

**DESARROLLO DE UNA ESPUMA BIODEGRADABLE A BASE DE ALMIDÓN  
DE YUCA ESTERIFICADO POR EXTRUSIÓN**



**JEFFERSON ALEXANDER CHALAPUD CONTRERAS**

**DANIELA MONTEALEGRE PÉREZ**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS  
PROGRAMA DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL  
POPAYÁN  
2017**

**DESARROLLO DE UNA ESPUMA BIODEGRADABLE A BASE DE ALMIDÓN  
DE YUCA ESTERIFICADO POR EXTRUSIÓN**

**JEFFERSON ALEXANDER CHALAPUD CONTRERAS**

**DANIELA MONTEALEGRE PÉREZ**

**Trabajo de grado en la modalidad de investigación presentado como  
requisito para optar al título de Ingeniero (a) Agroindustrial**

**Director  
Héctor Samuel Villada Castillo Ph. D.  
Universidad del Cauca**

**Co - Director  
Pedro Albán Bolaños  
Ingeniero Agroindustrial**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS  
PROGRAMA DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL  
POPAYÁN  
2017**

Nota de aceptación

El director y los jurados han leído el presente documento, han escuchado la sustentación del mismo por los autores, y lo encuentran satisfactorio.

---

Héctor Samuel Villada Castillo, PhD.  
Director

---

Pedro Albán Bolaños, Ing.  
Director

---

Yamid Pismag Portilla  
Jurado

---

José Fernando Solanilla  
Jurado

Popayán, 7 de Noviembre de 2017

## DEDICATORIA

*A Dios, por enseñarme que la vida siempre tiene un propósito y que todo es posible bajo su compañía, sin importar las adversidades y los obstáculos en el camino.*

*A mi mamá Madeleyne, mi abuela Nilsa y mi hermana Luisa, por su incondicional acompañamiento, paciencia y amor brindado desde el inicio de esta meta, porque ellas son mi motor.*

*A Alex por su amor y entrega; por enseñarme a tener paciencia, controlar mi mal humor y apoyarme en absolutamente todo.*

*A mi familia en general porque siempre están apoyándome y a mis amigos, simplemente por existir.*

*Daniela Montealegre Pérez*

## DEDICATORIA

*A mi madre Gloria y mi padre Bernardo, quienes han sacrificado todo por mí sin esperar nada a cambio, brindándome ese amor y ese apoyo incondicional e infinito que me ha llevado a alcanzar mis sueños.*

*A mi novia y compañera Daniela Montealegre, pues este trabajo no hubiera sido posible de no ser por ella por su entrega, amor y dedicación ya que siempre ha estado ahí siendo ese pilar que me llena de la motivación necesaria para seguir adelante.*

*Alex Chalapud*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al PhD Héctor Samuel Villada, por confiar en nosotros y brindarnos la oportunidad de trabajar bajo su dirección en este gran proyecto.

A Pedro Albán Bolaños, por su disposición y paciencia para guiarnos durante el desarrollo de la investigación.

A Ricardo Camacho, Rudy Alberto Gómez, Margarita Salazar y Evelyn Alegría, por su dedicación y el tiempo invertido en nosotros, enseñándonos y brindándonos su asesoría y colaboración en cada una de las diferentes etapas de la investigación.

En general, al grupo de investigación CYTBIA por su acompañamiento y colaboración en el desarrollo de esta investigación.

## CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN.....	17
ABSTRACT.....	18
INTRODUCCIÓN.....	19
1. MARCO REFERENCIAL.....	20
1.1 LOCALIZACIÓN.....	20
1.2 MARCO TEÓRICO.....	20
1.2.1 Almidón.....	20
1.2.2 Esterificación del almidón.....	21
1.2.3 Extrusión reactiva.....	22
1.2.4 Plastificantes.....	23
1.2.5 Obtención de espuma por extrusión.....	24
1.2.6 Agentes nucleantes.....	24
1.2.7 Agentes espumantes.....	25
1.2.8 Propiedades del almidón modificado.....	26
1.2.8.1 Grado de sustitución.....	26

1.2.8.2 Solubilidad y absorción de agua .....	26
1.2.9 Propiedades físicas de las espumas.....	26
1.2.9.1 Relación de expansión radial .....	26
1.2.9.2 Densidad aparente.....	27
1.2.9.3 Adsorción de agua .....	27
1.2.10 Propiedades mecánicas de las espumas.....	27
1.2.10.1 Comprensibilidad .....	27
1.2.10.2 Índice de amortiguación.....	27
1.2.11 Propiedades morfológicas de las espumas.....	27
1.3 ESTADO DEL ARTE DE LA MODIFICACIÓN DE ALMIDÓN CON ANHÍDRIDO MALÉICO MEDIANTE EXTRUSIÓN .....	27
2. METODOLOGÍA .....	29
2.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL EQUIPO DE EXTRUSIÓN.....	29
2.1.1 Primer ensayo.....	30
2.1.2 Segundo ensayo .....	30
2.2 METODOLOGÍA PARA LA OBTENCIÓN DE ALMIDÓN DE YUCA ESTERIFICADO CON ANHÍDRIDO MALÉICO .....	31
2.3 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDÓN ESTERIFICADO .....	31
2.3.1 Determinación del grado de sustitución (DS).....	31



2.3.2 Determinación de la solubilidad (S%) e índice de absorción de agua (IAA) .	33
2.4 OBTENCIÓN DE UNA MATRIZ ESPUMADA A BASE DE ALMIDÓN DE YUCA ESTERIFICADO CON ANHÍDRIDO MALÉICO .....	34
2.5 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICAS DE LA MATRIZ ESPUMADA .	36
2.5.1 Relación de expansión radial (RER).....	36
2.5.2 Densidad aparente (DA) .....	37
2.5.3 Adsorción de agua (AA%).....	37
2.6 PRUEBAS MECÁNICAS DE LA MATRIZ ESPUMADA.....	38
2.6.1 Compresibilidad (C) e índice de amortiguación (IA).....	38
2.7 PRUEBA MORFOLÓGICA DE LA MATRIZ ESPUMADA.....	39
2.7.1. Determinación del área promedio de la celda.....	39
2.8 COMPARACIÓN DE ESPUMAS DE ALMIDÓN MALEADO FRENTE A ESPUMAS DE ALMIDÓN NATIVO.....	39
3. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	40
3.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL EQUIPO DE EXTRUSIÓN .....	40
3.1.1 Primer ensayo.....	40
3.1.2 Segundo ensayo .....	41
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDÓN ESTERIFICADO .....	44
3.2.1 Grado de sustitución (DS).....	45

3.2.2 Índice de solubilidad en agua (S%) e índice de absorción de agua (IAA).....	49
3.3 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ ESPUMADA. ....	51
3.3.1 Relación de expansión radial (RER) .....	52
3.3.2 Densidad aparente (DA) .....	54
3.3.3 Adsorción de agua (AA%).....	55
3.3.4 Compresibilidad (C) e índice de amortiguación (IA).....	57
3.3.5 Determinación del área promedio de la celda.....	58
CONCLUSIONES .....	62
RECOMENDACIONES.....	63
ANEXOS.....	64
BIBLIOGRAFÍA.....	75

## LISTA DE CUADROS

	Pág.
<b>Cuadro 1.</b> Química de los agentes espumantes químicos endotérmicos	25
<b>Cuadro 2.</b> Componentes de las mezclas para el primer ensayo	30
<b>Cuadro 3.</b> Diseño experimental para el segundo ensayo	30
<b>Cuadro 4.</b> Diseño experimental para la modificación química del almidón	31
<b>Cuadro 5.</b> Contenido de agentes espumantes, nucleantes y plastificantes de las espumas	35
<b>Cuadro 6.</b> Diseño experimental para comparar espumas	39
<b>Cuadro 7.</b> Grado de sustitución de las mezclas para el primer ensayo	40
<b>Cuadro 8.</b> Grado de sustitución de las mezclas para el segundo ensayo	41
<b>Cuadro 9.</b> Propiedades de los tratamientos evaluados	44
<b>Cuadro 10.</b> Resultados de las propiedades físicas y mecánicas de espumas de almidón maleado y almidón termoplástico	52

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Estructuras químicas que componen el almidón	20
<b>Figura 2.</b> Modificación química del almidón con anhídrido maléico mediante extrusión reactiva	22
<b>Figura 3.</b> Propiedades de los agentes espumantes químicos endotérmicos	26
<b>Figura 4.</b> Determinación del grado de sustitución	32
<b>Figura 5.</b> Sedimento de la prueba del índice de absorción de agua	34
<b>Figura 6.</b> Montaje del Índice de solubilidad de agua	34
<b>Figura 7.</b> Adecuación del almidón modificado	35
<b>Figura 8.</b> Extrusión de espumas	35
<b>Figura 9.</b> Medición del radio del expandido	36
<b>Figura 10.</b> Medición de compresibilidad e índice de amortiguación	38
<b>Figura 11.</b> Material denso en la boquilla de extrusión	41
<b>Figura 12.</b> Grado de sustitución promedio a diferentes velocidades de rotación de los tornillos	43

<b>Figura 13.</b> Almidones modificados por extrusión reactiva	44
<b>Figura 14.</b> Efecto de la concentración de anhídrido maléico sobre el grado de sustitución	45
<b>Figura 15.</b> Efecto de la temperatura sobre el grado de sustitución	46
<b>Figura 16.</b> Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier aplicada a almidón maleado, nativo y TPS	48
<b>Figura 17.</b> Índice de solubilidad del almidón modificado	49
<b>Figura 18.</b> Índice de absorción de agua del almidón modificado	51
<b>Figura 19.</b> Espumas termoplásticas obtenidas a partir de almidón	51
<b>Figura 20.</b> Relación de expansión radial (RER) de las matrices espumadas	53
<b>Figura 21.</b> Expansión de espumas	53
<b>Figura 22.</b> Densidad aparente (DA) de las matrices espumadas	55
<b>Figura 23.</b> Adsorción de agua (AA %) de las matrices espumadas	56
<b>Figura 24.</b> Compresibilidad (C) de las matrices espumadas	57
<b>Figura 25.</b> Índice de amortiguación (IA) de las matrices espumadas	58
<b>Figura 26.</b> Microscopía de las matrices espumadas	59

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. MATERIALES Y EQUIPOS EMPLEADOS	64
ANEXO A1. Materiales	64
ANEXO A2. Equipos	65
ANEXO B. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS ENSAYOS PRELIMINARES	67
ANEXO B1. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk para el primer ensayo	67
ANEXO B2. Análisis de varianza (ANOVA) para el primer ensayo	67
ANEXO B3. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk para el segundo ensayo	67
ANEXO B4. Resultados de análisis de varianza ANOVA para los factores de los tratamientos del segundo ensayo	68
ANEXO B5. Prueba de igualdad de Levene de varianzas aplicada al factor velocidad de rotación de los tornillos para segundo ensayo	68
ANEXO B6. Prueba de Tukey aplicada a la variable VELOCIDAD en el Segundo ensayo	68
ANEXO C. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDÓN MODIFICADO	69

ANEXO C1. Resultados prueba de Shapiro-Wilk para las variables Grado de sustitución, absorción de agua y solubilidad en agua	69
ANEXO C2. Resultados de análisis de varianza ANOVA para las variables Grado de sustitución, absorción de agua y solubilidad en agua	70
ANEXO C3. Prueba de Levene aplicada a las variables concentración de anhídrido maléico y temperatura de extrusión	70
ANEXO C4. Prueba de Tukey aplicada a la variable concentración de anhídrido maléico	71
ANEXO C5. Prueba de Tukey aplicada a la variable temperatura de extrusión	71
ANEXO C6. Resultados de prueba de Levene aplicada a los datos de índice de solubilidad en agua e índice de absorción de agua	71
ANEXO C7. Prueba de Tukey aplicada a los datos de índice de solubilidad en agua	71
ANEXO C8. Resultados de la prueba de Tukey aplicada a los datos de índice de absorción de agua	72
ANEXO D. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS PRUEBAS FÍSICAS, MECÁNICAS Y MORFOLÓGICAS REALIZADAS A LAS ESPUMAS DE ALMIDÓN NATIVO Y ALMIDÓN ESTERIFICADO	73
ANEXO D1. Resumen de los resultados del diseño experimental completamente aleatorio de las pruebas de caracterización de las espumas de almidón termoplástico y almidón maleado	73
ANEXO D2. Resultados prueba de Shapiro-Wilk para las variables relación de expansión radial (RER), densidad aparente (DA), adsorción de agua (AA), índice de amortiguación (IA), compresibilidad (C) y área promedio de celda (APC)	73

ANEXO D3. Resultados prueba T – sudent para las variables relación de expansión radial (RER), densidad aparente (DA), adsorción de agua (AA), índice de amortiguación (IA) y compresibilidad (C) 74



## RESUMEN

En el presente documento se estudió el efecto que tiene la modificación química de almidón nativo de yuca con anhídrido maléico, sobre las propiedades físicas, mecánicas y morfológicas de espumas elaboradas posteriormente a partir de este almidón para luego compararse frente a las propiedades de espumas de almidón sin modificar.

Inicialmente se determinó las condiciones de operación del equipo de extrusión mediante dos ensayos, en el primero, se estableció la concentración de plastificante glicerina (10%); en el segundo, la cantidad de humedad (30%) y velocidad de rotación de los tornillos (50rpm) con los cuales se obtuvo el almidón con mayor grado de esterificación y mejores características de procesabilidad.

Después, con base en lo encontrado en la determinación de las condiciones de operación del equipo de extrusión, se buscó establecer la metodología para la obtención de almidón esterificado a partir de un diseño aleatorio con arreglo factorial  $3^2$ , variando la concentración de anhídrido maléico y la temperatura de extrusión obteniéndose que, el tratamiento con la menor temperatura y la mayor concentración de anhídrido maléico presentó un mayor grado de sustitución y menor índice de solubilidad.

Finalmente, empleando el tratamiento anteriormente dicho se desarrolló la espuma biodegradable. Esta matriz espumada presentó índices de expansión radial y absorción de agua bajos pero alta densidad y compresibilidad en comparación a las espumas de almidón termoplástico.

Palabras claves: anhídrido maléico, extrusión reactiva, modificación química, espuma termoplástica.

## ABSTRACT

In this paper we studied the effect of the chemical modification of native starch of cassava with maleic anhydride, on the physical, mechanical and morphological properties of elaborated foams, later, this starch to then compare it with the properties of starch foams. Unmodified

Initially the operating conditions of the extrusion equipment were determined by means of two tests, in the first, the glycerin plasticizer concentration (10%) was established; in the second, the amount of moisture (30%) and speed of rotation of the screws (50rpm) with which the starch was obtained with a higher degree of esterification and better processability characteristics.

Then, based on what was found in the determination of the operating conditions of the extrusion equipment, we sought to establish the methodology for obtaining esterified starch from a randomized design with factorial arrangement  $3^2$ , varying the concentration of maleic anhydride and the extrusion temperature, obtaining that, the treatment with the lowest temperature and the highest concentration of maleic anhydride presented a higher degree of substitution and lower solubility index.

Finally, using the above-mentioned treatment, the biodegradable foam was developed. This foamed matrix exhibited low radial expansion and water absorption rates but high density and compressibility compared to thermoplastic starch foams.

Keywords: maleic anhydride, reactive extrusion, chemical modification, thermoplastic foam.

## INTRODUCCIÓN

Los polímeros sintéticos han reemplazado metales, vidrios, cerámica y madera en muchas aplicaciones, principalmente en el área de embalaje. Los principales plásticos, polietileno (PE), poli (propileno) (PP), poliestireno (PS), poli (cloruro de vinilo) (PVC) y poli (etileno tereftalato) (PET) han revolucionado la industria del embalaje en una variedad de formas, como películas, bolsas flexibles, contenedores rígidos y espumas. Sin embargo, la no degradabilidad de estos productos ha planteado una preocupación ambiental, particularmente por los materiales de embalaje de un solo uso como las espumas de relleno suelto, identificados como materiales que deben ser de naturaleza biodegradable, obtenidos a partir de recursos renovables como el almidón, llevando al desarrollo de diversas tecnologías para la producción de espumas.

El almidón es un polímero biodegradable de bajo costo y fácil consecución, sin embargo, espumas fabricadas únicamente con almidón nativo tienen alta hidrofiliidad, pobres propiedades mecánicas y baja estabilidad dimensional. Se han investigado varios enfoques para superar estas limitaciones como la combinación del almidón con otros polímeros, el uso de plastificantes (generalmente agua y glicerol) agregado comúnmente para conferir flexibilidad del producto de espuma; la incorporación con algunos aditivos como  $\text{CaCO}_3$  y talco que aumenta el valor estético de las espumas a base de almidón, fortalece su estructura celular y su resistencia mecánica; y la inclusión de agentes químicos (anhídridos, ácidos, agentes oxidantes) que mejoran la hidrofobicidad (Lee, Chen y Hannaj, 2008; Moad, 2011; Kaisangsri *et al.*, 2012; Mitrus, 2012; Pornsuksomboon *et al.*, 2014; Soykeabkaew, Thanomsilp y Suwantong, 2015)

Existen diversas técnicas para llevar a cabo la modificación química del almidón. No obstante, la extrusión reactiva (REX) presenta ventajas frente a otras tecnologías, pues no se necesita un disolvente como medio de reacción, no requiere desmoldeo o recuperación de solventes y evita la contaminación del producto por solvente (Tzoganakis y Zhu, 2012).

## 1. MARCO REFERENCIAL.

### 1.1 LOCALIZACIÓN

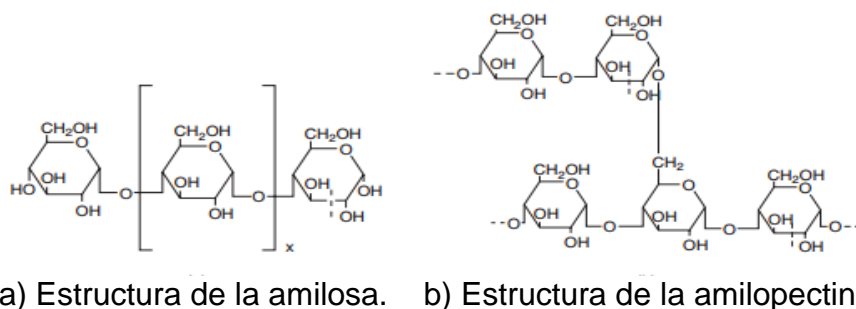
El presente estudio se llevó a cabo en las instalaciones del laboratorio de Reología y Empaques de la facultad de Ciencia Agrarias de la Universidad del Cauca, ubicado en el kilómetro dos, vía vereda las Guacas del municipio de Popayán – Cauca.

### 1.2 MARCO TEÓRICO

**1.2.1 Almidón.** El almidón es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza y se acumula en altas concentraciones en estructuras reproductivas como cereales (trigo, arroz, maíz, cebada, centeno, avena, mijo, sorgo), frutas no maduras (banano y mango), en estructuras vegetativas como tubérculos (tallos modificados, por ejemplo, papa y camote) y raíces verdaderas, (yuca, taro). La forma del gránulo de almidón depende principalmente de la fuente botánica y puede ser redonda, oval, lenticular y angular (Ross, 2012; Pinky, Rajarathnam y Baswaraj, 2015).

El almidón está conformado por dos polímeros, la amilosa y la amilopectina, donde la amilosa es un polímero esencialmente lineal con enlaces  $\alpha$ -1-4 glucopiranosil, es el más pequeño de los dos polímeros con un peso molecular alrededor del orden de  $10^4$  a  $10^5$  Da y un grado de polimerización (DP) de 250-1.000 unidades de D-glucosa (Soykeabkaew, Thanomsilp y Suwantong, 2015). La amilopectina, por el contrario, es una molécula altamente ramificada que cuenta con enlaces  $\alpha$ -1-4 vinculados a unidades de  $\alpha$ -D-glucopiranosilo en cadenas unidas por enlaces  $\alpha$ -1-6 (Soykeabkaew, Thanomsilp y Suwantong, 2015) (figura 1).

**Figura 1.** Estructuras químicas que componen el almidón



Fuente: Pérez, Baldwin y Gallant, 2009

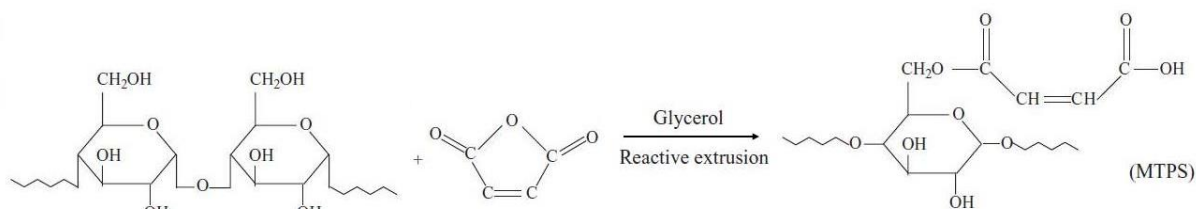
En el caso del almidón de yuca, el contenido de amilosa puede llegar hasta un 30,3%; los gránulos de almidón son ovalados, truncados y redondeados con un tamaño de 2 a 32  $\mu\text{m}$ , la distribución de tamaños es unimodal o bimodal. Los grupos de amilopectina tienen un tamaño de cadenas DP de 58 - 78 y 8,2 - 11,1 y en bloques por grupo de 7,3 - 8,9 (Zhu, 2015). Es una materia prima con un amplio campo de aplicaciones que van desde brindar textura y consistencia en alimentos hasta la manufactura de papel, adhesivos y empaques biodegradables (Ríos y Zelada, 2017).

**1.2.2 Esterificación del almidón.** La modificación química está relacionada con la inserción de grupos funcionales en las moléculas nativas para alterar su estructura y función (Zia-ud *et al*, 2015). En el caso del almidón, la modificación ocurre a través de reacciones directas de los grupos hidroxilos de las cadenas poliméricas y la introducción de grupos funcionales, por ejemplo, el grupo éster, el cual juega un papel de plastificación interna y reduce el grado de cristalinidad del almidón, de manera que la pequeña molécula de plastificante puede penetrar bien en la molécula de almidón para su plastificación (Zuo *et al*, 2016). De igual forma, la incorporación de un grupo éster en la molécula constituye un desarrollo importante debido a que permite modificar la naturaleza hidrofílica del almidón y así obtener cambios significativos en sus propiedades mecánicas y físicas.

El almidón puede ser modificado empleando diversos tipos de compuestos acilantes como los ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos, anhídridos y cloruros de acilos (Aristizábal y Sánchez, 2007). En general la esterificación de los polisacáridos con ácidos orgánicos y derivados del ácido es una de las transformaciones más versátiles de estos biopolímeros (Heinze *et al*, 2006) En las reacciones de modificación, el número de grupos incorporados en la molécula de almidón y la eficiencia de la reacción depende del tipo de reactivo, concentración, pH, presencia de un catalizador, tiempo de reacción, el origen botánico, además del tamaño y la estructura de los gránulos de almidón (Huang *et al*, 2007; Huber y BeMiller, 2000).

Uno de los casos de modificación química del almidón con ácidos dicarboxílicos, es la realizada mediante el empleo de anhídrido maléico. Este compuesto químico tiene una alta reactividad debido a la presencia de un doble enlace en su estructura (figura 2), lo cual le permite, a altas temperaturas y en presencia de catalizadores de esterificación, reaccionar con los monómeros de anhidro glucosa, produciendo di ésteres de almidón (Peñaranda, Perilla y Algecira, 2008).

**Figura 2.** Reacción química del almidón con anhídrido maléico por extrusión reactiva



Fuente: Zuo *et al* (2016).

**1.2.3 Extrusión reactiva.** La extrusión reactiva (REX), es un proceso que combina operaciones como la fusión, mezcla, homogeneización y bombeo de polímeros con reacciones químicas simultáneas que tienen lugar dentro del extrusor con el fin de modificar las propiedades de los polímeros existentes o para producir nuevos compuestos poliméricos. En una operación REX, los reactivos se pueden introducir en varios puntos a lo largo del barril del extrusor, dependiendo de su forma física y de la secuencia de reacción deseada. (Tzoganakis y Zhu, 2012)

REX es una operación no isotérmica y dinámica que debe optimizarse para cualquier aplicación en particular. Sin embargo, la complejidad de los fenómenos que tienen lugar en un proceso REX dificulta tal optimización. El alcance de las reacciones que tienen lugar en la masa fundida del polímero durante la extrusión se puede controlar mediante un monitoreo en línea con el que se observa instantáneamente los cambios de las propiedades físicas y químicas que presenta la corriente de flujo. Ésta retroalimentación instantánea permite tomar acciones correctivas inmediatas (Tzoganakis y Zhu, 2012).

Una ventaja particular de REX es la ausencia de disolvente como medio de reacción; no se requiere un proceso de desmoldeo o recuperación de solventes, y se evita la contaminación del producto por solvente o con impurezas del solvente. Debido a su versatilidad, la mayoría de extrusores empleados como reactores son extrusores de doble tornillo que poseen un barril segmentado donde cada segmento puede enfriarse individualmente o calentarse externamente. Además del calentamiento externo, un material fundido puede calentarse por cizalladura debido a la resistencia del material viscoso al movimiento de transporte del tornillo proporcionando energía para la reacción química.

Los tornillos de extrusión a menudo tienen secciones o configuraciones especializadas, por ejemplo, secciones de mezcla de alta cizalladura. Los tornillos extrusores de doble tornillo pueden estar equipados con elementos de tornillo intercambiables que proporcionan diferentes grados de mezcla y exposición a la superficie, variando la profundidad entre los vuelos de tornillo, el grosor del vuelo individual, la dirección y el grado de paso de vuelo. Los bloques de amasado se

pueden incluir como elementos de tornillo para proporcionar una mezcla intensiva. Al variar el calentamiento externo, la configuración del tornillo y la holgura entre el tornillo y la pared del barril en segmentos individuales, la energía total y el grado de mezcla del material en cada segmento del barril pueden variarse. De esta manera, un extrusor puede transformarse en un reactor químico con zonas de reacción controladas formadas por segmentos de barril individuales y en cada uno de estos segmentos, pueden tener lugar procesos químicos secuenciales (Tzoganakis y Zhu, 2012).

**1.2.4 Plastificantes.** En general, los plastificantes son líquidos con alto punto de ebullición, con pesos moleculares medios entre 300 y 600 kg/kmol, y cadenas de carbono lineales o cíclicas (14 – 40 carbonos). El bajo peso molecular de un plastificante permite ocupar espacios intermoleculares entre las cadenas poliméricas, lo que disminuye la temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea, cambiando su comportamiento reológico (Adeodato *et al*, 2011). Del mismo modo, estas moléculas cambian la organización molecular tridimensional de los polímeros, lo que reduce la energía necesaria para el movimiento molecular y disminuye la formación de enlaces de hidrógeno entre las cadenas, esto trae como consecuencia, un aumento en el volumen libre, en la movilidad de la molécula y reduce la resistencia del polímero (Adeodato *et al*, 2011).

Existen una gran variedad de plastificantes utilizados para la obtención de almidón termoplástico (TPS), tales como azúcares, polialcoholes, aminoácidos, lípidos, sorbatos, fosfatos y agua. El agua es el plastificante más efectivo para el almidón debido a su origen natural, su bajo costo y fácil acceso; además cuando se destila, se obtiene un plastificante libre de iones e impurezas tales como cloruros, calcio, magnesio y fluoruros; es un plastificante efectivo del almidón debido a su compatibilidad y logra la desestructuración del almidón confiriéndole mejores propiedades en el momento de su procesamiento (Meré, 2009), sin embargo, presenta limitaciones tales como una baja estabilidad a altas temperaturas sumado a un bajo punto de ebullición lo que ocasiona que en el proceso se pierda como vapor, por ende se utilizan plastificantes más estables como la glicerina la cual es el polialcohol más utilizado gracias a que es compatible con una amplia variedad de sustancias, fácil de manejar además de no ser perjudicial para la salud humana o el medio ambiente; es casi incolora, inodora, viscosa y cuenta con un alto punto de ebullición (The Soap and Detergent Association, 1990). Químicamente, es una molécula altamente flexible que forma enlaces tanto intra como intermoleculares de hidrógeno (Pagliaro y Rossi, 2008), y contiene tres grupos hidroxilos los cuales son responsables de su solubilidad en agua y de su carácter higroscópico.

En el proceso de elaboración de espumas a base de almidón, la glicerina penetra los gránulos del polímero y altera la estructura cristalográfica inicial, es decir que modifica la disposición de los enlaces de la molécula de almidón lo que ocasiona mayor flexibilidad de la espuma. Además, en el caso del procesamiento del almidón

por extrusión, tiene el rol adicional de actuar como lubricante y facilitar el transporte del material a través del barril del extrusor (Souza y Andrade, 2002; Van Soest y Knooren, 1997).

**1.2.5 Obtención de espuma por extrusión.** La extrusión es una operación unitaria, en la cual una masa es forzada a pasar a través de una boquilla por medio del empuje generado por la acción de un tornillo que gira concéntricamente en una cámara (barril) a temperaturas controladas y con una separación milimétrica entre ambos elementos. El material es alimentado por medio de una tolva en un extremo de la máquina y debido a la acción de empuje se funde, fluye y se mezcla en el barril. La acción mecánica incluye los esfuerzos de corte y el arrastre que empuja el polímero hacia la boquilla, la cual actúa como molde puesto que el material fluye a través de ella, sale fuera del barril del extrusor y el material toma el perfil deseado. La boquilla se considera como un consumidor de presión, debido a que en el extremo del tornillo la presión es máxima, mientras que a la salida de la boquilla la presión es igual a la atmosférica (López, 2011).

La formación de espumas de almidón mediante extrusión ocurre en tres etapas: nucleación, crecimiento de las celdas y estabilización de las celdas. La estructura celular de la espuma puede verse afectada significativamente por las condiciones de extrusión, es decir, temperatura del barril, diámetro y velocidad de rotación del tornillo, además de la composición del material (tipo de almidón, contenido de humedad inicial y concentración de agente nucleante) (Aguilar, Zazueta *et al*, 2007).

Para la extrusión de espumas a base de almidón, la temperatura del barril y la velocidad de rotación del tornillo se utilizan con frecuencia en el rango de los 120 a 170 °C y entre las 70 a 400 rpm respectivamente. Un aumento de temperatura en el cilindro y la velocidad de rotación del tornillo genera un aumento en el número de celdas, y como resultado, hay un incremento en la relación de expansión de las espumas extruidas lo que ocasiona una disminución de la densidad de la espuma (Zhang y Sun, 2007; Robin, *et al*, 2011).

**1.2.6 Agentes nucleantes.** Son aditivos químicos empleados en el proceso de expansión de una espuma termoplástica para proporcionar sitios de nucleación, es decir, puntos donde comienzan a formarse las celdas que conforman la estructura de la espuma. En este sentido, al adicionar un agente nucleante al espumado se obtendrá un menor diámetro de las celdas, pero con una mayor uniformidad lo que influye directamente en la velocidad que tendrá el agente para difundirse en la masa espumable (Wiesner *et al*, 2004).

Existen dos tipos de agentes nucleantes: inactivos (o pasivos) y activos. Los inactivos son materiales sólidos con tamaños de partícula pequeños como talco, arcilla, calcio, carbonatos y sílice cuya función es producir una interrupción en el sistema cuando la masa comienza a expandir; su eficiencia se ve afectada por la



forma y el tamaño de partícula. La nucleación con agentes químicos se llama "nucleación activa" y generalmente es más eficiente proporcionando celdas más pequeñas y uniformes en comparación con los nucleantes inactivos (Wiesner *et al*, 2004).

**1.2.7 Agentes espumantes.** Son compuestos que, mediante reacción química o descomposición, aportan un gas el cual se absorbe por el medio reactante generando espuma (Throne, 2004).

Existen en general dos clases de agentes espumantes: físicos y químicos. Los agentes físicos son compuestos que generan gas al ser sometidos a cambios en el estado físico, el cual puede implicar la volatilización (ebullición) de un líquido, o la liberación de un gas comprimido a presión atmosférica. Si bien en la obtención de espumados se utilizan ampliamente varios agentes espumantes físicos, su uso requiere por lo general de condiciones especiales de almacenamiento, manipulación y equipos de procesamiento (Walmsley, 1992).

En el caso de los agentes espumantes químicos, son compuestos que al someterse a una reacción química resultan en una disolución o descomposición de la molécula original para producir uno o más gases que ayudan en la expansión del espumado; en la mayoría de los casos, la descomposición del agente espumante es inducida térmicamente.

Existen dos clases de agentes químicos: endotérmicos y exotérmicos (Brandrup y Immergut, 1989). Los agentes endotérmicos absorben el calor de forma continua durante la descomposición y en general liberan CO<sub>2</sub> como gas principal. En el caso de los agentes exotérmicos, estos liberan calor a medida que se descomponen.

El bicarbonato de sodio es el agente espumante químico endotérmico más conocido, su descomposición térmica comienza cuando se alcanzan los 140°C aproximadamente y libera CO<sub>2</sub> acompañado de una pequeña cantidad de agua (cuadro 1) (Heck III y Peascoe, 2011). Con el advenimiento de las mezclas de carbonato / ácido orgánico / sal de ácido / éster, el término agente espumante químico endotérmico, es ahora más apropiado, ya que todos estos materiales se descomponen endotérmicamente.

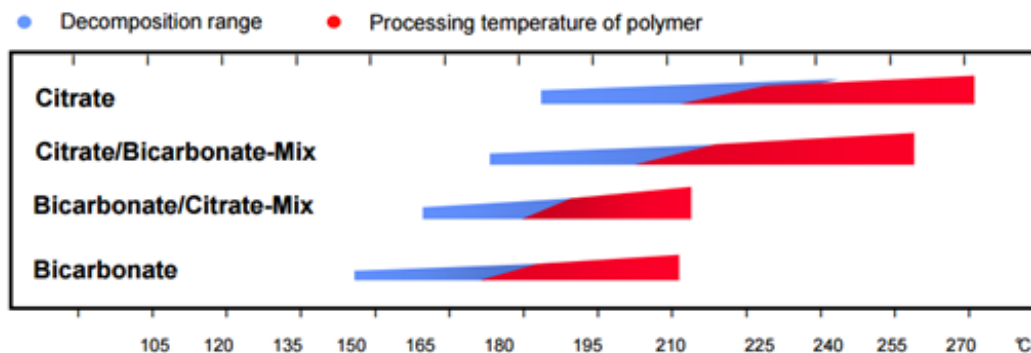
**Cuadro 1.** Química de los agentes espumantes químicos endotérmicos

Descomposición de bicarbonato de sodio	Descomposición de ácido cítrico
$2\text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	<p style="text-align: center;">Citric Acid <span style="margin-left: 150px;">→</span> <span style="margin-left: 150px;">Itaconic Acid</span></p>

Fuente: Clariant (2013).

Los nuevos agentes espumantes endotérmicos están basados generalmente en una mezcla de bicarbonato de sodio con un ácido policarboxílico seleccionado tal como el ácido cítrico. Esta mezcla posee una amplia gama de temperaturas de descomposición, de esta forma se asegura que el agente espumante actúe luego que el polímero haya alcanzado su punto de fusión (Figura 3).

**Figura 3.** Propiedades de los agentes espumantes químicos endotérmicos



Fuente: Clariant (2013).

## 1.2.8 Propiedades del almidón modificado.

**1.2.8.1 Grado de sustitución.** Es una propiedad química que indica el número promedio de grupos hidroxilo sustituidos por unidad de anhidroglucosa del almidón. El DS más alto posible es 3, puesto que existen tres grupos OH disponibles por unidad de anhidroglucosa para ser reemplazados. (Miladinov y Hanna, 2000).

**1.2.8.2 Solubilidad y absorción de agua.** Son propiedades que ayudan a determinar la efectividad de las diferentes modificaciones que se realizan al almidón, estas propiedades se presentan cuando el agua se adhiere a la superficie de los gránulos de almidón causando que estos se hinchen, este comportamiento puede ser atribuido a la diferencia de longitudes entre las cadenas del almidón y al contenido de amilosa/amilopectina. (Bello, Roger, Baud y Colonna, 1998).

## 1.2.9 Propiedades físicas de las espumas.

**1.2.9.1 Relación de expansión radial.** Este término se define como la relación existente entre el área de la sección transversal del producto y el área de la sección transversal de la apertura de la boquilla del dado (Mitrus y Moscicki, 2014).

**1.2.9.2 Densidad aparente.** Es el peso en el aire por unidad de volumen de un plástico celular (que contienen numerosas cavidades interconectadas), incluyendo todas las caras que lo forman. (ASTM, 2014)

**1.2.9.3 Adsorción de agua.** La adsorción es la propiedad que poseen algunas sustancias para fijar en su superficie ciertas moléculas; se da en la superficie de un cuerpo (adsorbente) y consiste en separar dos fases: una sólida y una fluida. El fenómeno tiene lugar gracias a las fuerzas débiles de tipo Van der Waals, de ahí la importancia en la superficie específica (Castells, 2000).

### **1.2.10 Propiedades mecánicas de las espumas**

**1.2.10.1 Comprensibilidad.** La comprensibilidad es el cociente del valor de la fuerza necesaria para comprimir una pieza espumada y el área transversal de la misma (Mitrus y Moscicki, 2014).

**1.2.10.2 Índice de amortiguación.** El índice de amortiguación (spring index) es la capacidad que tiene un material para recuperar su forma original luego de haber sido deformado. (Mitrus y Moscicki, 2014). El valor de recuperación máximo es 1, por lo tanto, un mayor porcentaje de recuperación corresponde a un material que tiene mejores características elásticas o de elasticidad.

**1.2.11 Propiedades morfológicas de las espumas.** Las propiedades morfológicas definen la forma y tamaño que pueden tomar las estructuras de las espumas, estas estructuras se presentan como cavidades denominadas celdas en cuyo interior se encuentra una fase gaseosa. Las celdas pueden ser tetraédricas, de prisma rectangular, hexagonal, de octaedro, entre otras formas (Ashida y Iwasaki, 1995). En función de esta forma, la unión entre las mismas para la conformación de la estructura celular será mediante un número determinado de caras (Gibson y Ashby, 1997). La mayoría de las espumas poliméricas presentan celdas con forma de dodecaedro y paredes pentagonales (Saunders y Klempner, 2004). El tamaño de celda está relacionado a su vez con el número de celdas en la espuma, esto significa que cuanto mayor sea el número de celdas en la espuma por unidad de volumen, menor será el tamaño de las mismas.

## **1.3 ESTADO DEL ARTE DE LA MODIFICACIÓN DE ALMIDÓN CON ANHÍDRIDO MALÉICO MEDIANTE EXTRUSIÓN**

La obtención de almidones modificados es de gran interés puesto que conlleva a la generación de nuevos materiales con propiedades físicas y químicas que pueden utilizarse ampliamente en los diferentes ámbitos de la industria. Se sabe que la modificación química del almidón mediante esterificación parcial o total de sus

grupos hidroxilo reduce la hidrofiliidad (Días, 2011). Los ésteres de almidón con bajo a alto DS pueden encontrar aplicaciones como sustitutos de los materiales plásticos derivados del petróleo. Los métodos de hidrofobización más utilizados se basan en la reacción de esterificación clásica con cloruros de acilo. Como un intento de sustituir el proceso de cloruro de acilo tóxico y poco respetuoso con el medio ambiente, se desarrollaron métodos de esterificación utilizando anhídridos de ácidos orgánicos (Vaca-García, 1999).

Nabar *et al* (2004), injertaron anhídrido maléico en un copoliéster alifático-aromático biodegradable a través de extrusión reactiva con el fin de elaborar espumas de almidón; esta incorporación de anhídrido permitió reducir la densidad de las espumas, incrementó la elasticidad en un 11%, además, el material espumado presentó propiedades hidrofóbicas en términos de menor ganancia de peso y mayor estabilidad dimensional en ambientes húmedos.

En 2008, Nabar *et al*, obtuvieron almidón termoplástico maleado (MTPS), mediante extrusión reactiva utilizando anhídrido maléico como agente de esterificación. Estos investigadores emplearon glicerol como plastificante (20% en peso del almidón) y una temperatura de procesamiento de 150°C. Mediante extracción de Soxhlet confirmaron la incorporación del glicerol en la estructura del almidón, además mediciones de resonancia magnética nuclear (RMN) confirmaron la esterificación del almidón en el carbono 6, junto con la aparición de algunas reacciones de hidrólisis y glucosidación. Estas reacciones, promovidas por restos de anhídrido maléico, reducen la viscosidad intrínseca del MTPS incrementando su procesabilidad. La maleación disminuyó el peso molecular del almidón cuando no se utilizó ningún iniciador, sin embargo, el peso molecular aumentó cuando se empleó un iniciador (Narayan, 2006)

Stagner *et al* (2011) continuaron con el estudio del almidón termoplástico maleado mediante extrusión reactiva. En este caso el almidón fue termoplastificado mediante la adición de glicerina y se manejaron varias temperaturas de extrusión. Para la modificación química se utilizó anhídrido maléico más un iniciador. El resultado fue un almidón termoplástico con menor viscosidad en estado fundido.

Zuo *et al* (2016) estudiaron la modificación de almidón termoplástico, mediante extrusión reactiva, variando la concentración de anhídrido maléico encontrando que, un aumento en el contenido de anhídrido genera un mayor grado de sustitución lo que mejora significativamente la resistencia al agua del material modificado en comparación con almidón termoplástico, asimismo el grado de cristalinidad disminuyó. En cuanto a propiedades mecánicas, la resistencia a la tracción del almidón modificado disminuyó, mientras que el alargamiento a la ruptura incrementó.

## 2. METODOLOGÍA

La metodología se dividió en tres etapas. La primera consistió en la obtención de almidón esterificado de yuca mediante el uso de anhídrido maléico a través de extrusión reactiva, para esto se empleó un diseño experimental completamente aleatorio con arreglo factorial  $3^2$  cuyos factores fueron: concentración de anhídrido maléico (en 3 niveles) y temperatura de extrusión (en 3 niveles), las variables de respuesta fueron: grado de sustitución, como indicador de la modificación química del almidón; absorción de agua y solubilidad en agua.

En la segunda etapa se desarrolló una espuma termoplástica, a partir del almidón modificado con mayor grado de sustitución, para obtener una espuma con menor afinidad al agua. Se analizaron las propiedades físicas y mecánicas de los espumados realizados con el almidón modificado y almidón nativo.

Finalmente, en la tercera etapa, se planteó un diseño monofactorial con dos niveles y 3 repeticiones para comparar la espuma obtenida con almidón maleado respecto a espumas de almidón nativo; las variables de respuesta fueron sus propiedades físicas y mecánicas. Además, se realizó una comparación cualitativa del área promedio de las celdas correspondiente a la propiedad morfológica.

Los equipos y reactivos empleados se describen en el ANEXO A

### 2.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL EQUIPO DE EXTRUSIÓN

Se determinaron las condiciones de operación del equipo de extrusión mediante dos ensayos, en el primero se estableció la concentración de glicerina (plastificante) necesaria para la obtención de almidón maleado por extrusión reactiva que además permitiera al almidón fluir a través del barril del extrusor, evitara reacciones de glucosidación y derivados de éster que se producen a raíz de un exceso de glicerina en presencia de anhídrido maléico.

En el segundo se determinó la cantidad de humedad y velocidad de rotación del tornillo que generaran un mayor grado de sustitución. La concentración inicial de anhídrido maléico y el perfil base de temperatura se estableció de acuerdo a las investigaciones de Nabar *et al* (2008), y Stagner *et al* (2011).

**2.1.1 Primer ensayo.** Se estudiaron tres tratamientos. Para la adecuación de estos, primero se mezcló almidón, agua y glicerina en diferentes concentraciones, tal como se indica en el cuadro 2, en seguida cada una de las mezclas se depositó en un recipiente hermético y se dejaron en reposo por un periodo de 12 horas. Pasado este tiempo de acondicionamiento, se añadió anhídrido maléico, hidróxido de sodio (NaOH) y peróxido de benzoílo en las cantidades que se indican en el cuadro 2. Los contenidos de dichos componentes se establecieron de acuerdo a estudios realizados por Raquez *et al* (2008).

Posteriormente, las mezclas se extruyeron a una temperatura promedio de 118.43 grados Celsius y a una velocidad de rotación de los tornillos de 50 rpm. La masa extruida se pelletizó, se lavó con agua destilada y se secó a 50 grados Celsius por un periodo de 24 horas. Finalmente, el material seco se molió, tamizó y se guardó en bolsa de polietileno para determinar su grado de sustitución.

**Cuadro 2.** Componentes de las mezclas para el primer ensayo

Tratamientos	Glicerina (%)	Agua (%)	Anhídrido maléico (%)	Almidón (%)	NaOH (%)	Peróxido de benzoílo (%)
G15H20	15	20	5*	70	0,14*	12,9**
G12H23	12	23	5*	70	0,14*	12,9**
G10H25	10	25	5*	70	0,14*	12,9**

\*Respecto al almidón en base seca.

\*\*Respecto al anhídrido maléico.

**2.1.2 Segundo ensayo.** Este se realizó partiendo de los resultados alcanzados en primer ensayo. Se planteó un diseño experimental completamente aleatorio con arreglo factorial 3<sup>2</sup> cuyos factores fueron, contenido de humedad y velocidad de rotación del tornillo cada uno en 3 niveles, tal como se indica en el cuadro 3.

**Cuadro 3.** Diseño experimental para el segundo ensayo

Factores	Niveles	Variable de respuesta
Velocidad de rotación del tornillo (rpm)	50	Grado de sustitución
	60	
	80	
Humedad (%)	25	
	30	
	35	

El acondicionamiento y el procesamiento de las mezclas por extrusión se realizó de la misma forma que en el primer ensayo.

## 2.2 METODOLOGÍA PARA LA OBTENCIÓN DE ALMIDÓN DE YUCA ESTERIFICADO CON ANHÍDRIDO MALÉICO

Para el desarrollo de esta etapa se empleó un diseño experimental completamente aleatorio con arreglo factorial  $3^2$  (cuadro 4), la adecuación y procesamiento de los tratamientos se llevó a cabo como se estableció en la determinación de las condiciones de operación del equipo de extrusión, es decir, manteniendo concentraciones de glicerina al 10%, agua al 30%, hidróxido de sodio al 0.14% (respecto al almidón en base seca) y peróxido de benzoilo al 12.9% (respecto al anhídrido maléico). La velocidad de rotación de los tornillos en el proceso de extrusión fue de 50 rpm.

**Cuadro 4.** Diseño experimental para la modificación química del almidón

Factores	Niveles	Variable de respuesta
Concentración de anhídrido maléico	5%	Grado de sustitución. Índice de absorción de agua. Índice de solubilidad en agua.
	7%	
	9%	
Temperatura de extrusión	118,43 °C*	
	121,43 °C*	
	124,43 °C*	

\* Los valores de temperatura corresponden al promedio de los datos de los perfiles establecidos para la extrusión, es decir: Perfil de temperatura 1: 100 /123 /123 /125 /131 /120 /107 °C  
 Perfil de temperatura 2: 103 /126 /126 /128 /134 /123 /110 °C  
 Perfil de temperatura 3: 106 /129 /129 /131 /137 /126 /113 °C

Una vez producido el almidón maleado de yuca, se determinó su grado de sustitución, índice de absorción de agua e índice de solubilidad en agua (variables de respuesta). A los resultados obtenidos se aplicó un análisis estadístico con el fin de elegir el almidón con la concentración de anhídrido maléico y el perfil de temperatura que presentaron mejores valores en cuanto a grado de sustitución, índice de absorción de agua e índice de solubilidad en agua y que además tuviera buenas características de procesabilidad.

Los análisis estadísticos de los resultados se efectuaron en el paquete estadístico SPSS (SPSS, Inc., Versión 23) con un nivel de significancia de 0,05.

## 2.3 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDÓN ESTERIFICADO

**2.3.1 Determinación del grado de sustitución (DS).** El método seguido para la determinación del DS está basado en los estudios realizados por Korhonen *et al.* (2004) y Adebowale, Afolabi y Olu-owolabi (2006).

Se pesó 1 gramo de almidón modificado en base seca en un erlenmeyer de 250ml, se adicionaron 50 mL de etanol al 75% y se calentaron a 50°C por 30 minutos con agitación continua; a continuación, se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y luego se adicionó 40mL de NaOH 0,5N sin dejar de agitar.

Posteriormente, los tratamientos se agitaron por un periodo de 72 horas en un agitador oscilatorio (shaker) (figura 4a). Finalizado el tiempo de agitación, cada una de las muestras fue valorada con ácido clorhídrico (HCl) al 0,5N con la ayuda de un titulador analítico (Figura 4b). El cálculo de grado de sustitución se realizó empleando las ecuaciones 1 y 2 propuestas por Zuo *et al* (2013).

$$W_{A.M}(\%) = \frac{99 \cdot C \cdot (V_0 - V_1)}{1000 \cdot 2w} * 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

$W_{A.M}$ : porcentaje de anhídrido maléico sustituido

C: concentración de HCl

$V_0$ : volumen de HCl gastado en el blanco

$V_1$ : volumen de HCl gastado en la muestra (esterificada)

w: peso de la muestra (g)

$$DS = \frac{162 \cdot W_{M.A}}{99 \cdot (100 - W_{M.A})} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

162 g/mol: masa molar de la molécula de anhidroglucosa

99 g/mol: aumento de la masa molar de la anhidroglucosa por cada molécula de maleato añadida

**Figura 4.** Determinación del grado de sustitución



a) agitación de las muestras



b) titulación de las muestras



Adicionalmente, el almidón con mayor grado de sustitución fue sometido a espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con el fin de confirmar su modificación química. Del mismo modo se aplicó esta prueba a almidón nativo y a almidón termoplástico

Los espectros infrarrojos fueron tomados por transmitancia en un espectrómetro FTIR Shimadzu a temperatura ambiente siguiendo las indicaciones de la norma ASTM E1252. Se tomó una punta de espátula del material, se incorporó con KBr (previamente secado a 110 ° C durante 8h) en una proporción másica, en miligramos, de 97:3 pulverizándose y mezclándose en un mortero de ágata. Una cantidad aproximada de 2 mg de la mezcla preparada anteriormente se depositó en el disco de una prensa y se aplicó presión hasta obtener un disco traslucido.

Igualmente, se conformó un disco traslucido de KBr al que no se le adicione muestra siguiendo la metodología descrita. Este último se montó en el equipo FTIR y se procedió a registrar el background en un rango de longitud de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  mediante 40 escaneos con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, el disco de KBr con muestra se ubicó en el equipo FTIR y se tomó el espectro del material bajo las mismas condiciones. Los espectros infrarrojos fueron tomados, analizados y procesados mediante el software LabSolutions IR de Shimadzu.

### **2.3.2 Determinación de la solubilidad (S%) e índice de absorción de agua (IAA).**

El método seguido para determinar del índice de absorción y solubilidad en agua se basó en estudios realizados por Anderson *et al*, (1970) con algunas modificaciones. Se pesaron 2 gramos de almidón modificado en base seca con la ayuda de una balanza analítica, en seguida se depositaron en un Beaker y se adicionaron 30 mL de agua destilada previamente calentada a 90 grados Celsius, posteriormente se agitaron por 30 minutos en una plancha de calentamiento.

Transcurrido el tiempo de agitación, la mezcla se centrifugó por 20 minutos a 3000\*g en una centrífuga. Se retiró el sobrenadante y se pesó el sedimento (figura 5). Las alícuotas de sobrenadante se secaron en una en una estufa a 100°C durante 24 horas (figura 6). El porcentaje de solubilidad (S%) y el índice de absorción de agua (IAA) se calcularon con la ayuda de las ecuaciones 3 y 4.

$$S (\%) = \frac{m_{ss}}{m_{as}} * 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$IAA \left( \frac{g \text{ agua}}{g \text{ almidon seco}} \right) = \frac{m_s}{m_{as}} \quad (\text{Ecuación 4})$$

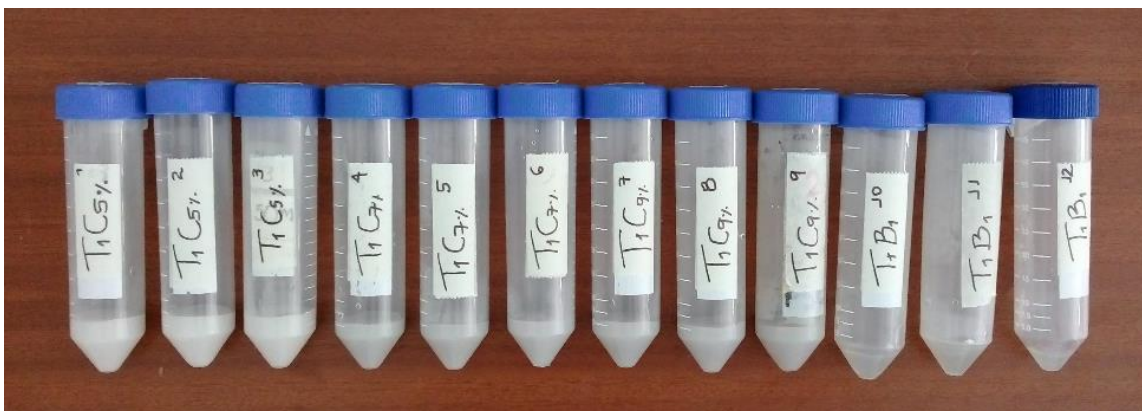
Donde:

m<sub>ss</sub>: masa seca de sobrenadante

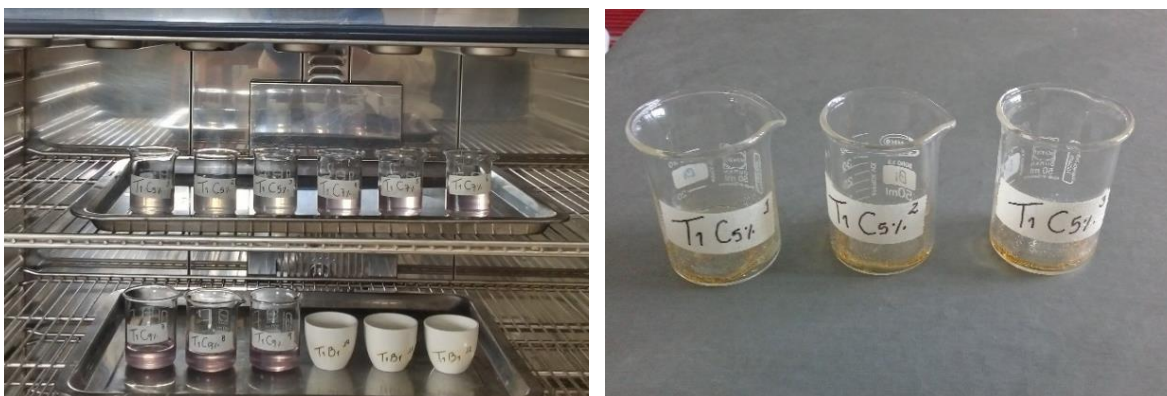
m<sub>as</sub>: masa del almidón seco

m<sub>s</sub>: masa del sedimento

**Figura 5.** Sedimento de la prueba del índice de absorción de agua



**Figura 6.** Montaje del Índice de solubilidad de agua



a) secado del sobrenadante

b) sobrenadante seco

## 2.4 OBTENCIÓN DE UNA MATRIZ ESPUMADA A BASE DE ALMIDÓN DE YUCA ESTERIFICADO CON ANHÍDRIDO MALÉICO

Para el desarrollo de la espuma biodegradable, se escogió aquel almidón con las mejores propiedades obtenidas en las pruebas de caracterización de almidón esterificado. Este almidón se sometió a un proceso de secado en un horno a 80° Celsius por 16 horas hasta llegar a una humedad promedio de 1.5% (figura 7a); posteriormente, se mezcló con plastificante (glicerol) durante 5 minutos en una mezcladora y transcurrido este tiempo se adicionó agente espumante (ácido cítrico) y se mezcló durante 5 minutos más (figura 7b). Luego, la mezcla se depositó en un recipiente hermético durante 12 horas para concluir con su adecuación.

Finalizado el tiempo de adecuación, se adicionó otro agente espumante (bicarbonato de sodio) y un agente nucleante (talco) para mezclarse por 10 minutos.

Todos los componentes se adicionaron en los porcentajes indicados en el cuadro 5. La mezcla se procesó en un extrusor de tornillo sencillo con un perfil de temperatura promedio de 132,5 °C y una velocidad de rotación del tornillo de 145 rpm (figura 8), estos valores fueron tomados como referencia de estudios previos realizados por el grupo de investigación CYTBIA.

El material espumado en forma de cordón se dispuso durante 7 días en una cámara climática, a humedad relativa constante de 50±10% y temperatura de 23±2°C.

**Cuadro 5.** Contenido de agentes espumantes, nucleantes y plastificantes de las espumas.

Tipo	Componente	Cantidad (%)
Agente Espumante	Ácido cítrico	0,5%
Agente Espumante	Bicarbonato de sodio	0,2%
Agente Nucleante	Silicato de magnesio (Talco)	0,5%
Plastificante almidón nativo	Glicerol	30%
Plastificante almidón modificado	Glicerol	12%

Todos los componentes se calcularon en base al almidón en base seca.

**Figura 7.** Adecuación del almidón modificado



a) secado del almidón



b) mezclado del almidón

**Figura 8.** Extrusión de espumas



a) almidon modificado



b) almidon termoplástico

Paralelamente se extruyó una muestra testigo a partir de almidón nativo de yuca, plastificado con glicerina, la cual se denominó espuma de almidón termoplástico ya que, en el proceso de su elaboración, el almidón inicialmente se plastifica e inmediatamente se espuma, todo esto en un solo proceso.

Su adecuación se llevó a cabo de la misma manera que con el almidón modificado, variando únicamente el contenido de glicerol debido a que el almidón maleado tuvo una plastificación previa en el momento de su elaboración. La espuma termoplástica se elaboró con el fin de comparar sus propiedades físicas, mecánicas y morfológicas frente a las exhibidas por espumas de almidón maleado.

## 2.5 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICAS DE LA MATRIZ ESPUMADA

**2.5.1 Relación de expansión radial (RER).** Se empleó la metodología de Bhatnagar y Hanna, (1995) con algunas modificaciones. Con ayuda de un pie de rey se tomó la medida de un total de 30 diámetros a lo largo de una sección de 10 cm de la matriz espumada obtenida (Figura 9) asumiendo un área de sección transversal circular de la espuma. Se realizaron tres réplicas por tratamiento. La ecuación 5 describe matemáticamente la relación del área de sección transversal del espumado y la sección transversal de la boquilla del extrusor.

$$RER = \left(\frac{R_f}{R_d}\right)^2 \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde:

RER: Relación de expansión radial.

Rf: Radio del expandido (mm)

Rd: Radio de la boquilla (mm)

**Figura 9.** Medición del radio del expandido



**2.5.2 Densidad aparente (DA).** Se empleó la metodología modificada de Willett y Shogren (2002). Para determinar el volumen de cada muestra, se midió el diámetro de los materiales extruidos un total de 30 veces a lo largo de una sección de 10 cm de espuma empleando un pie de rey, asumiendo un área de sección transversal circular (ecuación 6). Todas las mediciones se realizaron por triplicado. El peso se determinó empleando una balanza analítica. La densidad se determinó con la ecuación 7 y se expresa en kg/m<sup>3</sup>. (ASTM D3748, 2014a; ASTM D1622, 2014b)

$$V = a * h \quad (\text{Ecuación 6})$$

$$D = \frac{WS}{V} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Dónde:

a = Área de la sección trasversal (m<sup>2</sup>)

h = Altura del espécimen (m)

D = Densidad de la muestra (kg/m<sup>3</sup>)

WS = Peso de la muestra (kg)

V = Volumen de la muestra (m<sup>3</sup>)

**2.5.3 Adsorción de agua (AA%).** Se empleó la metodología modificada de Pornsuksomboon *et al* (2016). La capacidad de adsorción de agua se determinó usando muestras de almidón nativo y almidón modificado, cada una de ellas con un volumen de 900 mm<sup>3</sup>. Inicialmente, las muestras fueron almacenadas durante 7 días en cámara climática con una humedad relativa de 55%. A continuación, se secaron en un horno a 105 °C durante 24 h, se enfriaron a temperatura ambiente y se pesaron inmediatamente. La cantidad de agua adsorbida se calculó usando la ecuación 8. Cada medición se realizó por triplicado.

$$\text{Adsorción de agua (\%)} = \frac{\left(\frac{m_1 - m_2}{m_2}\right)}{100} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

m1: masa de la muestra almacenada a humedad relativa del 55% durante 7 días.

m2: masa de la muestra después del secado.

## 2.6 PRUEBAS MECÁNICAS DE LA MATRIZ ESPUMADA

**2.6.1 Compresibilidad (C) e índice de amortiguación (IA).** Se cortaron cinco muestras por triplicado (Fang y Hanna, 2000), guardando una relación longitud/diámetro de 2:1 (ASTM D1621, 2015c). posteriormente se almacenaron durante 7 días en una cámara climática a una temperatura de  $23\pm 2$  °C y con humedad relativa del  $50\pm 5\%$ . Pasado este tiempo, se llevó a cabo la medición de las propiedades mecánicas con la ayuda de una máquina universal de ensayos (figura 10), la cual cuenta con un plato móvil y un plato fijo.

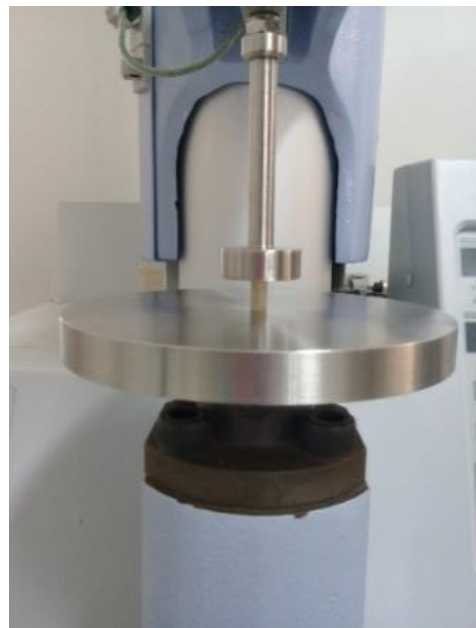
Cada muestra se colocó perfectamente centrada sobre el plato fijo y en seguida se sometió a una fuerza inicial a una velocidad de carga de 30 mm/min que comprimió un 10% de su longitud original (Bhatnagar y Hanna, 1995), tras 1 minuto, se midió la fuerza requerida para recomprimir la misma muestra (Mitrus y Moscicki, 2014). La recuperación de la muestra se determinó dividiendo la fuerza de recompresión después de 1 min por la fuerza de compresión inicial.

El valor de recuperación máximo es 1, por lo tanto, a mayor porcentaje de recuperación corresponde a un material que tiene mejores características de elasticidad.

**Figura 10.** Medición de compresibilidad e índice de amortiguación



a) espuma de almidón termoplástico



b) espuma de almidón modificado

## 2.7 PRUEBA MORFOLÓGICA DE LA MATRIZ ESPUMADA

**2.7.1. Determinación del área promedio de la celda.** El material espumado en forma de cordón se acondicionó durante 7 días en una cámara climática a una temperatura de  $23\pm 2$  °C y humedad relativa de  $50\pm 5$  %. Trascurrido este tiempo, se realizaron cortes trasversales a las espumas de tal manera que se obtuvieran secciones circulares de bajo espesor las cuales fueron llevadas a un estereoscopio.

Las imágenes se capturaron con la ayuda del software NIS – Elements de Nikon y su análisis se realizó con el software Image – Pro<sup>®</sup> ANALYZER de Media Cybernetics, Inc.

## 2.8 COMPARACIÓN DE ESPUMAS DE ALMIDÓN MALEADO FRENTE A ESPUMAS DE ALMIDÓN NATIVO

En esta última esta etapa se comparó el material espumado obtenido a partir de almidón maleado de yuca, frente a espumas de almidón termoplástico. En este contexto, se planteó un diseño experimental completamente aleatorio como se observa en el cuadro 6.

**Cuadro 6:** Diseño experimental para comparar espumas

Tratamientos	Repeticiones			Variables de respuesta
	1	2	3	
Espuma de almidón termoplástico				Propiedades físicas y mecánicas.
Espuma de almidón maleado				

Una vez obtenidas las espumas, tanto de almidón maleado como de almidón termoplástico, se midieron sus propiedades físicas (numeral 2.5) y mecánicas (numeral 2.6) con el fin de comparar las diferencias existentes entre estas, llevando a cabo un análisis estadístico para este fin.

Los análisis estadísticos de los resultados se efectuaron en el paquete estadístico SPSS (SPSS, Inc., Versión 23) con un nivel de significancia de 0,05.

La prueba morfológica que consistió en determinar el área promedio de la celda, se hizo con el fin de realizar una comparación cualitativa entre las espumas.



### 3. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL EQUIPO DE EXTRUSIÓN

**3.1.1 Primer ensayo.** El resumen de los resultados de grado de sustitución se reporta en el cuadro 7. El análisis estadístico de estos datos se inició con una prueba de normalidad de Shapiro Wilk con un nivel de significancia  $\alpha = 0,05$  (ANEXO B1), la cual indicó que los datos siguieron una distribución normal, este resultado permitió aplicar al conjunto de datos una prueba de análisis de varianza (ANOVA).

**Cuadro 7.** Grado de sustitución de las mezclas para el primer ensayo

Tratamiento	DS
G15H20	0,0862±0.020
G12H23	0,0778±0.006
G10H25	0,1052±0.027

El análisis de varianza ANOVA (ANEXO B2) demostró que no existió diferencia estadísticamente significativa entre los tratamientos respecto al grado de sustitución, es decir, el grado de sustitución del almidón modificado fue igual entre todas las muestras. Esto se debió posiblemente a que los componentes de las mezclas fueron constantes variando únicamente en pequeños porcentajes el contenido de humedad y glicerol (Zhang, Rempel y Liu., 2014) razón por la cual el grado de sustitución no se vio afectado (Zuo, *et al.*, 2016), sin embargo, esta variación favoreció el procesamiento de las muestras ya que facilitó la extrusión del material evitando atascamiento de los tornillos y demás complicaciones.

Por lo anterior, y para continuar con el desarrollo de la modificación química del almidón nativo, se tomó como punto de partida el tratamiento G10H25 para llevar a cabo el siguiente ensayo debido a que éste, al presentar la menor concentración de glicerina, evita dos tipos de reacciones indeseables descritas por Raquez *et al* (2008), la primera, de glucosidación con almidón promovido por el anhídrido maléico en donde este actúa como catalizador y no realiza la sustitución química en la molécula de almidón y la segunda, la formación de derivados éster, resultado de la interacción entre el anhídrido maléico y el glicerol. Además, este tratamiento presentó mejores características para su manipulación, pues fue fácil de lavar, secar y moler.



**3.1.2 Segundo ensayo.** El resumen de los resultados de grado de sustitución se reporta en el cuadro 8. Los tratamientos correspondientes a humedad del 35%, en las tres velocidades de rotación del tornillo, no reportan grado de sustitución debido a la dificultad que presentaron en el momento de la extrusión. Estos tratamientos formaron una masa pegajosa que no fluyó a través de los tornillos y se acumuló en la boquilla en forma de una burbuja densa (Figura 11) quemándose y obstruyendo el paso del resto del material, ocasionando que se detuviera el proceso en varias ocasiones con el fin de realizar la limpieza del equipo para poder continuar con la extrusión de los demás tratamientos, motivo por el que se imposibilitó obtener una muestra factible para determinar su grado de sustitución.

**Figura 11.** Material denso en la boquilla de extrusión



Los tratamientos H25V50 y H30V50 poseen los mayores valores de grado de sustitución. Sin embargo, H25V50 presentó ciertas dificultades en el procesamiento y en el manejo debido a que no se obtuvo un cordón fluido en el proceso de extrusión, además se aglutinó durante el lavado volviéndose pegajoso.

Este comportamiento también lo presentaron los tratamientos H25V60 y H25V80 lo que ocasionó que la pelletización previa, llevada a cabo para facilitar que durante el lavado del material se eliminen los elementos que no reaccionaron en la extrusión, se pierda, pues el material se convirtió en una masa deforme.

**Cuadro 8.** Grado de sustitución de las mezclas para el segundo ensayo

Tratamientos	DS
H25V50	0,1178±0,0189
H30V50	0,1207±0,0034
H25V60	0,0888±0,0059
H30V60	0,0633±0,0153
H25V80	0,0452±0,0302
H30V80	0,0501±0,0133

El análisis estadístico de estos datos se inició con una prueba de normalidad de Shapiro Wilk, la cual indicó que los datos siguen una distribución normal (ANEXO B3), permitiendo aplicar al conjunto de datos una prueba de análisis de varianza (ANOVA) por factores con el fin de evaluar la incidencia de estos sobre el grado de sustitución (ANEXO B4); obteniéndose que el factor HUMEDAD, con valor de significancia de 0.490 ( $\alpha > 0.05$ ), estadísticamente no repercute en un menor o mayor grado de sustitución.

Una posible explicación se presenta en los resultados obtenidos por Zhang, Rempel y Liu (2014); e Ichazo *et al* (2011) ya que estos autores no reportan una función reactiva del agua en la modificación química del almidón puesto que se adiciona a la mezcla con el fin de facilitar el paso del material a través del extrusor, en conjunto con el glicerol, para cumplir con el mínimo de plastificantes líquidos recomendados, es decir entre 25% y 35% del total mezcla (Zhang, Rempel y Liu., 2014). Lo anterior se comprobó en ensayos previos en los que se dificultó en gran medida la extrusión de mezclas con porcentajes de plastificantes inferiores a 25% y, al tratar de aumentar el contenido de plastificantes, aumentando la cantidad de glicerol, el material presentó otras complicaciones como: dificultad para pelletizar, para lavar, exudación en el secado y dificultad para moler.

Por lo anterior, se establecieron tratamientos con bajo contenido de glicerol y alto contenido de humedad. Además, debido a las altas temperaturas manejadas en el proceso de extrusión (118,43°C en promedio) y puesto que el agua presenta un punto de ebullición cercano a los 100°C, parte de esta pudo desprenderse en forma de vapor, escapando a través de los espacios existentes entre la tapa superior y la tapa inferior de la cámara del extrusor, no interfiriendo en la reacción y dando cabida así a que los demás compuestos de la mezcla interactúen con el almidón y produzcan la esterificación.

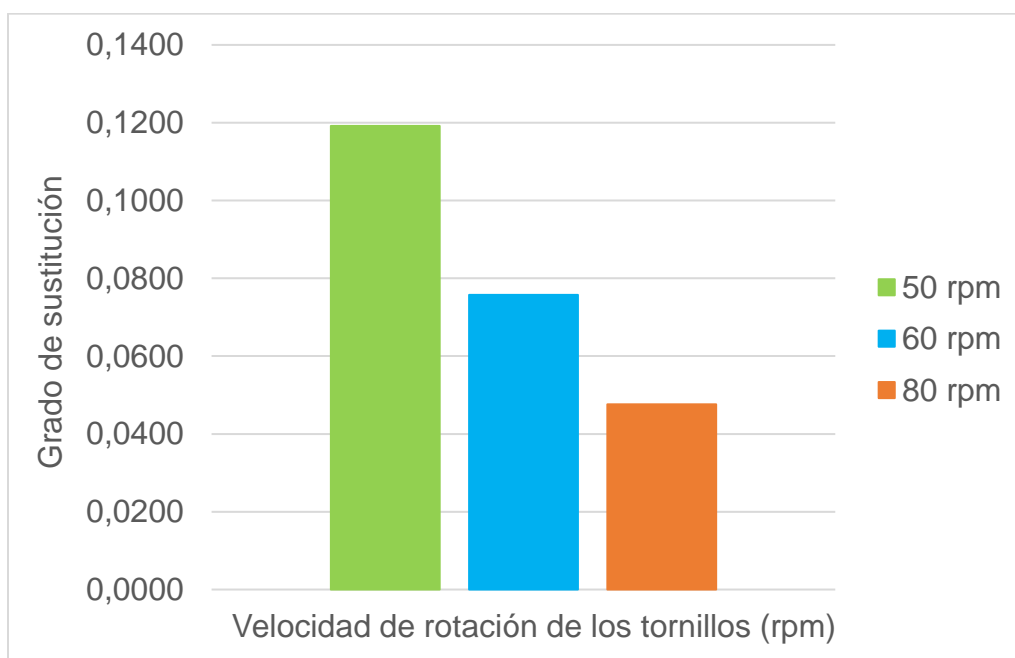
Respecto a la velocidad de rotación de los tornillos, la prueba de Tukey (ANEXO B6) indicó que, a una velocidad de rotación de los tornillos de 50 rpm, se obtuvo el mayor grado de sustitución y a 80 rpm se obtuvo el menor. En la figura 12 aparece graficado el grado de sustitución promedio obtenido para los tratamientos respecto a cada velocidad de rotación de los tornillos ensayada. Un comportamiento similar se reportó en el estudio realizado por Yangyong *et al* (2012), en el cual, la velocidad creciente de los tornillos, redujo el tiempo medio de residencia del almidón en el extrusor y por ende no se promovió el número de grupos carboxilo que buscaban incorporar.

En una investigación similar, De Graaf (1998), estudió la influencia de la velocidad y del tipo de los tornillos sobre el grado de sustitución en almidones acetilados, encontrando que, cuando se trata de tornillos estrechos (relación L/D alta), éste disminuía a medida que la velocidad aumentaba debido a que hay una resistencia constante al troquel dando un grado de gelatinización más bajo, lo que trae como consecuencia que exista una menor interacción entre el reactivo y el almidón debido

principalmente a que la gelatinización se produce por penetración de calor y no por cizallamiento. Sin embargo, cuando se habla de tornillos anchos (relación L/D baja), la gelatinización se produce por penetración de calor y por cizallamiento por lo que se alcanza en menos tiempo.

Lo anterior es de suma importancia puesto que el almidón granular reacciona alrededor de 400 veces más lento en comparación con un almidón gelatinizado; por lo tanto, para los tornillos del extrusor empleados en el proceso, los cuales se pueden considerar del tipo estrechos ( $L/D=25$ ) y con una velocidad de rotación del tornillo alta, los gránulos de almidón se gelatinizarán de manera más tardía ocasionando una menor eficiencia de la reacción debido posiblemente a que el reactivo empleado para la modificación se degrada mientras transcurre el tiempo de gelatinización.

**Figura 12.** Grado de sustitución promedio a diferentes velocidades de rotación de los tornillos

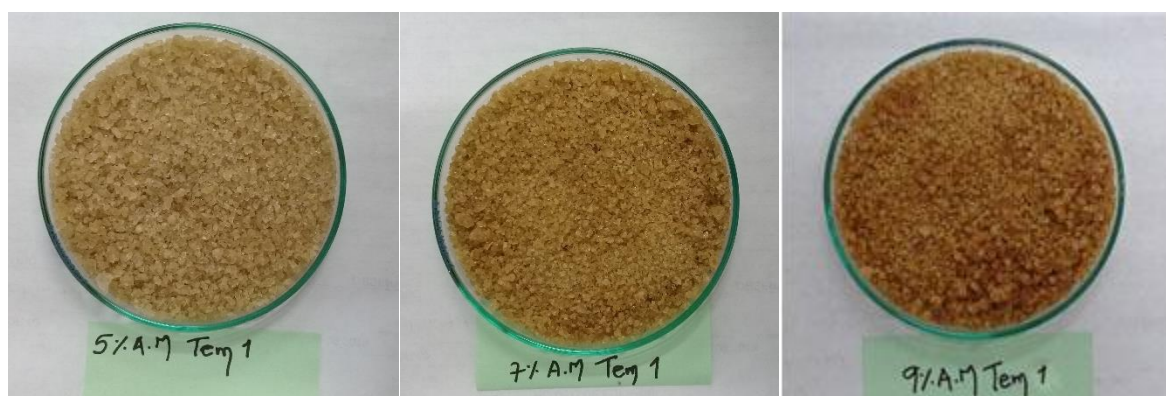


De acuerdo con lo anteriormente expuesto, se eligió el tratamiento H30V50 para continuar con la investigación, dado que bajo estos parámetros se obtuvo un mayor grado de sustitución, se evitó el atascamiento de los tornillos y la obstrucción de la boquilla del extrusor.

### 3.2 CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDÓN ESTERIFICADO

Las pruebas de caracterización se realizaron a los diferentes almidones obtenidos los cuales presentaron una coloración amarilla (Figura 13), según Stagner *et al* (2011), esto es indicativo de una posible esterificación o sustitución de grupos hidroxilo por grupos maleato en las moléculas de almidón.

**Figura 13.** Almidones modificados por extrusión reactiva



a) almidón modificado con 5% de anhídrido maléico

b) almidón modificado con 7% de anhídrido maléico

c) almidón modificado con 9% de anhídrido maléico

Los resultados de grado de sustitución (DS), índice de solubilidad en agua (S%) e índice de absorción de agua (IAA) se resumen en el cuadro 9.

**Cuadro 9.** Propiedades de los tratamientos evaluados

MUESTRA	DS	S%**	IAA** (g agua/g almidón seco)
T1C5	0.081 ± 0.045	35.961 ± 2.257 <sup>a</sup>	3.598 ± 0.083 <sup>e</sup>
T1C7	0.125 ± 0.016	42.739 ± 1.591 <sup>bc</sup>	2.965 ± 0.064 <sup>bc</sup>
T1C9	0.157 ± 0.017	42.079 ± 1.785 <sup>bc</sup>	2.922 ± 0.057 <sup>bc</sup>
T2C5	0.094 ± 0.016	42.693 ± 1.584 <sup>bc</sup>	3.076 ± 0.050 <sup>cd</sup>
T2C7	0.137 ± 0.004	45.752 ± 0.749 <sup>c</sup>	2.824 ± 0.100 <sup>abc</sup>
T2C9	0.137 ± 0.013	55.611 ± 1.874 <sup>d</sup>	2.513 ± 0.110 <sup>a</sup>
T3C5	0.052 ± 0.022	37.724 ± 0.745 <sup>ab</sup>	3.472 ± 0.185 <sup>e</sup>
T3C7	0.051 ± 0.007	38.049 ± 3.810 <sup>ab</sup>	3.395 ± 0.217 <sup>de</sup>
T3C9	0.090 ± 0.018	52.124 ± 2.515 <sup>d</sup>	2.693 ± 0.092 <sup>ab</sup>

\*\* Letras diferentes indican diferencia significativa

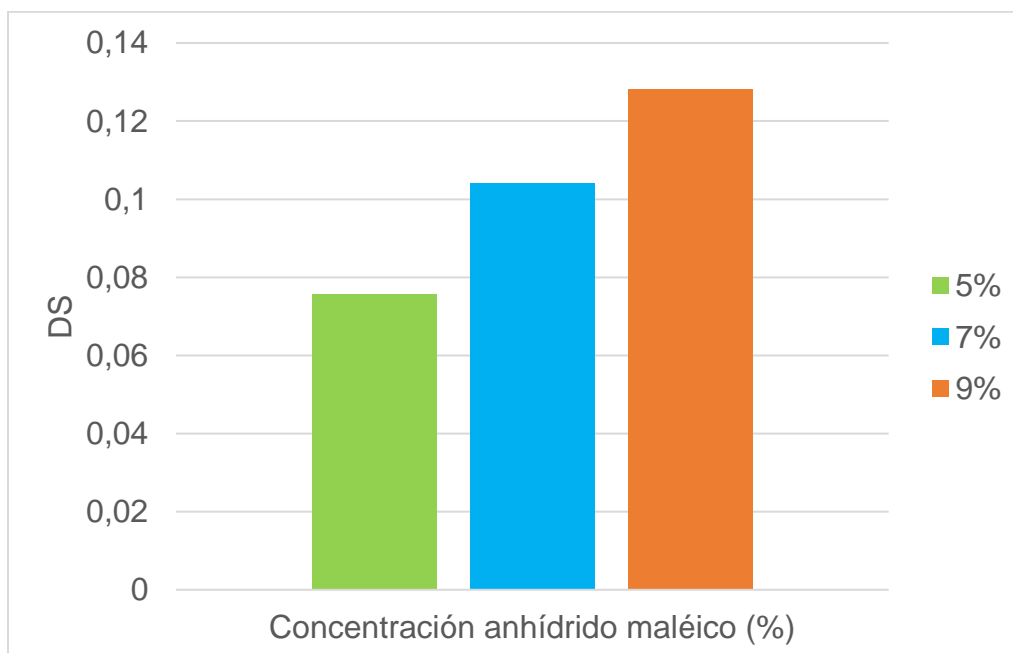
El análisis estadístico de los datos obtenidos se inició con una prueba de normalidad de Shapiro Wilk con nivel de significancia de 0,05, encontrándose que estos siguieron una distribución normal (ANEXO C1), éste resultado permitió aplicar al

conjunto de datos una prueba de análisis de varianza ANOVA por factores (ANEXO C2), la cual indicó que los factores TEMPERATURA y CONCENTRACIÓN afectaron de forma significativa el grado de sustitución, absorción de agua y solubilidad del almidón modificado. No obstante, la interacción entre estos dos factores incidió sobre la absorción de agua y solubilidad más no sobre el grado de sustitución.

En seguida se aplicó a los datos una prueba de homogeneidad de varianzas de Levene (ANEXO C3), la cual indicó que estos presentan varianzas homogéneas. Finalmente, se efectuaron pruebas de comparaciones múltiples de Tukey (ANEXO C4, ANEXO C5, ANEXO C7 y ANEXO C8).

**3.2.1 Grado de sustitución (DS).** Respecto a la variable concentración de anhídrido maléico (AM), el resultado de la prueba de Tukey (ANEXO C4) indicó que con la adición de un 9% de AM, se obtuvo el mayor DS, caso contrario ocurrió cuando se adicionó un 5% de este reactivo (figura 14). Un comportamiento similar fue reportado por Zuo *et al* (2016) donde el grado de sustitución del almidón termoplástico maleado incrementó cuando aumentó la adición AM, esto debido probablemente a que una mayor presencia de AM permite que más grupos hidroxilo de la molécula de anhidroglucosa fueran sustituidos.

**Figura 14** Efecto de la concentración de anhídrido maléico sobre el grado de sustitución

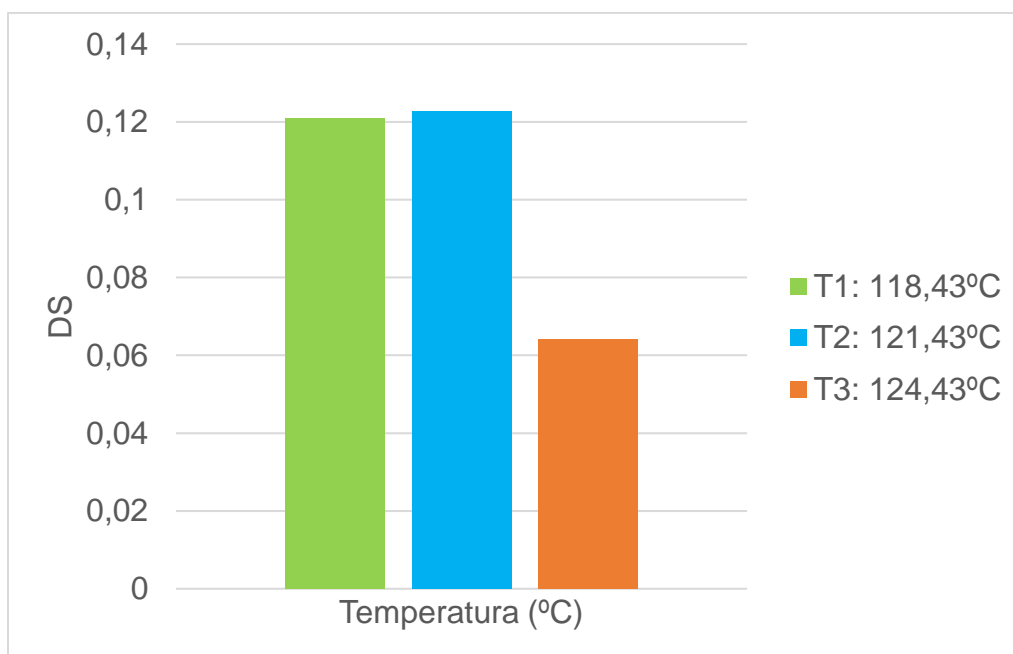


Del mismo modo Stagner *et al* (2011), en un análisis de espectrofotometría infrarroja de un almidón termoplástico maleado, encontraron que el pico relacionado al carbonilo fue más intenso en las muestras que contenían 4% y 6% de anhídrido

maléico que en las muestras con 2% de AM. Los investigadores consideraron que este resultado se debió a que una mayor concentración de AM permitió una mayor disponibilidad de este reactivo para que reaccionara con las moléculas de anhídrido glucosa en el proceso de extrusión.

Por otra parte, la prueba Tukey aplicada a la variable temperatura (ANEXO C5) indicó que, con los perfiles de temperatura T1 y T2 se alcanzó el mayor DS, caso contrario al observado con T3 donde se obtuvo el menor DS (figura 15).

**Figura 15.** Efecto de la temperatura sobre el grado de sustitución



Una explicación a esta disminución en el DS es la degradación de la estructura molecular del almidón por efecto de la temperatura, que probablemente ocasionó la formación de dextrinas con las que el anhídrido maléico reaccionó (Kovats, 1971); no obstante, estas estructuras, debido a su bajo peso molecular, posiblemente fueron arrastradas por el agua durante el proceso de lavado pos-extrusión que se realiza al material procesado. Un comportamiento similar fue obtenido en el estudio llevado a cabo por Atanu *et al*, (2006) en el que el uso de altas temperaturas no promovió un aumento adicional en el DS debido a una degradación de las cadenas del almidón.

Adicionalmente, como prueba de apoyo se utilizó la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica permite determinar de forma cualitativa la modificación de almidones ya que, los espectros que estos exhiben comparados con sus nativos, varían de alguna manera indicando cambios en la estructura una vez que se ha llevado a cabo la modificación.

Un espectro infrarrojo representa una huella de la muestra, con picos de absorción correspondientes a las frecuencias o vibraciones entre los enlaces de los átomos que componen el material. Puesto que cada material es una combinación única de átomos, dos compuestos no pueden producir el mismo espectro infrarrojo (Enríquez Collazos., 2012)

En este contexto, para realizar la prueba FTIR se eligió el tratamiento T1C9 ya que, de acuerdo los resultados obtenidos, se logra un mayor grado de sustitución con una concentración de anhídrido maléico del 9% (figura 14) y se consigue una mejor procesabilidad del material con el perfil de temperatura 1 (figura 15).

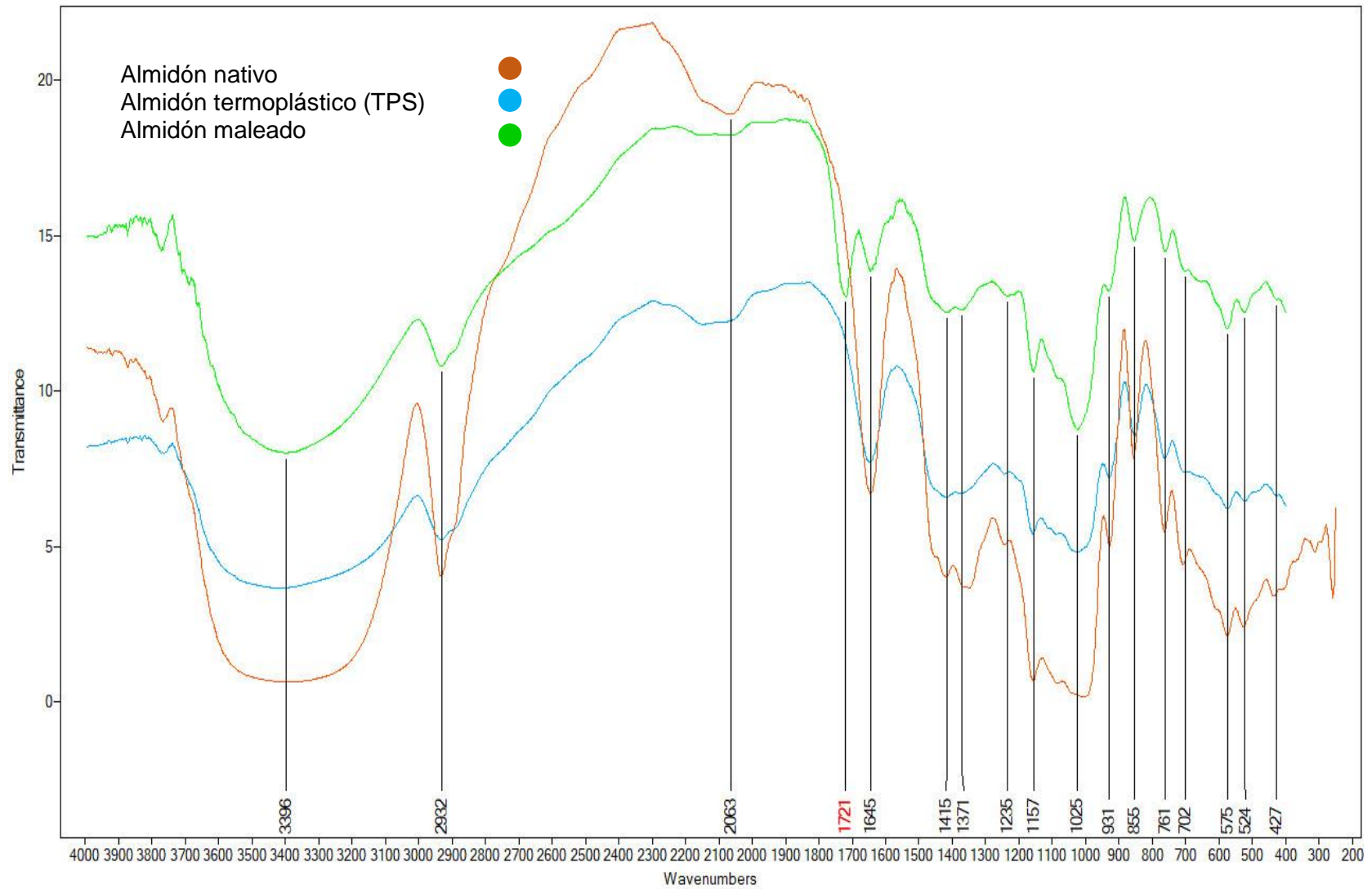
Los resultados de FTIR se muestran en la figura 16. Las posiciones dentro del espectro infrarrojo donde aparecen bandas de absorción están relacionadas a diferentes propiedades y características estructurales del compuesto analizado. Como se puede apreciar en esta figura, dentro del espectro de almidón nativo (color naranja) están presentes bandas en 575, 761 y 855  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden al estiramiento de C-C y a la vibración de C-H en la estructura del almidón. En la zona entre 900 y 1500  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran bandas en 931, 1025 y 1157  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los enlaces -C-O-C- de la unidad de anhidroglucosa y la banda en 1645  $\text{cm}^{-1}$  se debe al agua asociada al almidón.

Lo anterior se presenta de forma equiparable a lo estipulado en la literatura pues valores de bandas iguales o muy próximos han sido reportados para espectros infrarrojos de almidón nativo, tal es el caso de las bandas 575, 765, 862  $\text{cm}^{-1}$  y la banda en 925  $\text{cm}^{-1}$ , pertenecientes a la vibración del enlace glucosídico; las bandas 930, 1014, 1082 y 1159  $\text{cm}^{-1}$  concernientes a los enlaces C-O-C (Raquez *et al.*, 2008; Solorzano, Balsamo y Ehrmann., 2011; Zuo *et al.*, 2013).y la banda 1648  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al agua ligada. Sobre esto, Kizil, Irudayaraj y Seetharaman (2002) encontraron que el agua absorbida en la región amorfa, podría identificarse como una banda infrarroja amplia con un pico a 1637  $\text{cm}^{-1}$  a medida que aumenta la cristalinidad del almidón, es decir que variaciones en la cristalinidad de diferentes almidones tienen el potencial de afectarla. Para el almidón de papa, por ejemplo, la banda observada a 1642  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye al agua absorbida en la región amorfa de los gránulos de almidón.

Las bandas descritas también se encuentran presentes en el espectro de almidón termoplástico (color cian) con diferencias en su intensidad (Ruiz, 2006). En contraste, el almidón esterificado con anhídrido maléico (color verde), no solo contiene todos los picos de absorción característicos anteriores, sino que presenta además la banda correspondiente al éster conjugado -C=C-CO-O- a 1721  $\text{cm}^{-1}$  (resaltada en color rojo) lo cual es indicativo de sustitución de grupos -OH por grupos carbonilo.



Figura 16. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier aplicada a almidón maleado, nativo y TPS





Una banda similar (a  $1720\text{ cm}^{-1}$ ), fue descrita por Solorzano, Balsamo y Ehrmann (2011) y Zuo *et al* (2013) como característica de la vibración C-O propia de un almidón maleado. Adicionalmente, Chin *et al* (2014), también observaron bandas de absorción pertenecientes al grupo carbonilo de maleato en posiciones muy cercanas a la banda encontrada (a  $1728$  y  $1718\text{ cm}^{-1}$ ) lo cual indicó la formación de maleato de almidón durante el proceso de esterificación. Además, en el espectro de almidón maleado entre las bandas de  $1789$  y  $1857\text{ cm}^{-1}$  no se generó el pico que indica la presencia de anhídrido maléico libre o sin reaccionar (Raquez *et al*, 2008)

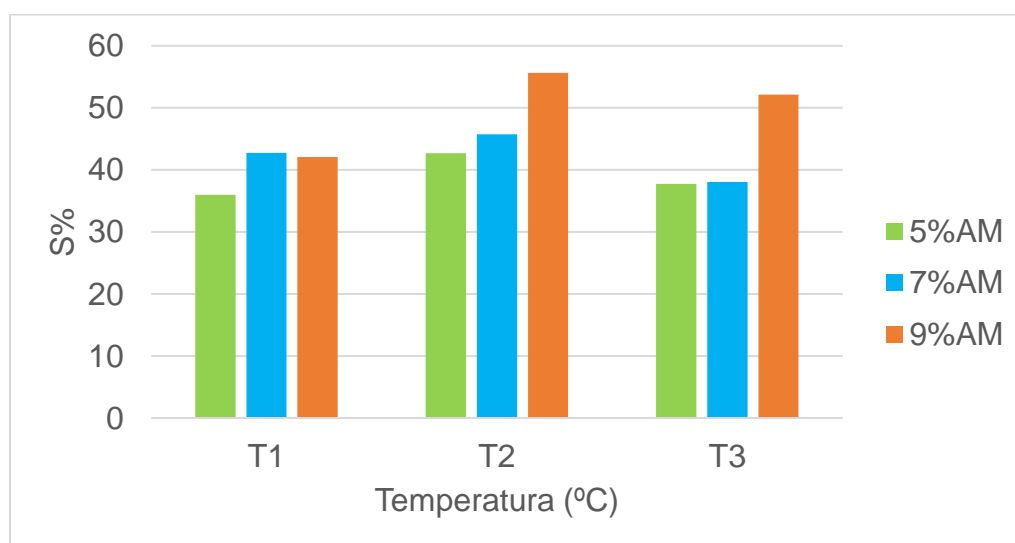
También es posible observar entre los espectros cómo disminuyen (se acortan) las vibraciones por estiramientos o tensión entre  $3700$  y  $2800\text{ cm}^{-1}$  cuando el almidón se transforma de nativo a TPS y posteriormente a almidón maleado, esto debido a la incorporación de grupos a la estructura del almidón que proporcionan cierto efecto esférico a las vibraciones por flexión (Carrascal, J., 2013).

### 3.2.2 Índice de solubilidad en agua (S%) e índice de absorción de agua (IAA).

Se ha reportado que las propiedades de absorción y solubilidad en agua de materiales elaborados a partir de almidón son de suma importancia, sobre todo si se pretenden utilizar como materia prima, ya que cuando los productos elaborados a partir de almidón absorben agua, suelen ocurrir cambios significativos en sus propiedades mecánicas (Guan y Hanna, 2004).

De acuerdo con los resultados de Tukey para el índice de solubilidad en agua (ANEXO C7), los tratamientos T3C9 y T2C9 tuvieron valores altos, esto se puede evidenciar en la figura 17 donde se nota que a altas temperaturas y con una alta concentración de anhídrido maléico, el índice de solubilidad aumentó.

**Figura 17.** Índice de solubilidad del almidón modificado



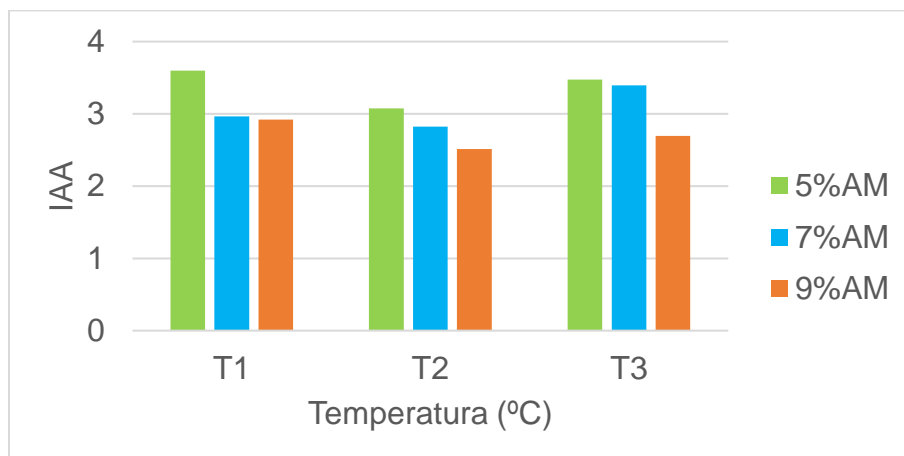
Un comportamiento similar fue obtenido por Velázquez (2015) en su estudio sobre síntesis de nano partículas de almidón esterificadas con anhídrido maléico. La esterificación de los grupos -OH mostró un incremento en la facilidad para dispersar nano partículas en una solución acuosa, lo cual se atribuyó a una disminución en la formación de puentes de hidrógeno entre estas y, en consecuencia, disminuyó la tendencia de las partículas a formar grandes aglomerados.

Adicional a lo anterior, en la investigación llevada a cabo por Rincon, Lizet y Aragoza (2007), se reportó una conducta semejante, en este caso con almidones acetilados que presentaron valores de solubilidad altos comparados con su respectivo nativo ya que la modificación del almidón produjo un debilitamiento de las fuerzas de enlace intragranular, facilitando el acceso del agua a las zonas amorfas. Del mismo modo, mencionan que la temperatura empleada en la prueba de solubilidad, causa un aumento de la movilidad de los gránulos de almidón, lo cual facilita su dispersión en el agua produciendo tal incremento en la solubilidad.

El índice de solubilidad en agua además es una medida de cómo el proceso de extrusión afecta la estructura del almidón. En el proceso de modificación química del almidón por extrusión reactiva, posiblemente las cadenas de este polisacárido se fragmentaron por la acción de fuerzas de cizalla, temperatura y presión generándose dextrinas. Del mismo modo, la presencia de anhídrido maléico, alta humedad y alta temperatura probablemente ocasionaron una hidrólisis en el almidón ya que las regiones amorfas, que quedaron expuestas por la fragmentación, son vulnerables para que el ácido que resulta de la hidratación del anhídrido maléico, penetre e hidrolice las cadenas más accesibles de amilopectina generando un incremento en la formación de productos de bajo peso molecular y con alta solubilidad en el agua (Castro, 2014).

Como se esperaba para el índice de absorción de agua, la prueba Tukey (ANEXO C8) indicó que los tratamientos T2C9 y T3C9 presentaron valores de absorción bajos, y los tratamientos T1C5 y T3C5 valores altos (figura 18). Una posible explicación a este comportamiento es el mayor grado de sustitución de los tratamientos T2C9 y T3C9 ocasionado por la concentración de anhídrido maléico que permitió la presencia de una mayor cantidad de almidón maleado el cual, por su naturaleza hidrófoba, produjo una menor absorción de agua (Stagner *et al.*, 2011). Esto es acorde a lo presentado en el ANEXO C2 ya que el valor F de 70.943, correspondiente a la absorción de agua, es el valor más alto de las tres variables dependientes para el factor concentración, indicando la fuerte relación entre estos.

**Figura 18.** Índice de absorción de agua del almidón modificado



Finalmente, de acuerdo con los resultados obtenidos, se eligió el tratamiento T1C9 para realizar las espumas de almidón maleado debido a que con una concentración del 9% de anhídrido maléico, se obtuvo un mayor grado de sustitución. Asimismo, con el perfil de temperatura 1 (temperatura promedio del perfil de 118,43° C), se obtuvieron valores aceptables de índice de solubilidad en agua y absorción de agua; además a esta temperatura se consiguió una buena procesabilidad del material.

### 3.3 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ ESPUMADA.

Se extruyeron dos tipos de espumas: de almidón maleado y de almidón termoplástico. Como se observa en la figura 19, las espumas de almidón maleado presentaron una coloración beige la cual es atribuida a la modificación química del almidón; en contraste las espumas de almidón termoplástico tuvieron una coloración blanca.

**Figura 19.** Espumas termoplásticas obtenidas a partir de almidón



a) almidón maleado



b) almidón termoplástico

Los resultados de las propiedades físicas y mecánicas de las espumas de almidón maleado y almidón termoplástico se presentan en el ANEXO D1, el resumen de estos se muestra en el cuadro 10.

**Cuadro 10.** Resumen de los resultados de las propiedades físicas y mecánicas de espumas de almidón maleado y almidón termoplástico

PROPIEDAD	Almidón Termoplástico	Almidón Maleado
Relación de expansión radial **	7,787 ± 0,710	2,745 ± 0,149
Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> ) **	443,919 ± 28,047	1119,252 ± 221,642
Adsorción de agua (%) **	18,719 ± 0,058	13,598 ± 0,048
Índice de amortiguación	0,964 ± 0,007	0,964 ± 0,008
Compresibilidad (KPa)**	14,107 ± 2,738	382,301 ± 0,410

\*\* indica que la propiedad presentó diferencia significativa en la prueba T

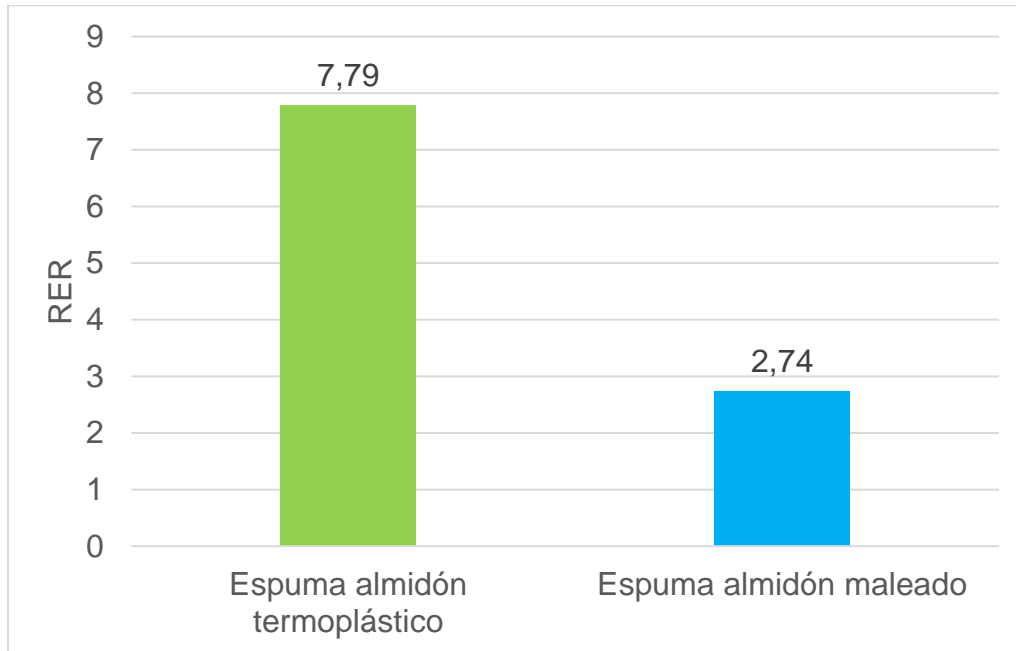
El análisis estadístico de los datos obtenidos se inició con una prueba de normalidad de Shapiro Wilk con nivel de significancia de 0,05, encontrándose que estos siguieron una distribución normal (ANEXO D2), éste resultado permitió aplicar al conjunto de datos la prueba T-student con un nivel de significancia de 0.05 y de esta manera establecer si existieron diferencias significativas entre las propiedades de los tratamientos (ANEXO D3).

La prueba T-student demostró que para relación de expansión radial (RER), densidad aparente (DA), adsorción de agua (AA%) y compresibilidad (C), existió diferencias estadísticamente significativas; de acuerdo con este análisis, se observa como RER y AA% de la espuma de almidón termoplástico presentó valores altos comparados con la espuma de almidón maleado; caso contrario al presentado por DA y C donde la espuma de almidón maleado presentó valores altos. Por otra parte, el índice de amortiguación (IA) no presenta diferencia estadística debido a la semejanza de sus valores.

**3.3.1 Relación de expansión radial (RER).** La expansión es un fenómeno complejo que se da durante el proceso de extrusión en el cual se involucran altas temperaturas y bajos contenidos de humedad (Moraru y Kokini., 2003).

La relación de expansión radial es una característica física que influye en la densidad aparente y en otras propiedades físicas de las espumas extruidas. Como se observa en la figura 20, las espumas obtenidas con almidón termoplástico presentan mayor relación de expansión (7,79) respecto a las espumas de almidón maleado (2.74).

**Figura 20.** Relación de expansión radial (RER) de las matrices espumadas



Cabe resaltar que durante el procesamiento de las matrices espumadas de almidón maleado se tomó la decisión de incrementar la velocidad de rotación del tornillo hasta 185 rpm con el fin de obtener una alta relación de expansión, puesto que a 145 rpm (velocidad a la que se extruyó la espuma de almidón termoplástico), no se observó expansión (figura 21); no obstante, pese a tomar esta medida no fue posible incrementar el RER.

**Figura 21.** Expansión de espumas



a) almidón maleado



b) almidón termoplástico

La decisión anteriormente mencionada se tomó basándose en los estudios realizados por Zhang y Sun (2007) y Robin *et al* (2011). En estos se expone que un aumento de la velocidad de rotación del tornillo genera una disminución en la viscosidad y en la resistencia a la fusión lo que, en consecuencia, forma un mayor número de células, dando como resultado que la relación de expansión de las espumas extruidas aumente. No obstante, emplear velocidades de tornillo altas podría ocasionar el efecto contrario debido a que la fusión del almidón promueve su despolimerización que, al presentarse de manera extensiva, daría como resultado cadenas de almidón excesivamente despolimerizadas, las cuales formarían una masa de baja viscosidad y con baja expansión. Lo anterior significa que el RER puede verse afectado en ambos sentidos por el aumento en la velocidad, por lo que puede llegar a ser contraproducente pues depende de su contribución relativa sobre la viscosidad de la masa en el sistema (Guan y Hanna., 2006).

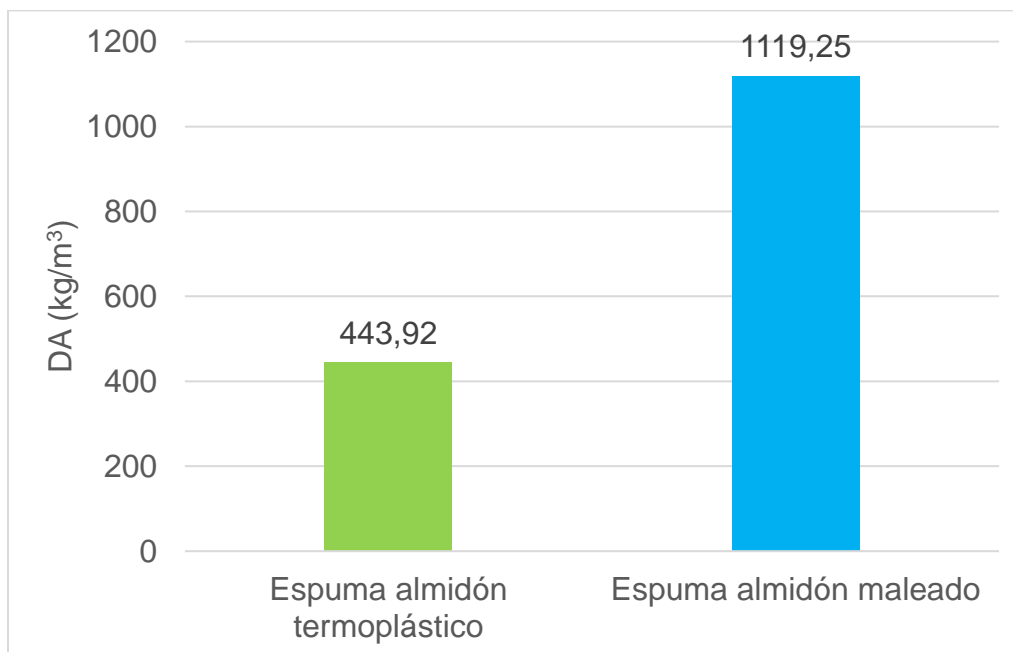
Respecto a esto, Robles (2009) explica en su investigación sobre almidón de yuca fosfatado por medio de extrusión termoplástica que, una disminución de la viscosidad, contribuye de forma predominante a la fragmentación completa de la molécula del almidón debido al cizallamiento durante el proceso; en consecuencia, un almidón fragmentado conduce a un colapso de la estructura del producto emanado a la salida del extrusor.

El bajo RER de las espumas de almidón maleado también pudo ocasionarse por la modificación química aplicada, la cual generó un aumento considerable del peso molecular del almidón debido a la inclusión de los grupos maleato, ocasionando una pérdida de la flexibilidad de las cadenas de almidón, haciendo a la masa fundida de almidón poco elástica y restringiendo su expansión (Soykeabkaew, Thanomsilp, y Suwantong., 2015).

**3.3.2 Densidad aparente (DA).** Esta propiedad es importante en los materiales espumados puesto que, utilizar espumas de baja densidad, reduce gastos de envío y de manejo de mercancías (Guan, Eskridge y Hanna, 2005).

Las espumas obtenidas con almidón maleado presentaron una mayor densidad aparente (1119,25 kg/m<sup>3</sup>) comparada con la densidad promedio de 443,92 kg/m<sup>3</sup> obtenida para espumas de almidón termoplástico (figura 22), esto se debió a la baja relación de expansión radial ya que la densidad de las espumas es inversamente proporcional a su capacidad de expansión (Kaisangsri, Kerdchoechuen, y Laohakunjit, 2014).

**Figura 22.** Densidad aparente (DA) de las matrices espumadas

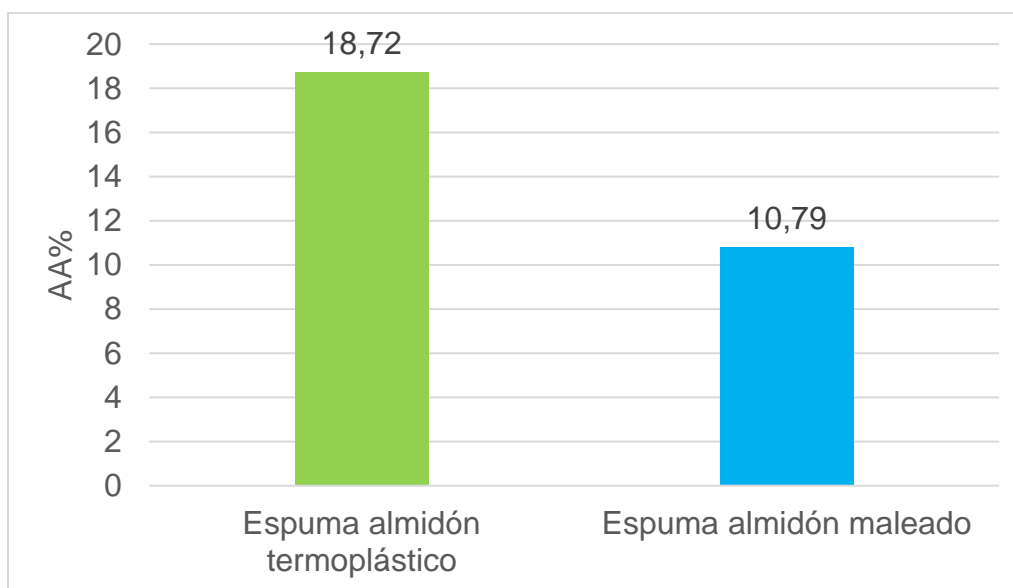


La densidad aparente de las espumas de almidón maleado también pudo verse afectada por las diferencias químicas entre los almidones. El almidón modificado posee grupos éster que pudieron contribuir a la alta densidad de su espuma comparada con la espuma de almidón termoplástico. Con relación a lo anterior, un estudio similar fue llevado a cabo por Pornsuksomboon *et al* (2016) en el que demostró el cambio de la densidad de espumas de almidón nativo frente a espumas de almidón modificado con ácido cítrico debido a su composición. La densidad de la espuma de almidón nativo ( $0,21 \text{ g / cm}^3$ ) fue significativamente menor que la densidad de la espuma de almidón esterificado con ácido cítrico ( $0,34 \text{ g / cm}^3$ ). Este resultado se debió a la baja viscosidad de la pasta de espuma de almidón nativo que produjo un tamaño de celda más grande en comparación con la espuma de almidón modificado.

**3.3.3 Adsorción de agua (AA%).** Las espumas a base de almidón carecen de resistencia a la humedad debido a la hidrofiliidad propia del almidón, esta naturaleza higroscópica se debe al contenido de amilopectina presente y a los numerosos grupos hidroxilo libres en la unidad de glucopiranososa capaces de formar enlaces de hidrógeno con la humedad circundante; por este motivo, las espumas colapsan cuando están en contacto con agua o en una atmósfera con una alta humedad relativa. Por el contrario, espumas originadas con almidones modificados químicamente poseen menos sensibilidad a la humedad ya que, la incorporación de grupos sustituyentes grandes y apolares, conduce a un incremento significativo en su hidrofobicidad (Soykeabkaew, Thanomsilp, y Suwantong., 2015).

De acuerdo con lo anterior, la figura 23 muestra como la espuma de almidón termoplástico posee alta adsorción de agua (18,72%), este comportamiento es el esperado debido a la alta capacidad de adsorción que tiene el almidón nativo causada por los grupos hidroxilo. No obstante, la capacidad de adsorción de la espuma de almidón maleado fue de aproximadamente la mitad (10,79%), evidenciando así que, la disponibilidad de grupos hidroxilo libres, se redujo siendo sustituidos por grupos éster hidrófobos (Ghanbarzadeh, Almasia y Entezami., 2011; Matsuda *et al.*, 2013).

**Figura 23.** Adsorción de agua (AA %) de las matrices espumadas.



Xu y Hanna (2005); Uslu y Polat (2012); Kaewtatip *et al* (2014) y Pornsuksomboon *et al* (2014), encontraron como espumas de almidón, elaboradas a partir de almidón acetilado, almidón hidroxipropilado, almidón catiónico, fosfato distarcado y almidón reticulante de glioxal tuvieron un incremento en las propiedades mecánicas, presentando mayor resistencia al agua en comparación a espumas de almidón nativo.

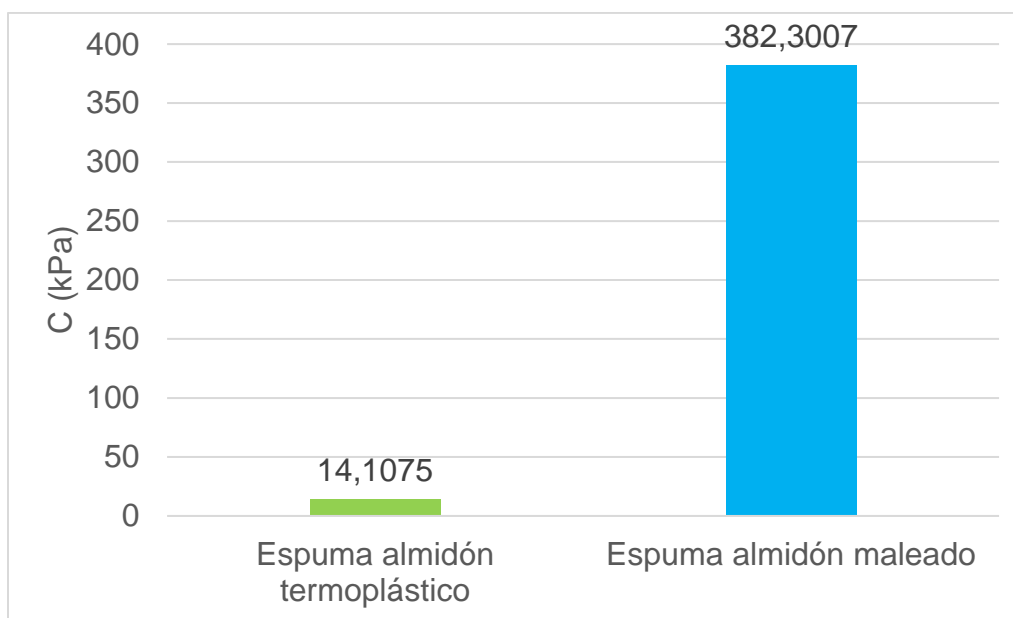
Un comportamiento similar fue reportado en otro estudio llevado a cabo por Pornsuksomboon *et al* (2016) en el cual realizaron la modificación química del almidón nativo de yuca, para la elaboración de espumas, esta vez con ácido cítrico, encontrando que la espuma de almidón nativo adsorbió aproximadamente un 14% de humedad en contraste con el 6,3% aproximado de la espuma modificada.



**3.3.4 Compresibilidad (C) e índice de amortiguación (IA).** Un alto índice de amortiguación indica el grado de resistencia de un producto cuando se comprime. Una menor compresibilidad indica la facilidad con la que se puede comprimir este producto.

Como se observa en la figura 24, la compresibilidad de la espuma de almidón termoplástico fue baja (14.11 KPa) a diferencia de la espuma de almidón maleado (382.30 KPa).

**Figura 24.** Compresibilidad (C) de las matrices espumadas

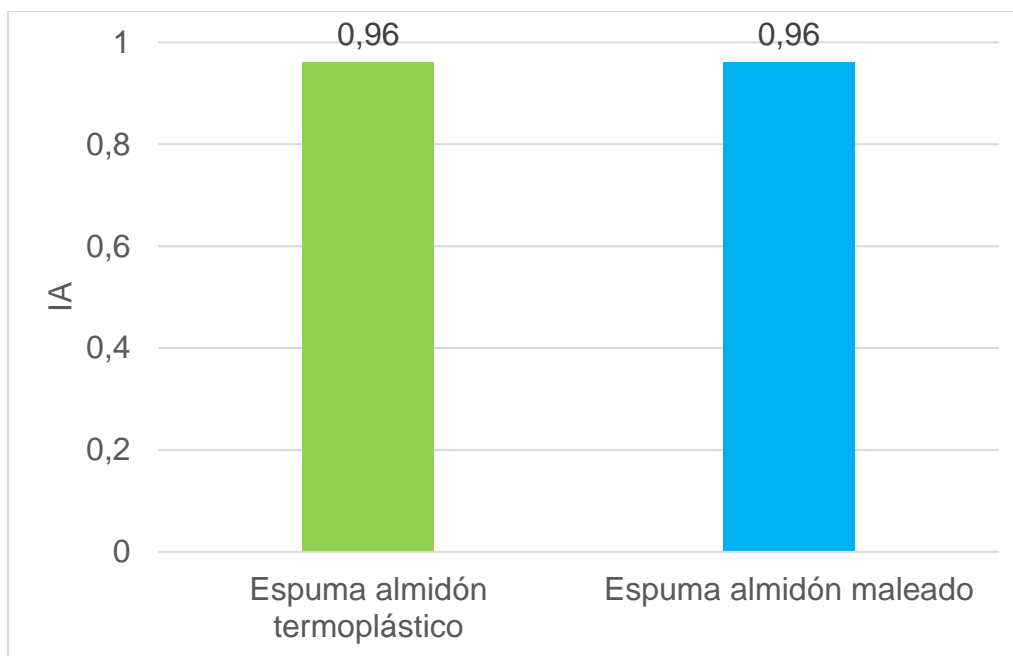


La alta compresibilidad de la espuma elaborada a partir de almidón maleado, en comparación a la espuma de almidón termoplástico, pudo atribuirse a múltiples causas. Como se mencionó en apartados anteriores, la modificación química del almidón produjo un aumento en su peso molecular, lo cual redujo la flexibilidad de las matrices espumadas causando la fragmentación de la molécula. Una alta degradación de las cadenas de almidón causa una disminución de la relación de expansión, esto genera celdas con paredes gruesas o de alta fracción sólida las cuales resisten una mayor fuerza de compresión (Guan y Hanna, 2004; Zhou, Song y Parker, 2006; Robles, 2009)

Como se observa en la figura 25, el índice de amortiguación de los dos tipos de espumas elaborados fue el mismo. Este índice se relaciona directamente con la energía de deformación (por unidad de volumen) que puede ser recuperada por un cuerpo deformado cuando cesa el esfuerzo que causa dicha deformación por lo que, productos que tienen altos índices de amortiguación, pero bajas compresibilidades,

son los más adecuados para el empaque; sin embargo, no hay una regla general para estos dos valores (Bhatnagar y Hanna, 1996).

**Figura 25.** Índice de amortiguación (IA) de las matrices espumadas



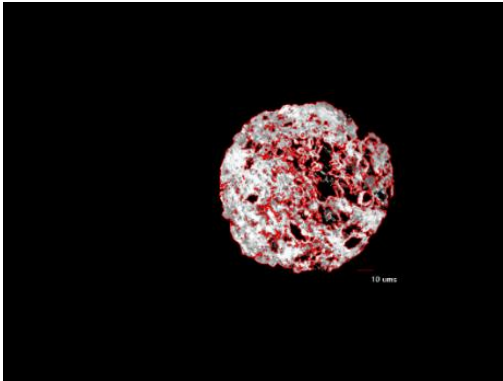
Este comportamiento puede explicarse basándose en el estudio efectuado por Bhatnagar y Hanna (1995) en el cual encontraron valores para índice de amortiguación de 0,97 y 0,96 y para compresibilidad de 97 y 136 KPa para espumas comerciales de poliestireno y almidón comercial, respectivamente. Los autores concluyeron con este estudio que, los índices de amortiguación se ven afectados significativamente por el tipo de almidón, más no por el tipo de aditivo. Sin embargo, las compresibilidades se ven afectadas significativamente tanto por el tipo de almidón como por el tipo de aditivo.

**3.3.5 Determinación del área promedio de la celda.** Las características de las espumas se determinan mediante la densidad celular, relación de expansión, distribución del tamaño celular, contenido de células abiertas e integridad celular. Estos parámetros estructurales se rigen por la tecnología de formación de espuma utilizada en el procesamiento la cual a menudo depende en gran medida del tipo de polímero a espumar. En otras palabras, diferentes polímeros exhiben propiedades diferentes y, por lo tanto, se requieren distintos sistemas de procesamiento para acomodar estas discrepancias.

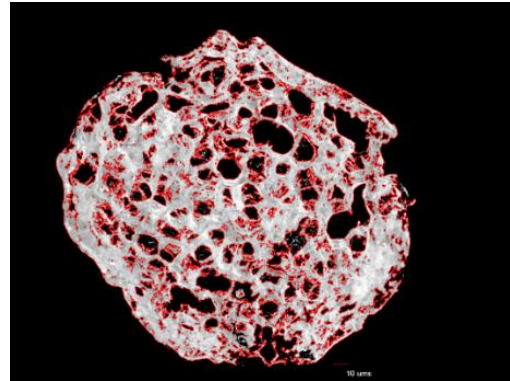
Como se observa en la figura 26, las espumas de almidón termoplástico presentan una mayor área en comparación con las espumas de almidón maleado, lo cual pudo deberse a múltiples factores. Como se explicó en los apartados anteriores, la

modificación química del almidón afecta de manera directa las propiedades presentadas por la espuma; tal fue el caso del RER, que se vio afectado por la despolimerización de las cadenas del almidón y por el aumento en su peso molecular, ocasionando una baja expansión de la espuma de almidón maleado, que a su vez, provocó en el material una elevada densidad aparente y una alta compresibilidad.

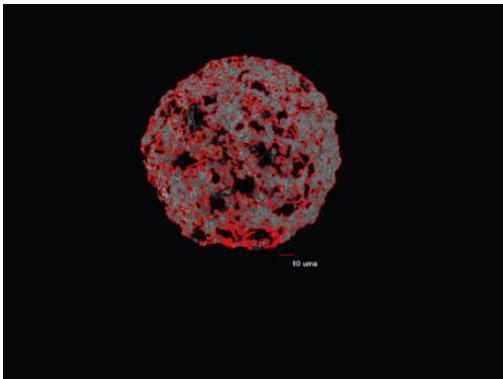
**Figura 26.** Microscopía de las matrices espumadas



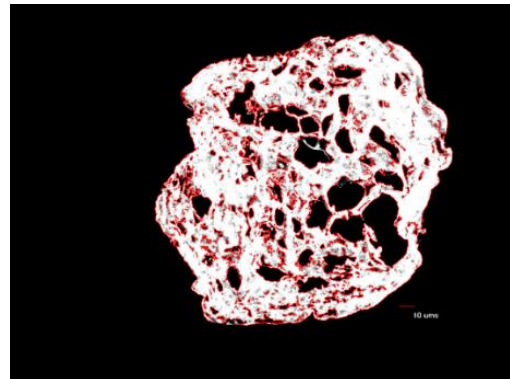
a) Espuma de almidón melado replica 1



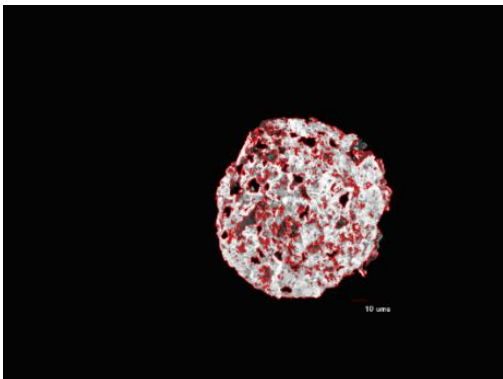
b) Espuma TPS replica 1



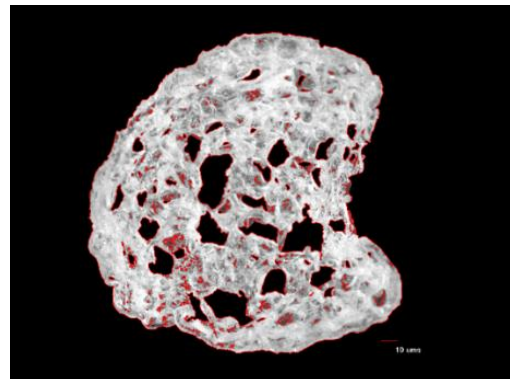
c) Espuma de almidón melado replica 2



d) Espuma TPS replica 2



e) Espuma de almidón melado replica 3



f) Espuma TPS replica 3

De igual forma es posible observar la diferencia existente en el tamaño y distribución de las celdas entre las espumas. La formación de celdas ocurre por la caída de presión repentina que produce una estructura porosa debido a la difusión de vapor hacia burbujas nucleadas, provocando una expansión rápida.

Modificar químicamente el almidón dificultó su expansión en el momento de la extrusión debido a que su flexibilidad se redujo, por lo cual, el vapor responsable de la expansión escapó, perforando las paredes de las celdas y posteriormente la superficie de la espuma, confiriéndole una textura arenosa, con alta porosidad, baja expansión y celdas pequeñas

Por el contrario, las espumas de almidón termoplástico presentaron celdas de mayor tamaño debido a que una menor cantidad de vapor logró escapar por la naturaleza del material. No obstante, muchas celdas se encuentran abiertas precisamente por el escape de vapor que, en el momento de su difusión, perforo la pared de las celdas más delgadas, rompiéndolas.

Mientras que algunas aplicaciones requieren que todas las celdas se encuentren cerradas, por ejemplo, con fines de aislamiento, otras aplicaciones como la amortiguación, requieren un ajuste adecuado de la relación de celdas abiertas y cerradas, que en última instancia, controla la dinámica de la recuperación después de la compresión.

Los resultados obtenidos se asemejan a los presentados por Ma *et al* (2009) y Uslu y Poat (2012) donde, micrografías SEM de secciones transversales de espumas de almidón nativo (NS) y almidón modificado con ácido cítrico (CNS), mostraron que las células formadas estaban abiertas y había una conectividad entre estas. Sin embargo, su tamaño y el grosor de las paredes celulares de las espumas de NS y CNS eran distintos. La micrografía SEM de la sección transversal de la espuma NS mostró una pared celular más delgada, con una amplia distribución de tamaños de celda mientras que los cortes transversales de espuma CNS, revelaron un tamaño de celda más pequeño y una estructura más densa. Este cambio en el tamaño y la densidad de las células en la espuma del CNS podría explicarse por la disminución de la movilidad de la cadena en las cadenas de almidón reticulado.

De manera adicional, es posible comparar las espumas obtenidas con espumas de relleno suelto de poliestireno basándose en lo descrito por Lee, Park y Ramesh (2007), quienes compararon propiedades de productos comerciales de relleno suelto a base de almidón y relleno suelto de poliestireno observando que, la densidad aparente de espumas de almidón termoplástico, era aproximadamente el doble respecto a espumas de relleno suelto de poliestireno. Una de las razones es la diferencia básica en la densidad no espumada de los materiales. Para empezar, el almidón es aproximadamente un 30% más denso que el poliestireno por lo que se necesita una mayor eficiencia de formación de espuma para reducir su densidad

hasta que coincida con la de PS. El relleno suelto basado en almidón es también más caro que el poliestireno reciclado por lo que se desea una menor densidad.

Otra razón es el tamaño de celda grande y la estructura celular pobre. Para que el almidón expanda bien, debe tener buenas propiedades de viscosidad extensional y resistencia a la fusión mejorada. El poliestireno, por el contrario, es un polímero amorfo y muy fácil de espumar debido a que tiene una ventana de operación amplia y da automáticamente células pentagonales cerradas, más pequeñas y regulares; con buena distribución de polímero en la pared celular, unión y puntales. Por otro lado, la estructura celular de la espuma de almidón es pobre, con paredes celulares irregulares y más células abiertas ya que es muy difícil fabricar espuma de almidón de células cerradas por debajo de  $30 \text{ kg/m}^3$ , debido a la escasa resistencia a la fusión, la estrecha ventana de procesamiento y la sensibilidad a la humedad propia del almidón.

Es por las razones anteriormente descritas que se vuelve necesaria una gran mejora desde el lado técnico y de equipos para hacer que las espumas de almidón sean viables para aplicaciones comerciales. Aumentar la velocidad de salida, cambiar la geometría del troquel, mejorar el diseño del embalaje y disminuir la densidad de la espuma son varios pasos importantes para lograr el mayor rendimiento al menor costo posible. Una de las necesidades clave es hacer una espuma de almidón para realizar aplicaciones de embalaje, que soporte temperaturas elevadas en un ambiente húmedo y con un bajo costo ya que, una vez que se logre reducir este costo, será fácil competir contra el poliestireno y otros materiales poliméricos pues, los precios de la materia prima con la cual se producen, están aumentando de forma pronunciada (Fang y Hanna, 2000; Guan y Hanna, 2003).

## CONCLUSIONES

Emplear humedades elevadas (30%) en la esterificación del almidón nativo no incidió sobre el grado de sustitución. No obstante, aumentar la velocidad de rotación de los tornillos disminuye el grado de sustitución. Del mismo modo, incrementar la concentración de anhídrido maléico generó un aumento del grado de esterificación del almidón.

Se lograron establecer las variables de proceso para elaborar almidón maleado de yuca, encontrándose que, empleando el menor perfil de temperatura y alta concentración de anhídrido maléico, se obtiene maleatos de almidón con grados de sustitución altos y valores aceptables de índice de solubilidad en agua y absorción de agua; además, con una baja temperatura de proceso, se consiguió una buena procesabilidad del material.

La modificación química del almidón genera espumas con una baja relación de expansión y absorción de agua, sin embargo, estas espumas poseen alta densidad, compresibilidad y mayor área de celda. Por otra parte, tienen índices de amortiguación semejantes a las presentadas por espumas de almidón termoplástico.

Las espumas de almidón maleado poseen mayor resistencia a la humedad en comparación con espumas de almidón nativo. Esto convierte a las espumas modificadas en un producto atractivo para desempeñarse en el ámbito del embalaje.

## RECOMENDACIONES

Si bien fue posible obtener espumas empleando extrusor de tornillo simple, se recomienda realizar avances en el desarrollo de estos materiales en extrusores de doble tornillo, pues estos permiten un mayor grado de mezcla entre los componentes, reducción de tiempos de residencia y mejor transferencia de calor que podrían repercutir positivamente en la formación de matrices espumadas. Del mismo modo, extrusores con acople de inyección de gases podrían incrementar los índices de expansión y reducir la densidad aparente del material.

Se recomienda continuar con el estudio de materiales expandidos que involucren modificación química y física del almidón, evaluando la incorporación de otro tipo de reactivos (agentes espumantes y agentes nucleantes) o polímeros biodegradables debido a que, en la revisión bibliográfica, diferentes investigadores han encontrado resultados destacables en las propiedades finales con estas variaciones.

Se sugiere indagar sobre aplicaciones adicionales al relleno suelto de la matriz espumada obtenida. Debido a su alta densidad, podría emplearse en otras áreas como el aislamiento acústico o térmico.

En los futuros estudios aplicados a esta línea de investigación, se considera pertinente evaluar el cambio de las propiedades a través del tiempo para determinar su vida útil, así como también su grado real de biodegradabilidad.

## ANEXOS

### ANEXO A. MATERIALES Y EQUIPOS EMPLEADOS

#### ANEXO A1. Materiales

Ácido cítrico. Presentación en polvo blanco, producido por la compañía Merck Millipore.

Ácido clorhídrico fumante. Líquido incoloro a una concentración del 37%, densidad de 1,9 kg/L, presentación de 2,5 L producido por la compañía Merck Millipore.

Almidón nativo. Almidón de mandioca, producido por Compañía de productos agrícolas sae. Paraguay.

Anhídrido maléico. Presentación en esferas de color blanco, con una pureza del 98% y un punto de fusión entre 52 a 56 °C. Este compuesto químico es producido por la compañía Alfa Aesar.

Bicarbonato de sodio. Grado alimentario producido por Laboratorios OSA S.A.S y comercializado bajo la marca OSA.

Carbonato de sodio. Presentación en polvo blanco con pureza grado analítico producido por Laboratorios Merck.

Etanol absoluto para análisis. Líquido incoloro con pureza del 99.5%, densidad de 0,79 kg/L producido por la compañía Merck Millipore.

Glicerina. Grado comercial (pureza 99,7%), adquirido a la empresa DISAN S.A. (Cali-Colombia).

Hidróxido de sodio. Presentación en esferas de color blanco, con pureza del 99%, producido por la compañía Merck Millipore.



Peróxido de benzoílo. Presentación en polvo de color blanco, con una pureza del 97%. Este compuesto químico es producido por la compañía Alfa Aesar.

Talco importado. Presentación en polvo blanco, blancura del 92%. Comercializado por Agenquímicos LTDA. Cali – Colombia.

## ANEXO A2. EQUIPOS

Balanza. Se empleó una balanza de precisión marca Vibra modelo SJ, con una desviación de más o menos 0,01g. Ubicada en el laboratorio de Reología y Empaques de la Universidad del Cauca.

Balanza analítica. Se empleó una balanza analítica marca Radwag, referencia XA 110/X. Ubicada en el laboratorio de Reología y Empaques de la Universidad del Cauca.

Balanza de humedad. Marca precisa, referencia XM60. Ubicada en el laboratorio de Reología y Empaques de la Universidad del Cauca.

Batidora. Mezcladora KitchenAid Professional 200 de la referencia 9708371. Ubicada en el laboratorio de Reología y Empaques de la Universidad del Cauca.

Cámara climática. Marca Binder modelo KBF 115. Ubicada en el laboratorio de Reología y Empaques de la Universidad del Cauca.

Centrífuga. Marca Hermle de referencia Z306. Ubicada en el laboratorio de biotecnología de la Universidad del Cauca.

Espectrofotómetro IR. Marca Shimadzu de referencia IRAffinity-1S FTIR con un accesorio ATR FTIR de plato plano marca Pike de referencia HATR Base Assembly PN 022-19xx, Flat Plata PN 022-2020-45 y la prensa FTIR marca Pike de referencia Hand Press – Manual KBr Pellet Press.

Estereoscopio. Se empleó un estereoscopio Nikon SMZ800, acoplado a una cámara digital Nikon DS-2Mv TV Lens 0,55x. Ubicado en la unidad de microscopía óptica de la Universidad del Cauca.

Estufa de secado. Se empleó una estufa de secado marca Memmert. Ubicada en el laboratorio de Reología y Empaques de la Universidad del Cauca.

Extrusor de doble tornillo. Se empleó un extrusor de tornillo doble paralelo corrotacional HaakePolylab Rheodrive 4-kW Polylab OS marca ThermoScientific, con diámetro de tornillo de 16 mm y relación L/D 25, usando un cabezal de cordón con una boquilla de 3 mm en su diámetro.

Extrusor de tornillo sencillo. Se empleó un extrusor de tornillo sencillo Haake Polylab OS Rheomex 19/25 de marca ThermoScientific, usando un cabezal de cordón con una boquilla de 3 mm en su diámetro.

Maquina universal de ensayos. Se empleó una maquina universal de ensayos marca Shimadzu modelo EZ-L. ubicada en el laboratorio de Reología y Empaques de la universidad del cauca.

Molino analítico universal. Se utilizó un molino analítico marca IKA de referencia MF 10 básico con cabezal de molienda por impacto. Ubicado en el laboratorio de biotecnología de la Universidad de Cauca.

Molino pelletizador. Se utilizó un molino pelletizador marca Inmagraf. Ubicado en el laboratorio de Reología y Empaques de la Universidad del Cauca.

Shaker o agitador orbital. Se empleó un agitador orbital marca Thermo Fisher Scientific de referencia MaxQ 4450. Ubicado en el laboratorio de biotecnología de la Universidad del Cauca.

Titulador analítico. Se utilizó un equipo de valoración marca Metrohm de referencia 848 Titrino Plus, equipado con un stirrer con soporte de referencia 803 y una unidad intercambiable de cilindro de vidrio de 10 mL. Ubicado en el laboratorio de Reología y empaques de la Universidad del Cauca.

## ANEXO B. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS ENSAYOS PRELIMINARES

### ANEXO B1. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk para el primer ensayo

VARIABLE DEPENDIENTE	MEZCLAS	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
Grado de sustitución	G15H20	,996	3	,873
	G12H23	,999	3	,948
	G10H25	,769	3	,051

### ANEXO B2. Análisis de varianza (ANOVA) para el primer ensayo

GRADO DE SUSTITUCIÓN					
	Suma de cuadrados	GI	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	.001	2	.001	1.437	.309
Dentro de grupos	.002	6	.000		
Total	.004	8			

### ANEXO B3. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk para el segundo ensayo

VARIABLE DEPENDIENTE	TRATAMIENTO	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig
Grado de sustitución	V50H25	.913	3	.427
	V50H30	.975	3	.699
	V60H25	.977	3	.710
	V60H30	.812	3	.143
	V80H25	.972	3	.681
	V80H30	.870	3	.296

ANEXO B4. Resultados de análisis de varianza ANOVA para los factores de los tratamientos del segundo ensayo.

Variable dependiente: GRADO DE SUSTITUCIÓN					
Origen	Tipo III de suma de cuadrados	gl	Cuadrático promedio	F	Sig.
Modelo corregido	,017 <sup>a</sup>	5	,003	11,492	,000
Interceptación	,118	1	,118	407,544	,000
VELOCIDAD	,016	2	,008	27,041	,000
HUMEDAD	,000	1	,000	,508	,490
VELOCIDAD * HUMEDAD	,001	2	,000	1,434	,276
Error	,003	12	,000		
Total	,138	18			
Total corregido	,020	17			
a. R al cuadrado = ,827 (R al cuadrado ajustada = ,755)					

ANEXO B5. Prueba de igualdad de Levene de varianzas aplicada al factor velocidad de rotación de los tornillos para el segundo ensayo.

Variable dependiente: GRADO DE SUSTITUCIÓN			
F	df1	df2	Sig.
0,748	2	15	0,490

ANEXO B6. Prueba de Tukey aplicada a la variable VELOCIDAD en el segundo ensayo

VELOCIDAD	N	Subconjunto		
		1	2	3
80 rpm	6	,0476		
60 rpm	6		,0757	
50 rpm	6			,1192
Sig.		1,000	1,000	1,000

## ANEXO C. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDÓN MODIFICADO

ANEXO C1. Resultados prueba de Shapiro-Wilk para las variables Grado de sustitución, absorción de agua y solubilidad en agua.

TRATAMIENTO		Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
DS	T1 C5	.938	3	.519
	T1 C7	.775	3	.055
	T1 C9	.999	3	.945
	T2 C5	.906	3	.406
	T2 C7	.920	3	.451
	T2 C9	.964	3	.637
	T3 C5	.823	3	.170
	T3 C7	.801	3	.118
	T3 C9	.882	3	.330
SOL	T1 C5	.964	3	.637
	T1 C7	.871	3	.298
	T1 C9	.942	3	.537
	T2 C5	.871	3	.298
	T2 C7	.964	3	.636
	T2 C9	.855	3	.253
	T3 C5	.964	3	.637
	T3 C7	.803	3	.122
	T3 C9	.949	3	.567
ABS	T1 C5	.963	3	.633
	T1 C7	.783	3	.074
	T1 C9	.983	3	.750
	T2 C5	.792	3	.096
	T2 C7	.912	3	.424
	T2 C9	.885	3	.339
	T3 C5	1.00	3	.967
	T3 C7	.915	3	.435
	T3 C9	.773	3	.052

ANEXO C2. Resultados de análisis de varianza ANOVA para las variables Grado de sustitución, absorción de agua y solubilidad en agua.

Origen	Variable dependiente	Tipo III de suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Modelo corregido	DS	.035 <sup>a</sup>	8	.004	10.392	.000
	SOL	1047.361 <sup>b</sup>	8	130.920	30.373	.000
	ABS	3.264 <sup>c</sup>	8	.408	28.454	.000
Intersección	DS	.284	1	.284	667.037	.000
	SOL	51412.640	1	51412.640	11927.630	.000
	ABS	251.296	1	251.296	17526.999	.000
TEMPERATURA	DS	.020	2	.010	23.475	.000
	SOL	284.515	2	142.257	33.003	.000
	ABS	.825	2	.412	28.765	.000
CONCENTRACIÓN	DS	.012	2	.006	14.598	.000
	SOL	587.669	2	293.834	68.169	.000
	ABS	2.034	2	1.017	70.943	.000
TEMPERATURA * CONCENTRACIÓN	DS	.003	4	.001	1.748	.183
	SOL	175.178	4	43.794	10.160	.000
	ABS	.405	4	.101	7.053	.001
Error	DS	.008	18	.000		
	SOL	77.587	18	4.310		
	ABS	.258	18	.014		
Total	DS	.327	27			
	SOL	52537.588	27			
	ABS	254.817	27			
Total corregido	DS	.043	26			
	SOL	1124.948	26			
	ABS	3.522	26			

ANEXO C3. Prueba de Levene aplicada a las variables concentración de anhídrido maléico y temperatura de extrusión.

Variable dependiente: grado de sustitución				
	F	df1	df2	Sig.
Concentración	.953	2	24	.400
Temperatura	1.318	2	24	.286

ANEXO C4. Prueba de Tukey aplicada a la variable concentración de anhídrido maléico.

CONCENTRACIÓN	N	Subconjunto	
		1	2
5%	9	.075644	
7%	9	.104056	.104056
9%	9		.128178
Sig.		.231	.341

ANEXO C5. Prueba de Tukey aplicada a la variable temperatura de extrusión

TEMPERATURA	N	Subconjunto	
		1	2
T3	9	.064133	
T1	9		.121044
T2	9		.122700
Sig.		1.000	.993

ANEXO C6. Resultados de prueba de Levene aplicada a los datos de índice de solubilidad en agua e índice de absorción de agua.

	F	df1	df2	Sig.
Índice de solubilidad	2.403	8	18	.058
Índice de absorción de agua	1.786	8	18	.146

ANEXO C7. Prueba de Tukey aplicada a los datos de índice de solubilidad en agua.

TRATAMIENTO	N	Subconjunto			
		1	2	3	4
T1 C5	3	35.960542			
T3 C5	3	37.723667	37.723667		
T3 C7	3	38.049000	38.049000		
T1 C9	3		42.079208	42.079208	
T2 C5	3		42.693000	42.693000	
T1 C7	3		42.739274	42.739274	
T2 C7	3			45.751667	
T3 C9	3				52.124333
T2 C9	3				55.610667
Sig.		.938	.138	.464	.528

ANEXO C8. Resultados de la prueba de Tukey aplicada a los datos de índice de absorción de agua

TRATAMIENTO	N	Subconjunto				
		1	2	3	4	5
T2 C9	3	2.513333				
T3 C9	3	2.692667				
T2 C7	3		2.823333	2.823333		
T1 C9	3		2.922333	2.922333		
T1 C7	3		2.965667	2.965667		
T2 C5	3			3.075333	3.075333	
T3 C7	3				3.395000	
T3 C5	3					3.471667
T1 C5	3					3.597667
Sig.		.094	.184	.261	.078	.518



**ANEXO D. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS PRUEBAS FÍSICAS, MECÁNICAS Y MORFOLÓGICAS REALIZADAS A LAS ESPUMAS DE ALMIDÓN NATIVO Y ALMIDÓN ESTERIFICADO.**

ANEXO D1. Resumen de los resultados del diseño experimental completamente aleatorio de las pruebas de caracterización de las espumas de almidón termoplástico y almidón maleado.

TRATAMIENTO	Espuma de almidón termoplástico			Espuma de almidón nativo		
	1	2	3	1	2	3
REPETICIONES						
RELACIÓN DE EXPANSIÓN RADIAL	8,3072	8,0744	6,9781	2,6054	2,9021	2,7269
DENSIDAD APARENTE	421,918	434,336	475,501	1297,9	871,2	1188,5173
ADSORCIÓN DE AGUA	18,7012	18,6723	18,7832	13,545	13,607	13,6407
ÍNDICE DE AMORTIGUACIÓN	0,9632	0,9575	0,9707	0,9563	0,9723	0,9643
COMPRESIBILIDAD	11,9635	13,1669	17,1920	340,67	345,4	460,796

ANEXO D2. Resultados prueba de Shapiro-Wilk para las variables relación de expansión radial (RER), densidad aparente (DA), adsorción de agua (AA), índice de amortiguación (IA) y compresibilidad (C).

TRATAMIENTO		Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
RER	AN	,877	3	,315
	AM	,989	3	,801
DA	AN	,912	3	,426
	AM	,927	3	,477
AA	AN	,929	3	,486
	AM	,972	3	,677
IA	AN	,994	3	,850
	AM	1,000	3	1,000
C	AN	0,912	3	0,423
	AM	0,780	3	0,67

ANEXO D3. Resultados prueba T - student para las variables relación de expansión radial (RER), densidad aparente (DA), adsorción de agua (AA), índice de amortiguación (IA) y compresibilidad (C).

		Prueba de Levene de igualdad de varianzas		Prueba T para la igualdad de medias		
		F	Sig.	t	gl	Sig. (bilateral)
RER	Se asumen varianzas iguales	7,664	,050	12,041	4	,000
DA	Se asumen varianzas iguales	7,576	,051	-5,236	4	,006
AA	Se asumen varianzas iguales	,177	,696	117,999	4	,000
IA	Se asumen varianzas iguales	,048	,837	-,083	4	,938
C	No se asumen varianzas iguales	14,574	,019	-9,368	2,006	,011

## BIBLIOGRAFÍA

ADEBOWALE, K., AFOLABI, A. y OLU-OWOLABI, I. Functional, physicochemical and retrogradation properties of sword bean (*Canavalia gladiata*) acetylated and oxidized starches. En: Carbohydrate Polymers. 2006, vol. 65, no, 1, p.93-101.

ADEODATO, V. *et al.* Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. En: European Polymer Journal. 2011, vol. 47, p. 254 – 263.

AGBOOLA, S. O., AKINGBALA, J. O. y OGUNTIMEIN, G. B. Physicochemical and functional properties of low DS cassava starch acetates and citrates. En: Starch/Stärke. 1991, vol. 43, p. 62-66.

AGUILAR PALAZUELOS, E. *et al.* Mechanical and structural properties of expanded extrudates produced blends of native starches and natural fibers of henequén and coconut. En: Starch/Stärke. 2007, vol. 59, p. 533 – 542.

ALARCÓN, F. y DUFOUR, D. Almidón agrario de yuca en Colombia: Producción y recomendaciones. Centro Internacional de Agricultura Tropical – CIAT. 1998.

ANDERSON, R.A., CONWAY, H. F. y PEPLINSKI, A. J. Gelatinization of Corn Grits by Roll Cooking, Extrusion Cooking and Steaming. En: Die Stärke. 1970, vol. 22, no. 4, pp. 130 – 135.

ARISTIZÁBAL, J. y SÁNCHEZ, T. Guía técnica para producción y análisis de almidón de yuca. En: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura, FAO. 2007, p. 44.

ASHIDA, K. y IWASAKI, K. "Thermosetting foams". Handbook of Plastic Foams: Types, Properties. Manufacture and Applications. Nueva Jersey. 1995 Noyes Publications: 13-220.

ASTM D1621. Standard Test Method for Compressive Properties Of Rigid Cellular Plastics. American Society for Testing and Materials: Philadelphia. 2015.

ASTM D1622. Apparent Density of Rigid Cellular Plastics. American Society for Testing and Materials: Philadelphia. 2014.

ASTM D3748. Evaluating High-Density Rigid Cellular Thermoplastics. American Society for Testing and Materials: Philadelphia. 2014.

ASTM. Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis: 2013.

ATANU BISWAS, R.L. *et al.* Rapid preparation of starch maleate half-esters. En: Carbohydrate Polymers. 2006, vol. 64, p. 484 – 487.

AYOUB, A. y RIZVI, S. Properties of supercritical fluid extrusion-based crosslinked starch extrudates. En: Journal of applied polymer Science. 2008, vol. 107, no. 6, p. 3663-3671.

BELLO PEREZ, L., ROGER, P., BAUD, B. y COLONNA, P. Macromolecular features of starches determined by aqueous high performance size exclusion chromatography. En: Journal of Cereal Science. 1998, p. 267-278.

BELLUCCI SILVA, F. *et al.* Cellular structure and mechanical properties of starch-based foamed blocks reinforced with natural fibers and produced by microwave heating. En: Industrial Crops and Products. 2015, vol. 66, p. 194 – 205.

BHATNAGAR, S.y HANNA, M.A. physical, mechanical, and thermal properties of starch-based plastic foams. Transactions-American Society of Agricultural Engineers. 1995, vol. 38, p. 567 - 567.

BHATNAGAR, S.y HANNA, M. A. Starch-Based Plastic Foams From Various Starch Sources. En: Cereal Chemistry. 1996, vol. 73, No. 5, p. 601 –604.

BLANCHE, S. y SUN, X. Physical characterization of starch extrudates as a function of melting transitions and extrusion conditions. En: Advances in polymer technology. 2004, vol. 23, n. 4, p. 277 – 290.

BRANDRUP, J. Y IMMERGUT, E.H. Polymer Handbook, New York John Wiley & Sons. Tercera edición. 1989, p. 435 – 437.

BRUMMER, T *et al.* Effect of extrusion cooking on molecular parameters of corn starch. En: Starch/Stärke. 2002, vol. 54, p. 1 – 8.

BUREAU, M, N. The Relationship between Morphology and Mechanical Properties in Thermoplastic Foams. En: Thermoplastic Foam Processing, Principles and Development. Richard Gendron. London: Editor S.T. Lee. 2005.

CARRASCAL SÁNCHEZ, J. J. Acetilación del almidón de *arracacia xanthorrhiza* y evaluación de su aplicación como posible auxiliar farmacéutico. Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de: Magister en Ciencias Farmacéuticas. Bogotá, Colombia. Universidad Nacional de Colombia Facultad Ciencias, Departamento Farmacia. 2013, p. 26 – 27.

CARLSON, D. *et al.* Maleation of Polylactide (PLA) by Reactive Extrusion, Department of Chemical Engineering, Michigan State University, East Lansing, Michigan, 1999.

CASTELLS, X. La adsorción. Tecnologías aplicables para el tratamiento de residuos, su valorización y la fabricación de materiales a partir de residuos. En: Reciclaje de residuos industriales – Aplicación a la fabricación de materiales para la construcción. Ediciones Días de Santos, S.A. España, 2000, p. 65.

CASTRO ISLAS, Y. Evaluación de la protección de diferentes matrices de almidón modificado como materiales encapsulantes durante la extrusión termoplástica de compuestos de sabor encapsulados. Tesis en maestría en tecnología avanzada. Querétano México. Instituto Politécnico Nacional. Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada. 2014, p. 47 – 52.

CAURIE, M. A new model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydrated foods. En: International Journal of Food Science and Technology. 1970, vol. 5, no.3, p. 301 – 307.

CLARIANT. Chemical foaming agents. [[En línea]. 01 junio 2013. [Consulta: 17 octubre 2016]. Disponible en:

[https://www.clariant.com%252F~%252Fmedia%252FFiles%252FMedia%252FPrevious-Events%252FK2013%252F1\\_Packaging%252FMasterbatches%252FPresentation\\_ADD\\_HYDROCEROL\\_Chemical\\_Foaming\\_Agents\\_Basics\\_\\_TAS\\_Additives\\_.pdf%26usg%3DAFQjCNGj09ubeo1eoDX2X2rrW6WujgOODw&h=PAQFf2MF8](https://www.clariant.com%252F~%252Fmedia%252FFiles%252FMedia%252FPrevious-Events%252FK2013%252F1_Packaging%252FMasterbatches%252FPresentation_ADD_HYDROCEROL_Chemical_Foaming_Agents_Basics__TAS_Additives_.pdf%26usg%3DAFQjCNGj09ubeo1eoDX2X2rrW6WujgOODw&h=PAQFf2MF8)

CHINNASWAMY, R. y HANNA, M. A. Relationship between amylose content and extrusión – expansion properties of corn starches. En: Cereal Chem. 1988, vol. 65, n. 2, p. 138 – 143.

CHIN, SUK. *et al.* Fluorescein-Labeled Starch Maleate Nanoparticles as Sensitive Fluorescent Sensing Probes for Metal Ions. En: Journal of Nanomaterials. 2014, vol. 2014, p. 1 – 8.

DEBIAGI, F. *et al.* Biodegradable foams based on starch, polyvinyl alcohol, chitosan and sugarcane fibers obtained by extrusion. Braz. arch. biol. technol. [online]. 2011, vol. 54, no. 5, p. 1043 – 1052.

DIAS, F. SOUZA, R. ANDRADE, C. Development of Maleated Starches Using an Internal Mixer. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas (IMA), Rio de Janeiro, RJ. 2011

DONHOWE, I.G. y FENNEMA, O.N. The effects of plasticizers on crystallinity, permeability, and mechanical properties of methylcellulose films. En: Journal Food Process Pres. 1993, vol. 17, n.4, p. 247–57.

ENRÍQUEZ COLLAZOS, M. G. Obtención y caracterización de películas activas obtenidas por extrusión de almidón modificado de yuca (*manihot sculenta crantz*). Tesis de maestría en ingeniería de alimentos. Cali Colombia. Universidad del valle. Escuela de ingeniería de alimentos. 2012, p. 33 – 34.

FANG, Q. y HANNA, M. Functional properties of polylactic acid starch-based loose-fill packaging foams. En: Cereal Chem. 2000, vol. 77, n. 6, p. 779 – 783.

FERRER GARCÍA, M. *et al.* Producción de espumas sólidas de celulosa y almidón de yuca. [En línea]. Cumaná, Venezuela. Universidad de Oriente. Departamento de Ingeniería Química. 2012, p. 439 – 444.

[https://www.researchgate.net/publication/260392446\\_PRODUCION\\_DE\\_ESPUMAS\\_SOLIDAS\\_DE\\_CELULOSA\\_Y\\_ALMIDON\\_DE\\_YUCA\\_SOLID\\_FOAM\\_PRODUCTION\\_OF\\_CELLULOSE\\_AND\\_CASSAVA\\_STARCH?enrichId=rgreq-01f71eb3d346bcb382718dda0a7295a1-XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdlOzI2MDM5MjQ0NjUzoxMDI1OTQ4ODIwNDgwMDRAMTQwMTQ3MTkzNDcyNQ%3D%3D&el=1\\_x\\_2](https://www.researchgate.net/publication/260392446_PRODUCION_DE_ESPUMAS_SOLIDAS_DE_CELULOSA_Y_ALMIDON_DE_YUCA_SOLID_FOAM_PRODUCTION_OF_CELLULOSE_AND_CASSAVA_STARCH?enrichId=rgreq-01f71eb3d346bcb382718dda0a7295a1-XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdlOzI2MDM5MjQ0NjUzoxMDI1OTQ4ODIwNDgwMDRAMTQwMTQ3MTkzNDcyNQ%3D%3D&el=1_x_2)

FRITZ, H. G. *et al.* Study on production of thermoplastics and fibers based mainly on biological materials. Stuttgart. European Commission. 1994, p. 392.

GHANBARZADEH, B., ALMASIA, H., and ENTEZAMI, A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. En: Industrial Crops and Products. 2011, vol. 33, p. 229 – 235.

GIBSON, L. J. y ASHBY, M. F. Cellular Solids: Structure and properties. Cambridge, Cambridge University Press. 1997.

GREENMAX. Aplicaciones de poliestireno expandido en área mundial. [En línea]. 07 septiembre 2015. [Consulta: 13 agosto 2016]. Disponible en: <http://www.poliestireno-reciclado.es/Aplicaciones-de-poliestireno-expandido-en-area-mundial.html>

GUAN, J. y HANNA, M. Post-extrusion steaming of starch acetate foams, Trans. ASAE. 2003, vol. 46, n. 6, p. 1613 – 1624.

GUAN, J. y HANNA, M. Functional properties of extruded foam composites of starch acetate and corn cob fiber. En: Industrial crops and products. 2004, vol. 19, no. 3, p. 255-269.

GUAN, J. y HANNA, M. Extruding foams from corn starch acetate and native corn starch. En: Biomacromolecules. 2004, vol. 5, p. 2329 – 2339.

GUAN, J., ESKRIDGE, K. y HANNA, M. Acetylated starch-poly(lactic acid) loose-fill packaging materials. En: Industrial Crops and Products. 2005, vol. 22, no. 2, p. 109-123.

GUAN, J. y HANNA, M. Selected morphological and functional properties of extruded acetylated starch–cellulose foams. En: Bioresource Technology. 2006, vol. 97, p. 1716 – 1726.

GUJSKA, E. y KHAN, K. Functional Properties of Extrudates from High Starch Fractions of Navy and Pinto Beans and Corn Meal Blended with Legume High Protein Fractions. En: Journal of food science. 1991, vol. 56, no. 2, p. 431 – 435.

HECK III, R. L. y PEASCOE, W. J. Blowing Agents. En: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 2011, p. 4 – 5.

HUANG, J. *et al.* Pasting properties and (chemical) fine structure of acetylated yellow pea starch is affected by acetylation reagent type and granule size. En: Carbohydrate Polymers. 2007, vol. 68, p. 397 - 406.

HUBER, K. C. y BEMILLER, J. N. Channels of maize and sorghum starch granules. En: Carbohydrate Polymers. 2000, vol. 41, p. 269 - 276.

KAISANGSRI, N., KERDCHOECHUEN, O., y LAOHAKUNJIT, N. Biodegradable foam tray from cassava starch blended with natural fiber and chitosan. En: Industrial Crops and Products. 2012, vol. 37, p. 542–546.

KAISANGSRI, N., KERDCHOECHUEN, O., Y LAOHAKUNJIT, N. Characterization of cassava based foam blended with plant proteins, kraft fiber, and palm oil. En: Carbohydrate Polymers. 2014, vol. 110, p. 70 – 77.

KAEWTATIP, K., POUNGROI, M., HOLLO, B., y SZECSENYI, K. Effects of starch types on the properties of baked starch foams. En: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2014, vol. 115, p. 833 – 840.

KIZIL, R., IRUDAYARAJ, J., and SEETHARAMAN, K. Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy. En: Journal of agricultural and food chemistry. 2002, vol. 50, p. 3912 – 3918.

KNUTZON, C. A. y GROVE, M. J. Rapid method for estimation of amylose in maize starches. En: Cereal Chemistry Journal. 1994, vol. 71, n. 5, p. 469.



KORHONEN, O. *et al.* Evaluation of novel starch acetate–diltiazem controlled release tablets in healthy human volunteers. En: Journal of Controlled Release. 2004, vol. 95, p. 515.

LEE, S. T., PARK, CH. B. y RAMESH, N. S. Chapter 8 Biodegradable Foams. En: POLYMERIC FOAMS, Science and Technology. Series editor Shau-Tarng Lee. Taylor and Francis Group, LLC. 2007, p. 186 – 188.

LEUNG, S. N. *et al.* Mechanism of extensional stress-induced cell formation in polymeric foaming processes with the presence of nucleating agents. En: The Journal of Supercritical Fluids. 2012, vol. 63, p. 187 – 198.

LOPEZ O, V. Desarrollo, caracterización y aplicación de envases biodegradables a partir de almidón. Tesis doctoral. La Plata Buenos Aires. Universidad Nacional de la Plata. Facultad de ciencias exactas. 2011, p. 155 – 145.

MALI, L., SAKANAKA, F. y YAMASHITA, M. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. En: Carbohydrate Polymers. 2005, vol. 60, p 283-289.

MARTINEZ, F *et al.* Effects of calcium hydroxide and processing conditions on corn meal extrudates. En: Cereal Chem. 1998, vol. 75, n. 6, p. 796 – 201.

MARTÍNEZ JIMÉNEZ, F, RODRÍGUEZ SANDOVAL, R. Y HERNÁNDEZ GÓMEZ, M. S. Impacto de la adición de carboximetilcelulosa y agua en las propiedades fisicoquímicas y de calidad de pan libre de gluten. En: Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient. 2015, vol. 18 no. 2, p. 445-454.

MATSUDA, D., VERCEHEZE, A., CARVALHO, G., YAMASHITA, F., and MALI, S. Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays. En: Industrial Crops and Products. 2013, vol. 44, p. 705 – 711.

MERÉ M., Javier. Estudio del procesado de un polímero termoplástico basado en almidón de patata amigable con el medio ambiente. Diciembre, 2009.

MILADINOV, V. D, y HANNA, M.A. Starch esterification by reactive extrusión. En: Industrial Crops and Products. 2000, vol. 11, p. 51–57.

MINORU, H. *et al.* Effect of processing conditions on some functional characteristics of extrusion-cooked cassava starch/wheat gluten blends. En: Journal of the science Food and Agriculture. 2002, vol. 82, p. 924 – 930.

MITRUS, M. Starch Protective Loose-Fill Foams. En: Thermoplastic Elastomers. Editor: InTech. 2012, p. 79 – 94.

MITRUS, M y MOSCICKI, L. Extrusion-cooking of starch protective loose-fill foams. En: Chemical Engineering Research and Design. 2014, vol. 92, no. 4. p. 778-783.

MOAD, G. Chemical modification of starch by reactive extrusion. En: Progress in Polymer Science. 2011, vol. 36, p. 218 – 237.

MORARU, C. y KOKINI, J. L. Nucleation and expansion during extrusion and microwave heating of cereal foods. CRFSFS. Institute of Food Technologists. 2003, vol. 2, p. 120 – 138.

NABAR, Y. *et al.* Production of Starch Foams by Twin-Screw Extrusion: Effect of Maleated Poly(butylene adipate-co-terephthalate) as a Compatibilizer. Department of Chemical Engineering & Material Science, Michigan State University. 2004.

NABAR, Y. U., DRAYBUCK, D. y NARAYAN, R. Physicomechanical and hydrophobic properties of starch foams extruded with different biodegradable polymers. Journal of Applied Polymer Science. 2006, vol. 102, p. 58 – 68.

NABAR, Y., RAQUEZ, J., SRINIVASAN, M., SHIN, B., DUBOIS, P y NARAYAN, R. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusión. Center of Innovation and Research in Materials & Polymers (CIRMAP), Laboratory of Polymer and Composite Materials, University of Mons-Hainau. 2008.

NARAYAN, R. Chemically modified plasticized starch compositions by extrusion processing. US Patent 7, 153,354, 2006

NASHED, G., RUTGERS, P. G. y SOPADE, P. A. The Plasticisation Effect of Glycerol and Water on the Gelatinisation of Wheat Starch. En: Starch/Stärke. 2003, vol. 5, p. 131 – 137.

ORTIZ HERNADEZ, María Laura. El impacto de los plásticos en el ambiente. La jornada ecológica [En línea]. 27 mayo 2013. [Consulta: 13 agosto 2016]. Disponible en: <http://www.jornada.unam.mx/2013/05/27/eco-f.html>

PAGLIARO, M. y ROSSI, M. The Future of Glycerol: New uses of a versatile raw material. Primera edición. Cambridge: RSC Publishing. 2008, p. 3.

PEÑARANDA CONTRERAS, O., PERILLA PERILLA, J y ALGECIRA ENCISO, N. Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos. En: revista ingeniería e investigación. 2008, vol. 28 no. 3, p. 47 - 52.

PÉREZ, S., BALDWIN, P. M. y GALLANT, D. J. Structural features of starch granules I. En: Starch Chemistry and Technology. Editado por BeMiller J, Whistler R. Tercera edición. New York: Academic Press, 2009, p.149-192.

PETRELLA, A *et al.* Evaluation of the environmental performance of alternatives for polystyrene production in Brazil. En: Science of the Total Environment, 2015, vol. 532, p. 655-668

PINKY, R., RAJARATHNAM, E., y BASWARAJ, R. Resistant Starch in Food: A Review. En: Journal of the Science of Food and Agriculture, 2015, vol. 95, p. 1968 – 1978.

PORNSUKSOMBOON, K., SZECSENYI, K., HOLLO, B. y KAEWTATIP, K. Properties of baked foams from citric acid modified cassava starch and native cassava starch blends. En: Carbohydrate Polymers. 2016, vol.136, p. 107 – 112.

PORNSUKSOMBOON, K., SZECSENYI, K., HOLLO, B. y KAEWTATIP, K. Preparation of native cassava starch and cross-linked starch blended foams. En: Starch/Stärke. 2014, vol. 66, p. 818-823.

PREECHAWONG *et al.* Characterization of starch/poly (ε-caprolactone) hybrid foams. En: Polymer Testing. 2004, vol. 23, no. 1, p 651 – 657.

PUSHPADASS, H, A *et al.* Extrusion of Starch-based Loose-fill Packaging Foams: Effects of Temperature, Moisture and Talc on Physical Properties. En: Packaging technology and science. 2008, vol. 21, p. 171 – 183.

RAQUEZ, J. M *et al.* Maleated thermoplastic starch by reactive extrusión. En: Carbohydrate Polymers. 2008, vol. 74, p. 159–169.

RGLERO RUIZ, J. *et al.* Polymer foaming with chemical blowing agents: Experiment and modeling. En: Polymer Engineering and Science. 2015, vol. 55 (9), p.2018 – 2029.

RINCON, A. M., LIZET BOU RACHED, L. E., y ARAGOZA, F. Efecto de la acetilación y oxidación sobre algunas propiedades del almidón de semillas de Fruto de pan (*Artocarpus altilis*). Archivos latinoamericanos de nutrición. 2007, vol.57, n.3, pp. 287-294.

RIOS RAMOS, E. P. y ZELADA ROMERO, H. M. Determinación del Rendimiento de Glucosa por Hidrólisis Enzimática de Almidones de Yuca (*Manihot esculenta*), Camote (*Ipomoea batatas*) y Papa (*Solanum tuberosum*). Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo. Huamachuco, Lambayeque, Perú. 2017.

ROBIN, F. *et al.* Expansion mechanism of extruded foams supplemented with wheat bran. En: Journal of Food Engineering. 2011, vol. 107, p. 80-89.

ROBLES GUTIÉRREZ, C. Caracterización de almidón de yuca fosfatado por medio de extrusión termoplástica para su uso en la encapsulación de D- Limonero. Tesis como requisito para obtener el título de Maestro en Ciencias. Querétaro México. Universidad autónoma de Querétaro, Facultad de química. 2009.

ROSS, S. A. Starch in Foods. En: WROLSTAD Ronald E. Food Carbohydrate Chemistry. Oxford: John Wiley & Sons, Ltd., Publication. 2012, p. 108 – 131.

RUIZ, G. Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir de almidón de yuca. En: Ingeniería y Ciencia. 2006, vol. 2, n. 4, pp. 5 - 28.

SAGAR, D.A. y MERRIL, E.W. Properties of fatty-acid esters of starch. En: Journal of Applied Polymer Science. 1995, vol. 58, p. 1647–1652.

SALTOS, P. *et al.* Reciclaje de Poliestireno Expandido por el Método de Disolución Precipitación. En: Revista Politécnica. 2015, vol. 36, n. 2.

SAMAPUNDO, S. *et al.* Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. En: Journal of Food Engineering. 2007, vol. 79, p. 168-175.

SAN MARTIN, E. *et al.* Starch phosphate produces by extrusion: Physical properties and influence on yogurt stability. En: Starch/Stärke. 2004, vol. 56, p. 199 – 207.

SAUNDERS, J. H. y KLEMPNER, D. "Fundamentals of foam formation". Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology Munich. 2004, Hanser: 5-15.

SHOGREN R.L., LAWTON J.W. y TIEFENBACHER K.F. Baked starch foams: starch modifications and additives improve process parameters, structure and properties. En: Industrial Crops and Products. 2002, vol. 16, p. 69 - 79.

SILVA, A. *et al.* Cassava starch-based foams reinforced with bacterial cellulose. En: Journal of Applied Polymer Science. 2013, vol. 130, p. 3043–3049.

SOUZA, R.C.R. y ANDRADE, C.T. Investigation of the gelatinization and extrusion processes of corn starch. En: Advances in Polymer Technology. 2002, vol. 21, n. 1, p. 17-24.

SOYKEABKAEW, N., THANOMSILP, C. y SUWANTONG, O. A review: Starch-based composite foams. En: Manufacturing. 2015, vol. 78, p. 246-263.

STAGNER, J. *et al.* Thermoplasticization of High Amylose Starch by Chemical Modification Using Reactive Extrusion. En: Springer Science Business Media. 2011.

SOLORZANO, S., BALSAMO, V., Y EHRMANN, E. modificación química del almidón de yuca con anhídrido maléico vía microondas. En: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2011, vol. 3, p. 4 – 5.

SULBARAN RUIZ, A. E. Acetilación del almidón de millo y evaluación de su aplicación como posible auxiliar farmacéutico. Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de: Magister en ciencias farmacéuticas. Bogotá, Colombia. Departamento de farmacia. Universidad Nacional de Colombia. 2013.

THE SOAP AND DETERGENT ASSOCIATION. Glycerine: an overview. 1990 [En línea] 1990. [Consulta: 10 octubre 2016]. Disponible en: [http://www.aciscience.org/docs/glycerine\\_-\\_an\\_overview.pdf](http://www.aciscience.org/docs/glycerine_-_an_overview.pdf).

THIRE, R., SIMAO, R. y ANDRADE, C. Investigation of the Surface Morphology of Plasticized Corn starch Films. Act Microscopic. 2003, vol. 12 (1), p. 175-179.

THRONE, J. Thermoplastic foam extrusion: an Introduction. Hanser Verlag. 2004. p. 13

THYMI, S *et al.* Structural properties of extruded corn starch. En: Journal of Food Engineering. 2005, vol. 68, n. 4, p. 519 – 526.

TOĞRUL, H. y ARSLAN, Nurhan. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. En: Journal of Stored Products Research. 2007, vol. 43, no.3, p. 252 – 264.

TZOGANAKIS, C. Y ZHU, S. 2012. Reactive Extrusion of Polymers. En: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 2012, p. 1 – 28.

USLU, M. y POLAT, S. Effects of glyoxal cross-linking on baked starch foam. En: Carbohydrate Polymers. 2012, vol. 87, p. 1994 – 1999.

VACA-GARCÍA, C. BORREDON, M. Solvent-free fatty acylation of cellulose and lignocellulosic wastes. Part 2: reactions with fatty acids. Laboratory of Agro-Industrial Chemistry (Associated INRA unit 31A1010) ENSCT, Institut National Polytechnique de Toulouse, F-31077 Toulouse Cedex 04, France. 1998.

VAN DEN BERG, C. y BRUIN, S. WATER ACTIVITY AND ITS ESTIMATION IN FOOD SYSTEMS: THEORETICAL ASPECTS. En: Stewart, Louis B. RocklandGeorge F. Water Activity: Influences on Food Quality. Academic Press, 1981. p. 1 – 61.

VAN SOEST, J.J.G. y KNOOREN, N. Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging. En: Journal of Applied Polymer Science. 1997, vol.64, n.7, p. 1411-1422.

VELÁZQUEZ ARELLANO, A. Síntesis de nanopartículas de almidón y su evaluación como portadoras de Ubiquinol (CoQ<sub>10</sub>-H<sub>2</sub>). Tesis de maestría para obtener el grado de Maestría en tecnología de polímeros. Centro de investigación en química aplicada. Coahuila, México. 2015. [En línea]. <https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/107/1/Tesis%20MTP%20Angelica%20Velazquez%20Arellano%20Abr%2021%202016.pdf>

WALMSLEY, G. D. to Hickory Springs Manufacturing Co, U.S. Patent 5.120.771, 1992.

WIESNER, Marcel. *et al.* Blowing Agents and Foaming Processes 2004: The right chemical foaming agent for your application. Hamburg. RAPRA Technology. 2004. p. 12.

WILLETT, J.L. y SHOGREN, R.L. Processing and properties of extruded starch/polymer foams. En: Polymer. 2002, vol. 43, no. 22, p.5935 – 5947.

WILSON, A.S. Plasticizers principles and practice. Cambridge: The Institute of Materials. 1995.

WOLF, W. SPIESS, W. y JUNG, G. Standardization of Isotherm Measurements. En: SIMATOS, D. y MULTON, J.L. ed. Properties of Water in Foods. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, 1985. p. 661-679.

WYPYCH, G. Mechanisms of plasticizers action En: Handbook of plasticizers. Segunda Edición. ChemTec Publishing. Toronto. 2004. p. 107 - 121.

XU, Y. y HANNA, M.A. Preparation and properties of biodegradable foams from starch acetate and poly(tetramethylene adipate-co-terephthalate). En: Carbohydrate Polymer. 2005, vol. 59, p. 521 – 529.

ZASYPSKIN, D. V. y LEE, T. C. Extrusion of soybean and wheat flour as effected by moisture content. En: Journal of Food and Science. 1998, vol. 63, p. 1058 – 1061.

ZAZUETA M. J. J *et al.* Effect of the addition of calcium hydroxide on some characteristics of extruded products from blue maize (*Zea mays L.*) using response Surface methodology. En: Journal of the Science of Food and Agriculture. 2001, vol. 81, p. 1379 – 1386.

ZHANG, F. J. y SUN, X. Biodegradable Foams of Poly(lactic acid)/Starch. I. Extrusion Condition and Cellular Size Distribution. En: Journal of Applied Polymer Science. 2007, vol. 106, p. 857–862.

ZHAO, J. y WISTLER, R. L. Spherical aggregates of starch granules as flavor carriers. En: Food Technology. 1994, vol. 48, n. 7, p. 104-105.

ZHOU, Y. *et al.* Effect of sucrose on dynamic mechanical characteristics of maize and potato starch films. En: Carbohydrate Polymers. 2009, vol. 76, p. 239-243

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. En: Carbohydrate Polymers. 2015, vol. 122. p. 456 – 480.

ZHU, Z., WANG, M y LI, W. Starch Maleation and Sulfosuccinylation to Alleviate the Intrinsic Drawback of Brittleness of Cornstarch Film for Warp Sizing. College of Textiles and Garments, Jiangnan University, China. 2015.

ZHUO, J. SONG, J y PARKER, R. Structure and properties of starch-based foams prepared by microwave heating from extrude pellets. En: Carbohydrate Polymers. 2006, vol. 63, n. 4, p, 466 -475.



ZIA-UD, D., HANGUO, X y PENG, F. Physical and Chemical Modification of Starches - A Review. En: Food Science and Nutrition. 2015.

ZUO, Y. *et al.* Synthesis and characterization of maleic anhydride esterified corn starch by the dry method. En: International Journal of Biological Macromolecules. 2013, vol. 62, p. 241 – 247.

ZUO, Y. *et al.* Study on the preparation of maleated thermoplastic starch by reactive extrusión. En: Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2016, vol. 29 p. 397 – 409., First published on January 7, 2014.