. E., Garcia, M. A., Martino, M. N. y Zaritzky, N. E. (2006). Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*. 75. 453-460.
84. Mali, S., Grossmann, M. V. E., García, M. N. y Zaritzky, N. E. (2004). Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*. 56(2), 129-135.
85. Moore, C. J., Moore, S. L. y Leecaster, M. K. (2001). A comparison of plastic and plankton in the north pacific central gyre. *Algalita Marine Research Foundation*, 42, 120-124.

86. Moore, C.J., Moore, S.L. y Leecaster, M.K. (2001). A comparison of plastic and plankton in the north pacific central gyre. *Algalita Marine Research Foundation*. 42, 120-124.
87. Morrison, W. R. (1995). Starch lipids and how they relate to starch granule structure and funcionality. *Cereals Foods World*. 40, 437-446.
88. Moura, M.R., Lorevice, M.V., Mattoso, L.H.C. y Zucolotto, V. (2011). Highly stable, edible cellulose film incorporating chitosan nanoparticles. *Journal of Food Science*. 7, 2. 25-29.
89. Müller, C.M.O., Laurindo, J.B., Yamashita, F. (2009). Effect of cellulose fiber addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Food Hydrocolloids*. 23, 1328-1333.
90. Muscat, D., Adhikari, B., Adhikari, R. y Chaudhary, D. S. (2012). Comparative study in film forming behavior of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizer. *Journal of Food Engineering*. 109, 189-201.
91. Nakagaito, A. N., Fujimura, A., Sakai, T., Hama. Y. y Yano, H. (2009). Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. *Composites Science Technology*. 69,1293–7.
92. Nieto, M. (2009). Structure and Function of Polysaccharide Gum-Based Edible Films and Coatings. En “Edible Films and Coatings for Food Applications”, M. E. Embuscado, K. C. Huber (eds), Springer Science Business Media, Nueva York, Estados Unidos de América, pp. 57-112.
93. Nishiyama Y., Langan P. y Chanzy H. (2002). Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I $\beta$  from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of the American Chemical Society*. 124, 9074–9082.
94. Orford, P. D., Parker, R., Ring, S. G. y Smith, A. C. (1989). Effect of water as a diluent on the glass transition behaviour of malto-oligosaccharides, amylose and amylopectin. *International Journal Biological Macromolecules*. 11, 91-96.
95. Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial (ONUDI), (2007). “Guía para la Gestión Integral de los Desechos Sólidos Urbanos.” En: [http://193.138.105.50/filestorage/download/?file\\_id=72852](http://193.138.105.50/filestorage/download/?file_id=72852), 2008.

96. Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial (ONUDI), (2007). "Guía para la Gestión Integral de los Desechos Sólidos Urbanos." En: [http://193.138.105.50/filestorage/download/?file\\_id=72852](http://193.138.105.50/filestorage/download/?file_id=72852), 2008.
97. Parra, D. F., Tadini, C. C., Ponce, P. y Lugao, A. B. (2004). Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*. 58, 475-481.
98. Pérez, B. y Báez, R. (2003). Utilización de ceras comestibles en la conservación de frutas. *Alimentaria*. Julio-Agosto.
99. Petersen, K., Nielsen, P. V., Bertelsen, G., Lawther, M., Olsen, M. B., Nilsson, N. H. y Mortensen, G. (1999). Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in Food Science and Technology*. 10, 52-68.
100. Podsiadlo, P., Choi, S. Y., Shim, B., Lee, J., Cuddihy, M. y Kotov, N. A. (2005). Molecularly engineered nanocomposites: layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals. *Biomacromolecules*. 6(29). 14-8.
101. Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I. y Yamamoto, N. (1996). Edible films made from natural resources; microcrystalline cellulose (MCC), methylcellulose (MC) and starch and polyols Part 2. *Carbohydrate Polymers*. 31(4), 1993-204.
102. Qing-Xin, Z., Zhong-Zhen, Y., Xiao-Lin, X., Kimiyoshi, N. y Yutaka, K. (2007). Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites. *Polymer*. 48, 7193-7200.
103. Rankin, J.C., Wolf, I.A., Davis, H.A. y Rist, C. E. (1958). Permeability of amylose film to moisture vapor, selected organic vapors, and the common gases. *Industrial and Engineering Chemistry*. 3, 120-123.
104. Rindlav, Å., Hulleman, H.D. y Gatenholm, P. (1997). Formation of starch films with varying crystallinity. *Carbohydrate Polymers*. 34, 25-30.
105. Rindlav, A., Hulleman, S.H.D. y Gatenholm, P. (1997). Formation of starch films with varying crystallinity. *Carbohydrate Polymers*. 34: 25-30.
106. Rindlav-Westling, Å., Stading, M., Hermansson, A.M. y Gatenholm, P. (1998). Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*. 36, 217-224.

107. Ross, Y. (1995). *Phase Transitions in Foods*. Taylor, S. L. Ed. Academic Press, San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto. pp. 1-360.
108. SAGARPA (2004). Sistema de información agropecuaria de consulta. México D.F. en página web: <http://www.siap.sagarpa.gob.mx>.
109. Salvador, L., Miranda, S. P., Aragón, N. y Lara V. (1999). Recubrimiento de quitosán en aguacate. *Revista de la Sociedad Química de México*. 43, 18-23.
110. Sarko, A. y Zugenmaier, P. (1980). Crystal structures of amylose and its derivatives. *ACS Symp. Series, American Chem. Soc. Washington DC*. 141. 459-482.
111. Schenz, T. W. (1995). Glass transitions and product stability –an overview. *Food Hydrocolloids*. 9, 307-315.
112. Seymour, R.B. (1995) *Introducción a la química de los polímeros*. Editorial REVERTÉ, S.A. España.
113. Singh, N. y Sandhu, K.S. (2007) Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. *Food chemistry*. 101, 1499-1507.
114. Soest, J.J.G y Knooren, N. (1997). Influence of glycerol and water on the structure and properties of extruded starch plastic sheets. *Journal of Applied Polymers Science*. 64, 1411-1422.
115. Soest, J.J.G. y Vliegthart, J.F. (1997). Crystallinity in starch plastics consequences for material properties. *Trends Biotechnol*. 6, 208-213.
116. Soliva, R. y Martín, O. (2001). Envasado de alimentos mediante recubrimientos comestibles, *Alimentaria*, Septiembre.
117. Sperling, L. H. (1986). En: *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons, New York, pp. 224-295.
118. Standing, M. Rindlav-Westling, A. y Gatenholm. P. (2001). Humidity-induced structural transition in amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*. 45, 209-217.

119. Svagan, J.A., Mikael, S.H. y Lars, B. (2009). Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. *Composites Science and Technology*. 69, 500-506.
120. Syed H.I. y Sherald H.G. (2002). Biodegradation of Coproducts from Industrially Processed Corn in a Compost Environment, *Journal of Polymers and The Environment*. 10(4), 147-154.
121. Tang, H., Watanabe, K., y Mitsunaga, T. (2002). Characterization of storage starches from quinoa, barley and adzuki seeds. *Carbohydrate Polymer*. 49, 13-22.
122. Tang, S., Zou, P. Xiong, H. y Tang, H. (2008). Effect of nano-SiO<sub>2</sub> on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate Polymers*. 72, 521-526.
123. Tang, X., Alavi, S., y Herald, T. J. (2008). Effects of plasticizers on the structure and properties of starch-clay nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 74, 552-558.
124. Tapia-Blácido, D., Sobral, P. J. y Menegalli, F. C. (2005). Development and characterization of biofilms based on amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). *Journal of Food Engineering*. 67. 215-223.
125. Teixeira E.M., Pasquini D., Curvelo A.A.S., Corradini E., Belgacem M.N. y Dufresne, A. (2009) Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 78, 442-431.
126. Tester, R.F. y Debon, S.J.J. (2000) Annealing of starch a review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 27, 1-12.
127. Thomas, D.J. y Atwell, W. (1999). Starch Modifications. In: *Starches*. Eagen Press Handbook. USA. pp. 31-48.
128. Tovar-Benítez, T. (2008) Caracterización morfológica y térmica del almidón de maíz (*Zea mays L*) obtenido por diferentes métodos de aislamiento. Tesis de licenciatura. Química en alimentos, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca de Soto, México.
129. Tsoumis, G. (1991). Science and thechnology of wood structure, properties, utilization. New York, Van Nostrand Reinhold Publisher, pp. 340-380.

130. Vaia, R. A. y Wagner, H. D. (2004). Framework for nanocomposites. *Materials Today*. 7,32–7.
131. Van Den Einde, R.M., Akkermans, C., Van Der Goot, A.J. y Boom, R.M. (2004). Molecular breakdown of corn starch by thermal and mechanical effects. *Carbohydrate Polymer*. 56, 415-422.
132. Van Soest, J.J.G., Hullemans, S.H.D., De Wit, D. y Vliegthart, J.F.G. (1996). Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. *Carbohydrate Polymers*. 29 (3), 225-232.
133. Vargas, A., Berrios, J., Chiou, B., Wood, D., Bello, L, A., Glenn, G, M. y Iman, S,H. (2012). Extruded/ Injection-Molded Composites Containing Unripe Plantain Flour, Ethylene-Vinyl Alcohol, and Glycerol: Evaluation of Mechanical Property, Storage Conditions, Biodegradability, and Color. *Journal of Aplid Polymer Science*. 124, 2632-2639.
134. Vázquez-Gil, A. (2008). Estudio de las propiedades mecánicas y de barrera de películas de quitosano y  $\kappa$ -carragenina, Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. México.
135. Waniska, R.D. y Gómez, M.H. (1992). Dispersion behavior of starch – measurement of dispersion of starch in a food can reveal the processing and storage history of the food. *Food Technology*. 46, 110-123.
136. Whistler, R. L. y Daniel, J. R. (1984). Molecular structure of starch. In: Whistler, R. L., Bemiller, J. N. y Paschall, E. F. editors. *Starch: Chemistry and Technology*. New York, U.S.A.: Academic Press. 154-180 pp.
137. Wilhelm, H.M., Seirakowski, M.R., Souza, G.P. y Wypych, F. (2003). Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymer*. 52, 101-110.
138. Yang, L. y Paulson, A. T. (2000). Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films. *Food Research International*. 33, 563-570.
139. Yu, J., Yang, J., Liu, B. y Ma, X. (2009). Preparation and characterization of glicerol plasticized-pea starch / ZnO-carboxymethylcellulose sodium nanocomposites. *Bioresource Technology*. 100(1), 2832, 2841.

140. Zabel, R.A. y Morrell, J.J. (1992). General features, recognition and anatomical aspects of Wood decay. In: *Wood Microbiology: decay and its prevention*. Academic Press, Inc. San Diego, California. pp. 168-194.
141. Zamudio-Flores, P.B. (2005). Elaboración de películas degradables de almidón de plátano: evaluación de sus propiedades mecánicas y de barrera. Tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional. Centro de Desarrollo de Productos Bióticos.
142. Zamudio-Flores, P.B., Vargas, T.A., Salgado-Delgado, R. y Bello-Pérez, L.A. (2010). Influence of the oxidation and acetylation of banana starch on the mechanical and water barrier properties of modified starch and modified starch/chitosan blend films. *Journal of Applied Science*. 115, 991-998.
143. Zeleznak, K.J. y Hosney, R.C. (1987). The glass transition in starch. *Cereal Chemistry*. 64, 121-124.
144. Zhai, M.F., Yoshii, y Kumeb, T. (2003). Radiation of starch-based. *Carbohydrate Polymers*. 52(3), 311–317.
145. Zhang, Q.X., Yu, Z.Z., Xie, X.L., Naito, K. y Kagawa, Y. (2007). Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch / clay nanocomposites. *Polymer*. 48, 7193-7200.
146. Zobel, H. F. (1988) Molecules to granule: a comprehensive starch review. *Starch/Staerke*. 40, 44-50.