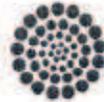




**GOBIERNO DE  
MÉXICO**



**CONAHCYT**  
COMISIÓN NACIONAL DE ALIMENTACIÓN  
Y NUTRICIÓN



**CIOA**  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN  
EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 18 de septiembre de 2024

**Coordinación de Posgrado**

**Presente**

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de Tesis preparado por MARCO ANTONIO DIRCIO MORALES titulado **Efecto del Contenido de Amilosa y la Modificación Química del Almidón Sobre las Propiedades Físicas, Morfológicas y Mecánicas en Compuestos Poliméricos Espumados** el cual fue presentado el día 13 de septiembre de 2024, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de Tesis.

Atentamente,

**SINODALES**

Dr. Carlos José Espinoza González  
Presidente

Dr. José Francisco Hernández Gámez  
Secretario

Dr. Ernesto Hernández Hernández  
Primer Vocal

Dr. Héctor Arturo Ruiz Leza  
Segundo Vocal

Dr. Ricardo Omar Navarro Cortez  
Tercer Vocal

**Vo. Bo. ASESORES**

Dr. Florentino Soriano Corral

Dra. Heidi Andrea Fonseca Florido

## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

AUTOR: MARCO ANTONIO DIRCIO MORALES FIRMA 

TITULO: Efecto del Contenido de Amilosa y la Modificación Química del Almidón Sobre las Propiedades Físicas, Morfológicas y Mecánicas en Compuestos Poliméricos Espumados.

ASESORES: Dr. Florentino Soriano Corral

FIRMA 

Dra. Heidi Andrea Fonseca Florido

FIRMA 

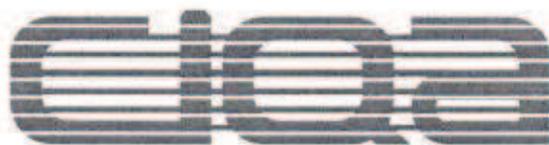
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 13 de septiembre de 2024



  
Dra. Julieta Torres González  
Directora General del CIQA



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros**

*TESIS*

**Efecto del Contenido de Amilosa y la Modificación Química del Almidón  
Sobre las Propiedades Físicas, Morfológicas y Mecánicas en Compuestos  
Poliméricos Espumados**

*Presentada por:*

**MARCO ANTONIO DIRCIO MORALES**

*Para obtener el grado de:*

**Doctor en Tecnología de Polímeros**

*Asesorado por:*

**Dr. Florentino Soriano Corral  
Dra. Heidi Andrea Fonseca Florido**

**Septiembre, 2024**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros**

**TESIS**

**Efecto del Contenido de Amilosa y la Modificación Química del Almidón  
Sobre las Propiedades Físicas, Morfológicas y Mecánicas en Compuestos  
Poliméricos Espumados**

*Presentada por:*

**MARCO ANTONIO DIRCIO MORALES**

*Para obtener el grado de:*

**Doctor en Tecnología de Polímeros**

*Asesorado por:*

**Dr. Florentino Soriano Corral  
Dra. Heidi Andrea Fonseca Florido**

**SINODALES**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Carlos José Espinoza González**  
**Presidente**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. José Franciseo Hernández Gámez**  
**Secretario**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Ernesto Hernández Hernández**  
**Primer Vocal**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Héctor Arturo Ruiz Leza**  
**Segundo Vocal**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Ricardo Omar Navarro Cortez**  
**Tercer Vocal**

## **DECLARACIÓN**

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 13 de septiembre de 2024



MARCO ANTONIO DIRCIO MORALES

Nombre y Firma

## **CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**

Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

*EFFECTO DEL CONTENIDO DE AMILOSA Y LA MODIFICACIÓN  
QUÍMICA DEL ALMIDÓN SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS,  
MORFOLÓGICAS Y MECÁNICAS EN COMPUESTOS POLIMÉRICOS  
ESPUMADOS*

Tesis de Doctorado

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
DOCTOR EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

PRESENTA:  
**MTA. MARCO ANTONIO DIRCIO MORALES**

ASESORES:  
**DR. FLORENTINO SORIANO CORRAL**  
**DRA. HEIDI ANDREA FONSECA FLORIDO**

## RESUMEN

Dentro de los residuos plásticos contaminantes en mayor volumen se encuentran aquellos de un solo uso como los polímeros espumados a base de poliestireno (EPS) y poliolefinas (PO) que se utilizan para una gran variedad de aplicaciones, donde la principal ventaja la constituye su baja densidad en comparación con los materiales sólidos. Sin embargo, al ser materiales con un largo período de degradación, así como el mal manejo de recolección y reciclaje provoca que se acumulen en grandes cantidades afectando el medio ambiente.

El presente trabajo se realizó la caracterización de los almidones nativos, la modificación del almidón mediante extrusión reactiva (REX) y la elaboración de las espumas. El contenido de amilosa fue de 5, 19 y 64% para el almidón de maíz ceroso (WS), papa (PS), y maíz alto en amilosa (HS). Para la modificación del almidón por REX se utilizó anhídrido octenil-succinico (OSA) y ácido cítrico (CA) y una modificación dual OSA:CA en tres relaciones p/p 2:1, 1:1 y 1:2. Finalmente, los almidones modificados se mezclaron con alcohol polivinílico (PVA) en una relación almidón:PVA de 80:20 p/p y sometidos a extrusión para la obtención de las espumas poliméricas. La modificación por REX se confirmó mediante espectroscopia infrarroja con ATR con la aparición de una nueva banda en  $1725\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carbonilo C=O asociado a la esterificación del almidón, que fue más intensa y fina con CA, confirmando la modificación por esterificación por espectroscopia  $^1\text{H}$  RMN por la aparición de las señales en los desplazamientos químicos de protón de OSA y CA, unido al almidón indiferente del contenido de amilosa y la proporción en las modificaciones duales.

Las espumas TPS presentaron una estructura de celda cerrada, independientemente del contenido de amilosa. WS-TPS presentó celdas uniformes y con mayor distribución, con un tamaño promedio de celda (Dpc) de  $307.14\ \mu\text{m}$ , PS-TPS presentó una morfología irregular y Dpc de  $644.87\ \mu\text{m}$  y HS-TPS contrariamente no mostró una estructura de celdas y su densidad aparente ( $0.65\ \text{g/cm}^3$ ) fue similar al material sólido. Mayores contenidos de amilosa (64%) afectaron la nucleación y la formación de las celdas en las espumas base almidón, debido a que la amilosa aumenta la viscosidad y disminuye la expansión del material. Dado que la amilosa restringe la absorción de agua, no favoreciendo la formación de la espuma en el HS debido a que el agua actúa como plastificante y agente espumante. El efecto del tipo de agente de modificación sobre las propiedades de las espumas varió en relación con el contenido de amilosa. El contenido de amilosa afectó el grado de modificación del almidón en donde contenidos más bajos (5%) favorecieron un mayor grado de sustitución, afectando la formación de las espumas.

## AGRADECIMIENTOS

Primero agradezco a Dios por las bendiciones que me ha otorgado hoy y siempre. Agradezco a mi papá y mi mamá por su apoyo y amor incondicional, sin ellos no lo podría haber logrado y ser la persona que soy hoy. A mis hermanos Jona, Jocy, Karen, Eli, Migue, Pau y mi cuñado Gil, por su apoyo, a pesar de la distancia los llevo siempre conmigo. A mis niños: Keyla, Dylan y Ángel, por ser la luz en mi camino.

Agradezco a mis asesores la Dra. Heidi Fonseca Florido y el Dr. Florentino Soriano Corral por su apoyo y su guía, porque más que ser mis mentores también me brindaron su amistad. Gracias por creer en mí incluso cuando yo me rendía y no me dejaron caer. Les agradezco todo.

Agradezco a CONAHCYT, Posgrado y CIQA por el apoyo recibido de la beca y dirección durante estos años. Agradezco también a las personas que hicieron posible la realización de este proyecto de tesis. A la Lic Nancy Gpe. Espinosa Pinales y la Lic Elvia Guadalupe González por el apoyo administrativo en Posgrado. Al Ing. Jesús Gilberto Rodríguez (don Chuy) por sus enseñanzas y manejo del extrusor, y de todos los equipos de planta piloto, fue un eje central en este proyecto. Al Ing. Rodrigo (don Rodrigo) por el apoyo en el uso y manejo de los equipos en planta piloto; al Dr. Roberto Yáñez por su asistencia técnica en el laboratorio; a la M.C. Judith Cabello Romero por el apoyo técnico en los análisis de resonancia magnética nuclear; al M.C. Jesús Alfonso Mercado por el apoyo técnico en los análisis de difracción de rayos-X y microscopia electrónica de barrido; a las M.C Myrna Salina y M.C. Guadalupe Méndez por el apoyo técnico en los análisis de calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico.

Finalmente, y no menos importantes, todo lo contrario, agradezco a mis amigos Leo, Ilse y Gaby, por tantos años de amistad, su apoyo y cariño desde el día uno que iniciamos esta aventura juntos. Gracias por estar aquí pese a todos los altibajos, gracias por los buenos y malos momentos. También te agradezco Meme por tu amistad, cariño y guía, por enseñarme a conocer la cultura del norte del país, y darme ese apoyo extra que me ha impulsado a seguir. Gracias, amigos.

Agradezco a todas las personas en CIQA que, aunque no los menciono, me los llevo conmigo por hacer que mi estadía en CIQA y Saltillo sea de mucho aprendizaje.

## ÍNDICE GENERAL

I.	Introducción.....	9
II.	Antecedentes.....	10
1.	Problemática ambiental de los plásticos y las espumas poliméricas.....	10
2.	Espumas de poliestireno expandido (EPS).....	10
3.	Fundamento de las espumas poliméricas.....	11
3.1.	Formulación de espumas.....	11
3.2.	Etapas del proceso de espumado.....	12
3.3.	Propiedades de las espumas.....	13
3.3.1.	Morfología de la celda.....	13
3.3.2.	Densidad aparente, densidad celular y tamaño de celdas.....	14
4.	Aplicaciones de las espumas poliméricas.....	14
5.	Polímeros sustentables.....	15
6.	Almidón.....	17
6.1.	Morfología granular del almidón.....	18
6.2.	Organización granular.....	18
6.3.	Composición química.....	19
6.3.1.	Amilopectina.....	20
6.3.2.	Amilosa.....	21
6.3.3.	Efecto del contenido de amilosa y amilopectina.....	21
6.4.	Cristalinidad del almidón.....	22
6.5.	Modificación del almidón.....	23
6.5.1.	Modificación física.....	23
6.5.2.	Modificación química del almidón.....	24
6.5.2.1.	Esterificación.....	24
6.6.	Extrusión reactiva (REX).....	27
7.	Obtención de espumas de almidón.....	28
7.1.	Obtención de espumas por horneado-compresión.....	28
7.2.	Espumas obtenidas por microondas.....	28
7.3.	Extrusión de espumas de almidón.....	29
7.3.1.	Condiciones de extrusión que influyen sobre las espumas a base de almidón.....	30
7.3.1.1.	Contenido de agua.....	30
7.3.1.2.	Formulación sobre las espumas.....	31
7.3.1.3.	Configuración y velocidad del tornillo.....	32
7.3.1.4.	Perfil de temperatura.....	33
7.3.1.5.	Temperatura del dado.....	33
8.	Espumas poliméricas a partir de mezclas de materiales sustentables.....	34
III.	Justificación.....	38
IV.	Hipótesis.....	39
V.	Objetivos.....	40
VI.	Metodología.....	41
1.	Materiales.....	41
2.	Métodos.....	41
	Etapa 1. Caracterización de los materiales.....	43
2.1.	Caracterización de materias primas.....	43
2.1.1.	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	43
2.1.2.	Difracción de rayos X.....	43
2.1.3.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	43
2.1.4.	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	43
2.1.5.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	44

2.1.6. Evaluación de contenido de amilosa y amilopectina.....	44
Etapa 2. Modificación química del almidón mediante extrusión reactiva (REX) .....	44
2.1. Extrusión reactiva (REX) del almidón.....	44
2.2. Caracterización de REX.....	44
2.2.1. Análisis por espectroscopia y difracción de rayos X.....	45
2.2.2. Determinación del grado de sustitución (DS) .....	45
Etapa 3. Obtención del material espumado.....	46
3.1. Estudios preliminares para el procesamiento del almidón por extrusor.....	46
3.1.1. Extrusor STEER Omega 30.....	46
3.1.2. Extrusor ZSK Werner & Fleiderer.....	51
3.1.3. Extrusor monohusillo Killion.....	51
3.2. Elaboración de espumas base de almidón por extrusión.....	56
3.2.1. Caracterización del compuesto espumado.....	56
3.2.1.1. Deformación a la compresión y sensibilidad al agua.....	56
3.2.1.2. Propiedades cristalinas y térmicas .....	57
3. Diseño de experimentos .....	57
VII. Resultados.....	58
1. Etapa 1: Caracterización de almidones nativos.....	58
1.1. Contenido de amilosa (AM) y amilopectina (AP) .....	58
1.2. Morfología granular.....	59
1.3. Difracción de rayos-X.....	60
1.4. Propiedades térmicas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	62
2. Etapa 2: Modificación del almidón mediante REX.....	64
2.1. Análisis de la modificación química del almidón por espectroscopía.....	64
2.1.1. Análisis por espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).....	64
2.1.2. Confirmación de la modificación química por resonancia magnética nuclear de protón .....	68
2.1.3. Análisis de los cambios cristalinos .....	70
3. Etapa 3. Evaluación de las espumas a base de almidón modificado con PVA.....	74
3.1. Determinación de las propiedades físicas.....	74
3.2. Sensibilidad al agua.....	84
3.3. Análisis de la estabilidad térmica.....	86
3.4. Compresión de las espumas.....	92
VIII. Conclusiones.....	94
IX. Recomendaciones.....	96
X. Anexos .....	97
XI. Referencias bibliográfica.....	98

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de espumas: a) celda abierta (izquierda) y b) celda cerrada (derecha) (tomada de Sathurusinghen, 2012) .....	14
Figura 2. Micrografías de SEM de gránulos de almidones nativos de diferentes fuentes botánicas: a) ceroso de maíz, b) papa y c) alto en amilosa de maíz.....	18
Figura 3. Estructura jerárquica y conformación del gránulo de almidón.....	19
Figura 4. Estructura química de la amilopectina.....	20
Figura 5. Esquema representativo de una sección de amilopectina indicando el patrón de unión de ramificación de las cadenas $\alpha$ -(1,4) (A, B1-B3) mediante enlaces $\beta$ -(1,6) .....	20
Figura 6. Estructura química de la amilosa.....	21
Figura 7. Estructuras polimórficas de los patrones de difracción del almidón: tipo-A (lado izquierdo) y tipo-B (lado derecho) .....	23
Figura 8. Mecanismo global de una reacción de esterificación.....	24
Figura 9. Estructura química del ácido n-octenil succínico (OSA) y apertura de anillos en reacción de esterificación de anhídrido succínico.....	25
Figura 10. Reacción de entrecruzamiento entre el almidón y ácido cítrico.....	26
Figura 11. Etapas de la formación de espumas a base de almidón mediante extrusión.....	30
Figura 12. Efecto del talco en el tamaño de celdas de espumas de almidón extruidas a 20% de humedad y 160°C: a) 0% de talco, b) 1% de talco y c) 3% de talco.....	31
Figura 13. Espumas a base de almidón/PVA a diferentes contenidos de PVA (F20, F30, 40) y contenido de plastificante agua/glicerol (31, 27, 23 y 19%) .....	37
Figura 14. Micrografías de SEM de espumas TPS (izquierda) y F20-19 (derecha) .....	38
Figura 15. Micrografías de SEM de almidón nativo: a) WS, b) PS y c) HS a magnificaciones 1000X y 2000X; y distribución de tamaños de d) WS y HS, e) PS.....	60
Figura 16. Patrones de difracción de rayos X de los almidones nativos HS, PS y WS.....	62
Figura 17. Espectros de FTIR de los almidones nativos: HS, WS y PS.....	65
Figura 18. Espectros infrarrojos de los tratamientos modificados con OSA, CA y dual en tres proporciones de OSA:CA 1:1, 1:2 y 2:1. Clasificados de acuerdo con el tipo de almidón: a) ceroso (WS), b) papa normal (PS) y c) alto en amilosa (HS) .....	68
Figura 19. Espectros de resonancia magnética de protón de los almidones modificados (izquierdo) y sus asignaciones en los desplazamientos químicos correspondientes a la estructura química de A) almidón, B) OSA y C) CA.....	69
Figura 20. Patrones de difracción de XRD de WS, PS y HS esterificados con CA, OSA y duales.....	72
Figura 21. Comparativo del porcentaje de cristalinidad y grado de sustitución DS (valores internos) de almidones esterificados: WS, PS y HS con OSA, CA y duales.....	73
Figura 22. Micrografías de SEM de las espumas TPS de WS, PS y HS (izquierda a derecha) .....	75
Figura 23. Morfología de las espumas WS-TPS, PS-TPS y HS-TPS modificadas con OSA.....	79

Figura 24. Morfología de las espumas WS, PS y HS (izquierda a derecha) con CA.....	81
Figura 25. Micrografías de SEM de espumas WS, PS y HS modificadas con OSA:CA a 1:1.....	82
Figura 26. Micrografías de SEM de espumas WS-TPS, PS-TPS y HS-TPS (izquierda a derecha) modificadas con OSA:CA en relación 1:2.....	83
Figura 27. Micrografías de SEM de espumas WS-TPS, PS-TPS y HS-TPS (izquierda a derecha) modificadas con OSA:CA en relación 2:1.....	84
Figura 28. Sensibilidad a la adsorción de agua de las espumas WS, PS y HS.....	86
Figura 29. Análisis termogravimétrico de las espumas almidón mezcladas con PVA y sus diferentes tratamientos químicos: a) espumas TPS, b) espumas WS, c) espumas PS y d) espumas HS.....	88
Figura 30. Termogramas de las derivadas de las espumas almidón mezcladas con PVA y sus diferentes tratamientos químicos: a) espumas TPS, b) espumas D1:1, c) espumas CA y d) espumas OSA.....	90

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Aplicación de biopolímeros en empaques y uso en alimentos.....	16
Tabla 2. Propiedades de mezclas de espumas de almidón con polímeros.....	34
Tabla 3. Parámetros para la formulación de los almidones.....	43
Tabla 4. Tratamientos preliminares realizados para determinar las condiciones de extrusión.....	47
Tabla 5. Tratamientos preliminares realizados para determinar las condiciones del espumado de almidón TPS con PVA utilizando un extrusor monohusillo.....	53
Tabla 6. Condiciones finales para la obtención de espumas a base de almidón modificado (OSA:CA) con PVA al 80:20.....	55
Tabla 7. Diseño de experimentos del proyecto.....	57
Tabla 8. Análisis del contenido de amilosa/amilopectina, morfología granular y porcentaje de cristalinidad de los tipos de almidón.....	59
Tabla 9. Parámetros térmicos y porcentaje de cristalinidad relativa de los nativos CS, PS y HS.....	63
Tabla 10. Asignaciones de las señales de los espectros FTIR del almidón nativo.....	64
Tabla 11. Propiedades de las espumas a base de almidón modificado mezclado con PVA.....	77
Tabla 12. Resultados del análisis termogravimétrico de las espumas a base de almidón y sus diferentes tratamientos.....	91
Tabla 13. Resultados de Dpc y compresión de las espumas a base de almidón modificado.....	93

## I. INTRODUCCIÓN

De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas (ONU), alrededor de 13 millones de toneladas de plásticos son vertidas en los océanos cada año, afectando la biodiversidad, la economía y potencialmente la salud humana, ya que solo una pequeña cantidad (20%) de los plásticos que se desechan diariamente son reciclados (Jambeck et al., 2015). Dentro de los residuos plásticos contaminantes en mayor volumen se encuentran aquellos de un solo uso como los polímeros espumados a base de poliestireno (EPS) y poliolefinas (PO) que se utilizan para una gran variedad de aplicaciones donde, la principal ventaja la constituye la reducción de peso (baja densidad) en comparación con los materiales sólidos. Sin embargo, su tiempo de uso es menor que en otras aplicaciones de empaque y embalaje, por lo que es de interés desarrollar espumas a partir de materiales biodegradables como el almidón, en lugar de los polímeros sintéticos, que son ampliamente utilizados.

En los últimos años se ha estudiado el uso del almidón para la formulación de materiales espumados biobasados, biodegradables y/o compostables, gracias a que este se degrada fácilmente mediante la acción de microorganismos (Glenn et al., 2011). Respecto a las espumas a partir de almidón, estas pueden variar en sus características intrínsecas como lo son: el índice de expansión (ER), la morfología de la celda, la densidad celular y la resistencia a la compresión, que varían dependiendo de la fuente botánica y el contenido de amilosa del almidón con que elaboren. Sin embargo, el almidón presenta desventajas que limitan su procesamiento y aplicación como son el alto carácter hidrofílico y la baja resistencia mecánica, lo que conlleva a que se deba modificar químicamente o mezclar con otro polímero, resultando en diferentes estructuras celulares con diversas funcionalidades, siendo una alternativa para la sustitución de las espumas sintéticas convencionales.

En el presente trabajo se propuso obtener espumas poliméricas a base de almidón (normal de papa, maíz ceroso y maíz alto en amilosa) variando el contenido de amilosa/amilopectina y así mismo se evaluó el efecto de la modificación química con mezclas duales de dos agentes químicos a diferentes proporciones mediante extrusión reactiva (REX) mezclados con polivinil alcohol (PVA). Se estudió el efecto del contenido de amilosa y el tipo de modificación química en las propiedades de las espumas tales como morfología de las celdas, propiedades físicas (densidad aparente e índice de expansión), propiedades térmicas, mecánicas y sensibilidad al agua.

## II. ANTECEDENTES

### 1. Problemática ambiental de los plásticos y las espumas poliméricas

Los plásticos son materiales versátiles que han permitido mejorar el desarrollo de productos, elevando así la calidad de vida de las personas. A pesar de esto, los plásticos presentan una gran problemática debido a sus largos períodos de degradación (hasta cientos de años), incluso algunos plásticos no se degradan por completo generando microplásticos, que se definen como partículas de plástico desintegrado menores a 5 milímetros de diámetro (UNESCO, 2023). Estas partículas provocan daños a los seres vivos una vez ingeridos, incluso al mismo ser humano, como alteraciones al sistema endocrinológico y neuronal. Además, el uso excesivo y prácticamente nula degradación, ha incrementado la contaminación e impacto ambiental. Los primeros reportes científicos acerca de la contaminación por plásticos surgieron a partir de los años 70's reportando que del total de basura y desechos que se originaron, el 80% fueron arrojados a mares, ríos, lagunas y océanos (Jambeck et al., 2015), con un estimado de 8 a 10 millones de toneladas métricas anuales, lo que se traduce en 50-75 trillones de piezas plásticas y microplásticos en el océano (UNESCO, 2023). De acuerdo con EPS Industry Alliance (2020), en 2020 se reportaron un estimado de 35 ton de espumas plásticas arrojadas al Océano Pacífico, lo que representa el 0.5% del total de plásticos (78.908 ton) producidos solo ese año, representando una gran amenaza en el ambiente; ya que, pueden ocasionar la muerte por asfixia de animales acuáticos, invertebrados, mamíferos, aves, reptiles, arrecifes y todo tipo de flora.

En 2018, la ONU (United Nations Environment program [ONU], 2018) resaltó la importancia de tomar acciones en torno a los materiales que se desechan puesto que al ser de origen sintético, es decir de restos fósiles como el petróleo, tienen un largo periodo de degradación, como se observó en un estudio realizado en 2016 en las costas de China, en un perímetro de 304 km de la costa, encontraron un total de 41 toneladas de desechos, los cuales el 61% de estos desechos corresponden a piezas de espumas de poliestireno expandido (EPS), que debido a su baja densidad y resistencia al impacto es ampliamente utilizado como material de empaque, aligerante, aislante térmico y acústico.

### 2. Espumas de poliestireno expandido (EPS)

Las EPS se han utilizado desde hace más de 50 años debido a la efectividad que otorgan como material de empaque (EPS Industry Alliance, 2020), bajo costo y procesabilidad, ya que pueden obtenerse mediante extrusión a partir del PS fundido mediante inyección de un gas como agente espumante. Las EPS presentan diversas aplicaciones como aislante térmico y acústico, así como

para empaques de protección por su alta resistencia al impacto y a la deformación. Por su baja densidad, se utiliza como material en chalecos salvavidas y por su propiedad amortiguadora se usa en la fabricación de cascos de ciclismo y en la fabricación de vasos o recipientes de bebidas calientes por su capacidad de aislante térmico. Otro uso es como relleno ligero en construcción de carreteras, ya que presenta una densidad entre 0.0012 a 0.0048 g/cm<sup>3</sup> (Pérez et al., 2016).

Aunque el poliestireno en espumas plásticas presenta valores bajos de densidad, su producción es de alto volumen, y debido a esto último, así como la dificultad para recolectar y reciclar, ha surgido el desarrollo de diversas tecnologías para la producción de espumas basadas en polímeros biodegradables como sustitutos del poliestireno, lo cual representa una alternativa importante para reducir el impacto sobre el medio ambiente (Glenn et al., 2011). Aunque el impacto ambiental de las EPS se debe principalmente a que este material es reusable, pero no se recicla y es desechado, y de esta forma llega a los mares y océanos por lo que afecta los diversos ecosistemas.

### **3. Fundamento de las espumas poliméricas**

Las espumas poliméricas se componen de un 95-98% de una fase gaseosa dispersa dentro de una fase continua (polímero). Las diferencias entre la naturaleza del gas y del polímero es lo que genera una gran variedad de aplicaciones de las espumas debido a su estructura celular, por ejemplo, disipador de energía, como aislante térmico, acústico y material de empaquetamiento. Sin embargo, no todos los polímeros se pueden espumar, por lo que es importante considerar la compatibilidad con el gas, el proceso de espumado, la interacción entre gas-polímero y la estabilidad de la estructura de las celdas para mantener el gas en el interior y de ese modo obtener las distintas propiedades de la espuma que permite poder dar una aplicación.

#### **3.1 Formulación de espumas**

Los polímeros sintéticos más comunes para la obtención de espumas son el polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), policarbonato (PC) y ácido poliláctico (PLA) (Altan, 2018). Este tipo de polímeros se conocen como termoplásticos que debido principalmente a su viscosidad y resistencia de fundido (melt strength) afectan especialmente la morfología de la celda, la densidad y la expansión de las espumas, debido a esto las propiedades térmicas, viscosidad, grado de cristalinidad y resistencia de fundido del polímero son características importantes que se deben considerar; ya que, afectan las propiedades de las espumas principalmente la morfología de celda.

Además del polímero y sus propiedades, se requiere el uso de un agente espumante y nucleante en el proceso de espumas poliméricas, los cuales actúan en la generación del gas que promueve la expansión y la formación de las celdas, respectivamente. Los agentes espumantes pueden ser físicos o químicos. El primero consistente en la integración del gas en el proceso,  $N_2$ ,  $CO_2$ , vapor de agua, pentano, hexano, entre otros (Jin et al., 2019). Los agentes espumantes físicos no generan un cambio químico al material, sino que solo generan un cambio de estado a forma gaseosa, promoviendo la formación de burbujas atrapadas en la matriz polimérica (Zimmermann et al., 2017); mientras que los agentes espumantes químicos son materiales que se pueden agregar antes o durante la plastificación del polímero y que mediante reacciones químicas o por efecto de la temperatura se descomponen liberando gas, provocando la expansión del polímero siendo la temperatura de fundido y/o la presión parámetros críticos para la descomposición y liberación del gas. El más común de estos agentes espumantes químicos es la azodicarbonamida (ADC) (Altan, 2018) que libera grandes cantidades de  $N_2$  y  $CO_2$  (220- 230 mL/g), pero así mismo libera subproductos tóxicos siendo importante utilizar alternativas que no tengan impacto negativo en el medio ambiente.

Además de los agentes espumantes, otro factor importante es la adición de fases de nanoestructuras heterogéneas a la matriz, debido a que actúan como sitios de nucleación durante el espumado controlando la formación de la morfología de las celdas (Liu et al., 2019). Por ejemplo, la adición de nanopartículas de sílica en una matriz de policarbonato otorga una mejor distribución homogénea en el tamaño de las celdas y mayor densidad celular debido a una nucleación heterogénea (Zhai et al., 2006)

### **3.2 Etapas del proceso de espumado**

El proceso de espumado incluye la saturación del polímero o su impregnación con el agente espumado otorgando una mezcla saturada de polímero-gas dado por la repentina caída de temperatura o presión, lo que forma la espuma en tres etapas: formación, crecimiento y estabilización de las celdas (Nalawade et al., 2006).

En la primera etapa se adiciona el agente espumante (físico o químico) al polímero generando gas formando una disolución de polímero/gas que al sobresaturarse, el gas escapa de la disolución dando paso a la nucleación de las celdas (Jin et al., 2019). Posteriormente a la formación de las celdas sucede la etapa de crecimiento, es cuando la presión del gas es inversamente proporcional al radio de las celdas, siendo que menor sea la celda, mayor es la presión en su interior (Kuska et al., 2019). Cuando dos celdas de diferentes tamaños se aproximan entre ellas, por la diferencia de presión, el gas se moverá de las celdas de mayor a

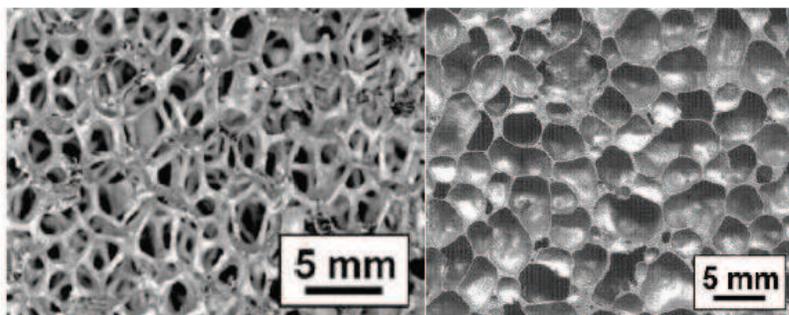
menor presión, manteniéndose ambas celdas dando como resultado que, durante la nucleación, aumenta el número y diámetro de celdas generando el crecimiento de estas (Jin et al., 2019; Wang et al., 2017). Debido a la formación y crecimiento de un gran número de celdas, aumenta el área de la superficie y volumen de la espuma, provocando que las paredes de las celdas se adelgacen por lo que la espuma es inestable, estabilizándose durante el enfriamiento o adicionando un surfactante (Barmouz & Behraves, 2019).

### **3.3 Propiedades de las espumas**

Se conoce que las propiedades de las espumas son otorgadas por la matriz polimérica, la morfología de las celdas, la densidad relativa y el índice de expansión. A continuación, se presenta lo reportado por algunos autores con relación a estas tres características en espumas a partir de almidón:

#### **3.3.1 Morfología de la celda**

Ambas fases, forman un conjunto de celdas o poros en red que pueden ser celdas abiertas o cerradas (Tomin & Kmetty, 2021), es decir, que pueden interconectarse o mantenerse aisladas unas de otras, respectivamente, como se muestra en la Figura 1a, la estructura de celda abierta se debe a que, en su mayoría, las celdas no cuentan con paredes, de ahí su clasificación como celdas abiertas, donde los vértices o nodos entre una celda y otra, se conectan como ligamentos o vigas de material sólido, originando espumas de muy baja densidad mientras que, si las celdas cuentan con paredes, además de la estructura en forma de ligamento o viga, la unión entre las paredes de las celdas originan lo que se conoce como estructura de celda cerrada como se muestra en la Figura 1b (Antunes & Velasco, 2014). Las espumas con estructura de celdas cerradas generalmente presentan baja permeabilidad, dando como resultado un mejor aislamiento de sonido; contrario a los materiales con celdas abiertas que requieren menor cantidad de polímero disminuyendo el costo del producto y debido a que el aire fluye libremente a través de las paredes de las celdas, se obtienen espumas suaves, esponjosas y con mayor capacidad de absorción de agua (Tomin & Kmetty, 2021).



**Figura 1.** Estructura de espumas: a) celda abierta (izquierda) y b) celda cerrada (derecha) (tomada de Sathurusinghen, 2012).

### 3.3.2 Densidad aparente, densidad celular y tamaño de celdas

Como se mencionó previamente, las espumas constan de 98% gas disperso en sólido, por lo que es un material de baja densidad, que se define como la relación de la masa entre el volumen que ocupa. Existen distintas clasificaciones de espumas poliméricas debido a su densidad y estructura celular. De acuerdo con la densidad (Banger et al., 2023) las espumas poliméricas tienen un valor entre 0.1 a 0.4 g/m<sup>3</sup>. Si el valor es menor a 0.1 g/m<sup>3</sup> se denominan polímeros altamente espumados, mientras que si su densidad es mayor a 0.4 g/m<sup>3</sup> se denominan polímeros bajamente espumados.

Por otra parte, para determinar la estructura celular de la espuma, se evalúan la densidad y tamaño de las celdas que son inversamente proporcionales. La densidad de las celdas se define como el número de celdas que hay en un volumen de 1 cm<sup>3</sup> de polímero sin espumar, y se divide en cuatro tipos de espumas (Yeh et al., 2020): la primera se conoce como espuma convencional con tamaños y densidad de celdas mayor a 100 μm y menor a 10<sup>6</sup> celdas/cm<sup>3</sup>, respectivamente. La segunda es la espuma de celdas finas con un tamaño de celda entre 10 a 100 μm y una densidad celular de 10<sup>6</sup> y 10<sup>9</sup> celdas/cm<sup>3</sup>. Mientras que las espumas microcelulares y nanocelulares tienen tamaños de celda de 1-10 μm y menores a 1 μm, respectivamente; y densidad celular de 10<sup>9</sup>-10<sup>12</sup> celdas/cm<sup>3</sup> y mayor a 10<sup>12</sup> celdas/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Por lo que, espumas poliméricas con menor tamaño promedio y mayor densidad de celdas presentan mayor índice expansión (Li et al., 2018).

## 4. Aplicaciones de las espumas poliméricas

Por sus propiedades las espumas poliméricas tienen una amplia variedad de aplicaciones a nivel industrial. Las espumas de poliuretano se han aplicado en muebles, zapatos y equipos deportivos;

mientras que espumas de polipropileno en industria aeroespacial como material de amortiguación y aislante térmico; y las espumas de poliestireno expandido como material de empaque y en la industria de construcción de edificios (Gerges et al., 2018; Hou & Luo, 2020; Mao et al., 2021). De igual manera, en años recientes debido a la pandemia de COVID-19, las espumas poliméricas tuvieron gran importancia en el uso como material de protección como mascarillas, visores, cubrebocas, así como equipo médico como los respiradores, que todos estos materiales contenían secciones de espumas (Banger et al., 2023)

Considerando la variedad de aplicaciones y la facilidad de uso de las espumas, sobre todo en la industria del empaque, como antes se mencionó, esto ha llevado a una alta acumulación de residuos generando problemas ambientales en diferentes ecosistemas, por lo que es necesario buscar nuevas alternativas que ayuden a mitigar o reducir este problema. En las últimas décadas han surgido polímeros de origen natural o biodegradables que a diferencia de los sintéticos se degradan por acción de los microorganismos, reduciendo el tiempo de acumulación, además de que en su mayoría provienen de fuentes renovables.

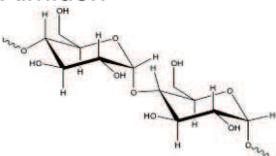
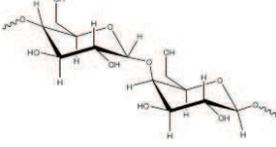
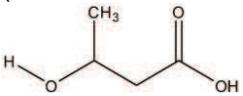
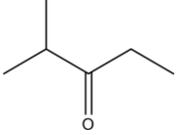
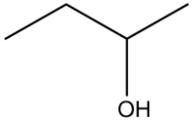
## 5. Polímeros sustentables

Ante la problemática que existe por la contaminación de plásticos, la alternativa de uso son los polímeros derivados de materiales biológicos renovables (también conocidos como biobasados) y los materiales biodegradables que pueden ser también de fuentes fósiles (Lambert & Wagner, 2017). Estos polímeros se utilizan comúnmente en empaques, aplicaciones de un solo uso (cubiertos, vasos, platos), aplicaciones farmacéuticas y biomédicas y películas de agricultura. Algunos polímeros biodegradables como el ácido poliláctico (PLA), la policaprolactona (PCL) y otros polímeros sintéticos son utilizados por sus propiedades funcionales, sin embargo, biopolímeros como el almidón, fibras de plantas o celulosa, y otros polímeros naturales como las proteínas tienen un alto interés industrial por su disponibilidad y abundancia en la naturaleza (Cui et al., 2019).

En la Tabla 1, se muestra el uso de diversos polímeros biodegradables aplicados como empaques en la industria de alimentos para sustituir a polímeros sintéticos. Por ejemplo, el alcohol polivinílico (PVOH o PVA), que se obtiene como producto de la polimerización de acetato de vinilo, actualmente se usa como alternativa al Nylon, dado a que es biodegradable se puede utilizar como adhesivo, en películas hidrosolubles de alimentos y en textiles (Baranwal et al., 2022). Otros polímeros naturales o biopolímeros que se han utilizado son la celulosa y el almidón, ambos polisacáridos. La celulosa es un polisacárido que se obtiene de las plantas, su función principal

es dar forma a las paredes de las células vegetales y dado a que es biodegradable se ha buscado usar como alternativa al PS y PP; mientras que el almidón se encuentra en los amiloplastos de las células vegetales y su función principal es como reserva energética, este se ha buscado como alternativo por ejemplo al PS y se ha aplicado para la obtención de vajillas, cubiertos y películas, entre otros (Van Crevel, 2016). El auge en el uso de los materiales bio-basados se debe a que provienen de fuentes renovables de carbono, como se mencionó el almidón y la celulosa que son materiales abundantes y biodegradables que pueden tener mayor aplicación (Lambert & Wagner, 2017).

**Tabla 1.** Aplicación de biopolímeros en empaques y uso en alimentos.

Polímero	Sustituir	Fuente origen	Degradación	Aplicación
Almidón 	PS	Plantas	Biodegradable Composta	Vajillas, Cubiertos, etc
Celulosa 	LDPE, HDPE, PS, PP	Fibras vegetales, Madera	Biodegradable Composta	Limitada aplicación por costos altos
PHA (Polihidroxialcanoato) 	PP, PE	Caña azúcar, Soya, Girasol	Biodegradable , Composta, Marítima	Contenedor
PLA (ácido poliláctico) 	LDPE, HDPE, PS, PET	Fermentación de glucosa con ácido láctico	No biodegradable. Composta industrial	Contenedor , Bolsas, Películas
PVOH (polivinil alcohol) 	Nylon	Polimerización de acetato de vinilo	Biodegradable	Adhesivos, Película hidrosoluble en alimentos, Textiles

Fuente: Baranwal et al. (2022); Van Crevel (2016).

## 6. Almidón

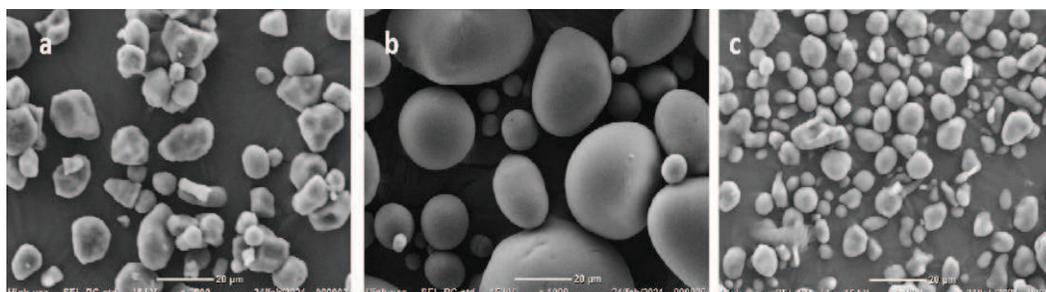
El almidón es el polisacárido más abundante que se puede obtener de diferentes fuentes botánicas como maíz, papa, trigo, arroz, amaranto, yuca, entre otros. Es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza, después de la celulosa, utilizado como fuente de almacenamiento de energía en las plantas, el cual es sintetizado en forma de gránulos. Las fuentes botánicas con mayor porcentaje de almidón son de maíz (entre 40 a 90%), raíces (entre 30 a 70%), tubérculos (entre 65 a 85%), leguminosas (entre 25 a 50%) y algunas frutas sin madurar como los plátanos y mangos verdes que contienen aproximadamente 70% de almidón en peso seco (Alcázar-Alay et al., 2015). En 2020, la producción global de almidón fue entre 88.1 y 97.7 millones de toneladas donde el 75% de esta producción provino del maíz, yuca (14%), trigo (7%) y papa (4%), donde su uso fue tanto en la industria de alimentos como para otras aplicaciones (Vilpoux & Junior, 2023).

El mercado global de almidón, para alimentos fue de \$18.9 mil millones de dólares en 2018, y se proyecta alcanzar \$29.1 mil millones de dólares para 2026 (Research and Markets, 2020). Además, en Research and markets se mencionó que el maíz fue el que mayor contribución aportó en el mercado global del almidón para alimentos, aportando \$13.2 miles de millones de dólares en 2018, estimando alcanzar los \$19.6 miles de millones de dólares para 2026. El almidón de maíz se utiliza principalmente en alimentos horneados como galletas y pasteles, así como en helados y cremas de relleno, debido a que mantiene el contenido de agua previniendo el crecimiento de cristales de azúcar (Ali et al., 2016). Por otro lado, en el reporte titulado *Potato Starch Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2019-2024* (Research and Markets, 2019), indicaron que el mercado global con respecto al almidón de papa fue de 3.7 millones de toneladas en 2018, y se espera un crecimiento de producción en 4.4 millones de toneladas para 2024.

Al ser el almidón uno de los biopolímeros más importantes, cuenta con una amplia variedad de aplicaciones tanto dentro y fuera de la industria de alimentos (Mohamad Yazid et al., 2018), por ejemplo en la industria textil se utiliza para otorgar firmeza a las telas; en la industria farmacéutica se utiliza en la producción de antibióticos como acarreador de medicamentos; mientras que en la industria química y de papel, el almidón es usado como adhesivo. También en la industria de plásticos ha tenido un gran incremento en su uso como material para reemplazar los polímeros sintéticos, debido a su biodegradabilidad (Kahvand & Fasihi, 2020), por eso y sus propiedades similares al poliestireno expandido (EPS) es un buen material para la obtención de espumas para contenedores de alimentos.

### 6.1 Morfología granular del almidón

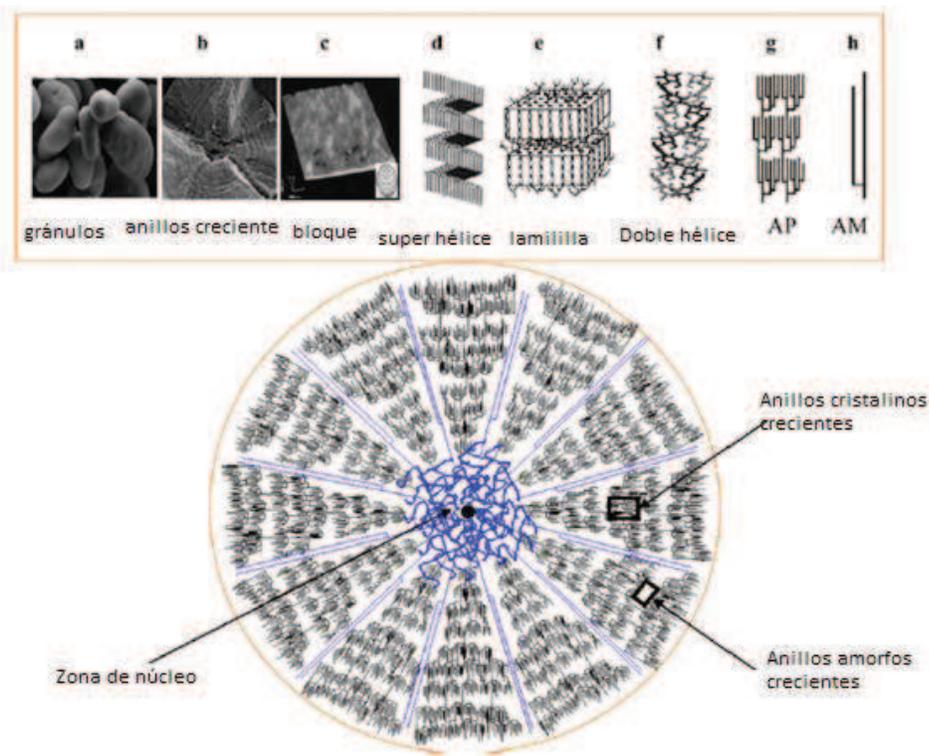
Los almidones son producidos en forma de gránulos en los amiloplastos de las células vegetales. Estos gránulos de almidón dependiendo de la fuente botánica (Figura 2), pueden tener diversas formas: esféricas, oval, poligonal, lenticular, elongadas, tipo riñón, entre otros (Fuentes et al., 2019), que exhiben una cruz de malta bajo luz polarizada, es decir, que en los gránulos de almidón, el arreglo radial de la amilopectina, y sus cadenas forman ángulos de 90° en dirección al hilum, es decir, el núcleo o centro del gránulo (Alcázar-Alay et al., 2015), esto se conoce como birrefringencia.



**Figura 2.** Micrografías de SEM de gránulos de almidones nativos de diferentes fuentes botánicas: a) ceroso de maíz, b) papa y c) alto en amilosa de maíz.

### 6.2 Organización granular

Con respecto a la morfología o microestructura del almidón, existen cinco niveles que conforman la estructura del gránulo de almidón (Wang et al., 2015). El primer nivel se considera al gránulo intacto (Figura 3a) con un tamaño, que depende de la fuente botánica. Seguido de la estructura granular se tiene, como segundo nivel, a los anillos crecientes (Figura 3b) de amilopectina y amilosa (Figuras 3g y 5h, respectivamente), que son los dos polímeros que lo conforman. Donde los anillos de amilopectina más cercanos al núcleo son más gruesos y disminuyen su grosor conforme se alejan de este. Mientras que los anillos crecientes de amilosa son más delgados con un grosor uniforme. Posteriormente, existe la estructura en bloque (Figura 3), donde los más pequeños son anillos amorfos y los más grandes son anillos semicristalinos; dichos bloques están conformados por una súper hélice que a su vez tiene un arreglo dado por las lamelas cristalinas y amorfas, siendo así la unidad más pequeña la molécula de glucosa.



**Figura 3.** Estructura jerárquica y conformación del gránulo de almidón (adaptada de Wang et al., 2015).

La amilopectina es la responsable directa de la organización del gránulo de almidón, en láminas cristalinas y amorfas, en donde la amilosa se encuentra de manera libre al interior del gránulo (Bertoft et al., 2016), conformando un núcleo amorfo rodeado por anillos semicristalinos que a su vez, están alternados con los anillos amorfos crecientes (Wang et al., 2015). En la Figura 3, se observa que el núcleo está formado, principalmente, por cadenas de amilosa y de amilopectina, donde el tamaño del núcleo se relaciona principalmente con el contenido de amilosa.

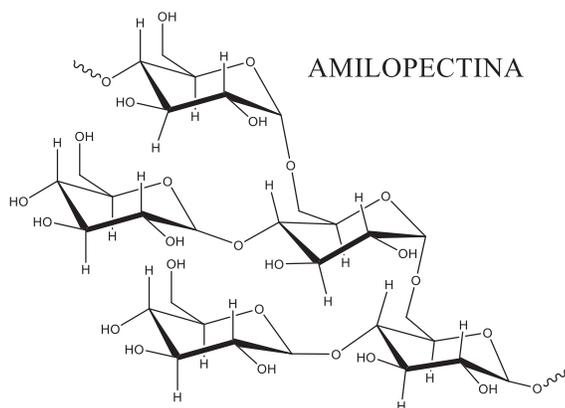
### 6.3 Composición química

El almidón se encuentra en forma de gránulos, compuesto por dos polímeros: la amilosa y la amilopectina. Estos le otorgan sus características y propiedades funcionales, que varían dependiendo la fuente botánica. De acuerdo con el contenido de amilosa se clasifica como ceroso con menos del 10% de amilosa, almidón normal con un contenido de amilosa en un intervalo de 18 a 20%, y el alto en amilosa con contenidos desde 45 a 85% de amilosa (Kou et al., 2022). El almidón posee componentes menores como son proteínas, lípidos, fosfolípidos y cenizas, los

cuales se presentan en mayor o menor proporción dependiendo de la fuente botánica y del proceso de extracción y purificación del almidón.

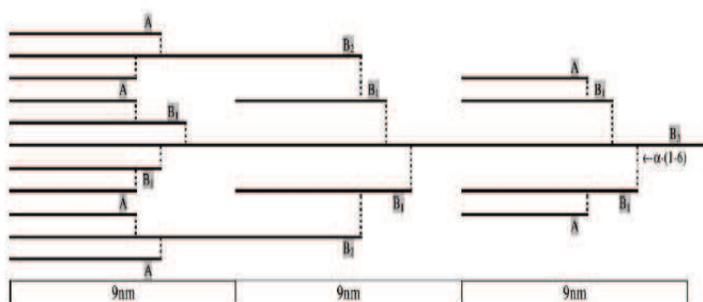
### 6.3.1 Amilopectina

La amilopectina (Figura 4) es un polímero con cadenas cortas y altamente ramificado de alto peso molecular que forma racimos en doble hélice que se unen entre sí. Las cadenas individuales se clasifican de acuerdo con la longitud de sus cadenas y su posición dentro de los gránulos del almidón.



**Figura 4.** Estructura química de la amilopectina.

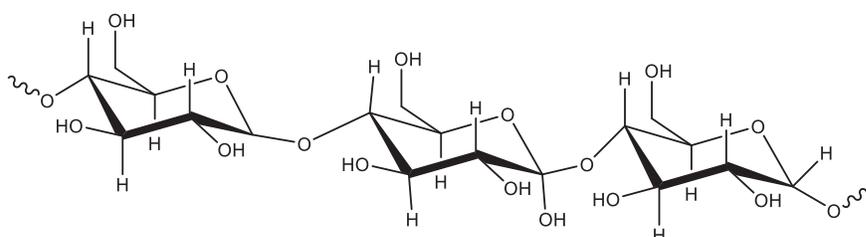
Como se muestra en la Figura 5, las cadenas A y B<sub>1</sub> son las más externas y forman las dobles hélices y los cristales dentro de los gránulos del almidón. Las cadenas A se unen mediante enlaces  $\alpha$ -(1,6) a las cadenas B<sub>1</sub>, las que a su vez se unen a otras cadenas B<sub>2</sub> o a la columna, o cadena principal de la amilopectina, es decir, la cadena B<sub>3</sub> (Cruz-Tirado et al., 2019).



**Figura 5.** Esquema representativo de una sección de amilopectina indicando el patrón de unión de ramificación de las cadenas  $\alpha$ -(1,4) (A, B<sub>1</sub>-B<sub>3</sub>) mediante enlaces  $\beta$ -(1,6).

### 6.3.2 Amilosa

La amilosa (Figura 6) es un polímero lineal constituido por unidades de glucosa (entre 200-700 moléculas de glucosas en cada cadena) enlazados mediante enlaces  $\alpha$ -1,4-D-glucopironosa, pero con pequeñas ramificaciones en enlaces ( $\alpha$ -1,6) y un peso molecular entre  $1 \times 10^5$ - $1 \times 10^6$  g/mol y un grado de polimerización en número (DPn) de 324-4920, siendo la amilosa quien otorga las regiones amorfas del almidón. En solución acuosa, las cadenas de amilosa tienden a formar una sola estructura helicoidal con complejos de inclusión como fosfolípidos, monoglicéridos y ácidos grasos (Barison et al., 2022).



**Figura 6.** Estructura química de la amilosa.

Una sola cadena de amilosa tiene la habilidad de formar complejos con una variedad de agentes como los monoacil-lípidos y emulsificantes (como alcoholes o compuestos del sabor) que se utilizan para inducir a la formación de una hélice individual de amilosa, mostrando un patrón de difracción tipo-V (Rodríguez- García et al., 2021). Mayormente en el gránulo de almidón nativo son las cadenas de amilosa de una sola hélice que forman un complejo con lípido y ácidos grasos otorgando el estado amorfo. Las moléculas de amilosa, en ausencia de agentes para formar complejos, gradualmente se asocian a una velocidad que depende del tamaño de la molécula formando una estructura de doble hélice.

### 6.3.3 Efecto del contenido de amilosa y amilopectina

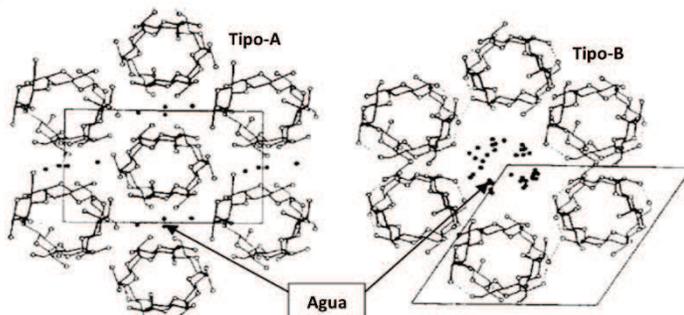
Como se mencionó previamente, el almidón se puede clasificar de acuerdo con el contenido de amilosa como ceroso, normal, y alto o rico en amilosa (Vamadevan & Bertoft, 2015). Los almidones cerosos requieren alta cantidad de energía para gelatinizar (cambio del estado cristalino al amorfo) debido a su alta cristalinidad, mientras que almidones con un contenido mayor de 30% de amilosa pueden contener algún otro componente que puede ser o no un

polisacárido, como es el caso de los almidones de los cereales que contienen moléculas de lípidos en su estructura en forma de fosfolípidos y ácidos grasos libres, los cuales están asociados con una fracción de amilosa y pueden reducir significativamente la capacidad de hinchamiento del gránulo de almidón, originando pastas y/o geles con baja viscosidad (Alcázar-Alay et al., 2015).

La proporción de amilosa y amilopectina afecta las propiedades fisicoquímicas y funcionales del almidón, como son la solubilidad, absorción de agua, viscosidad, formación de geles, entre otras. Propiedades que influyen directamente en los procesos de transformación del almidón y en sus aplicaciones como, por ejemplo, el cambio de sus propiedades reológicas durante la extrusión tales como el esfuerzo del fundido (*melt strength*) y viscosidad del fundido (*melt viscosity*). En el caso de las espumas a base de almidón, se ha reportado que al aumentar el contenido de amilosa disminuye su expansión, por lo tanto, la espuma tiene una mayor densidad y una estructura más compacta y celdas más pequeñas (Cruz-Tirado et al., 2019). Este efecto se debe a que la amilosa al ser una larga molécula lineal, forma geles rígidos que limita la expansión, favoreciendo la cristalización obteniendo una espuma densa (da Figueiró et al., 2022). Contrario a la amilopectina, que al ser una molécula altamente ramificada disminuye la viscosidad del fundido promoviendo la obtención de espumas menos densas, pero más frágiles (Dircio et al., 2023), por lo que es importante considerar el tipo de almidón para poder procesarlo, independientemente de la técnica, para su posible aplicación.

#### **6.4 Cristalinidad del almidón**

La amilopectina es la que otorga la cristalinidad al gránulo de almidón. Un almidón nativo puede presentar uno de tres tipos diferentes de patrón de difracción de rayos-X denominados como tipos A, B, y C; y distintos grados de cristalinidad (Wang et al., 2015). En los cereales se presenta un patrón del tipo A, mientras que los tubérculos presentan del tipo B, y raíces y semillas del tipo C, el cual es una mezcla entre el tipo A y B (Liu et al., 2016). Cabe mencionar que durante la retrogradación o reorganización de la estructura del almidón se presenta un patrón de difracción tipo B, independientemente de que durante su estado nativo tuviese tipo A o B (Hoover et al., 2010; Wang et al., 2015). En la Figura 7 se muestra la diferencia de las estructuras polimórficas que puede tener el almidón conforme a su cristalinidad. La estructura cristalina tipo-A es más compacta por lo que presenta menor contenido de agua, mientras que la estructura cristalina tipo-B es más abierta por lo que logra absorber mayor cantidad de agua, lo que lleva al desorden granular.



**Figura 7.** Estructuras polimórficas de los patrones de difracción del almidón: tipo-A (lado izquierdo) y tipo-B (lado derecho). Tomada de Tester et al. (2004).

## 6.5 Modificación del almidón

En su estado nativo, el almidón presenta aplicaciones limitadas debido a la baja resistencia al esfuerzo de corte, alta retrogradación (reordenamiento cristalino) y sinéresis, pobre procesabilidad, bajas propiedades mecánicas, alta afinidad por el agua y solubilidad con disolventes orgánicos (Neelam et al., 2012). Por lo anterior es importante modificarlo con el fin de cumplir los parámetros y condiciones para obtener un producto deseado. Las técnicas de modificación del almidón se han clasificado en tres categorías: físicas, químicas y enzimáticas (Neelam et al., 2012). Para fines de este proyecto, se realizó la modificación química y física, de esta última, específicamente, la extrusión.

### 6.5.1 Modificación física

El proceso de extrusión es ampliamente utilizado a nivel industrial, especialmente en la obtención de espumas poliméricas, dado a la eficiencia en la transferencia de energía en los cambios de fase que se requiere para termo-plastificar los polímeros, facilitando la formación de la fase gaseosa y subsecuentemente la expansión de la masa fundida cuando disminuye la presión (Banger et al., 2023). La extrusión es un proceso con altas temperaturas y tiempos cortos de residencia que combina la energía termo-mecánica dada por los esfuerzos de corte de los tornillos y por la temperatura. La extrusión del almidón en la industria de alimentos se usa para obtener pastas y almidón expandido que se utiliza como estabilizante, por ejemplo, en embutidos cárnicos. Hoy en día, existe interés en utilizar el almidón como agente biodegradable para materiales plásticos, lo que ha llevado el uso de mezclas de almidón-polímero procesadas por extrusión para obtener materiales de empaque (Soykeabkaew et al., 2015a). Para esto es necesario termoplastificar el almidón en presencia de calor, agua y otros plastificantes (como sorbitol o glicerol) por extrusión dando lugar al almidón termoplástico (TPS) (Ghanbari et al., 2018;

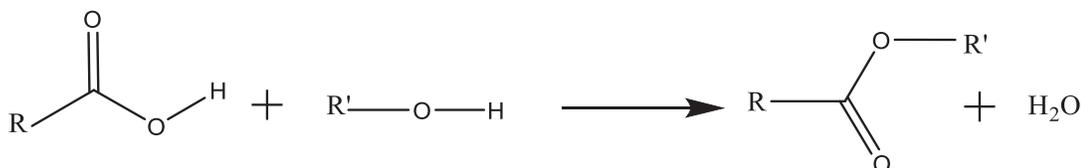
Kahvand & Fasihi, 2020). Este TPS es biodegradable, renovable, maleable y se puede transformar en diversos productos mediante diferentes procesos como moldeo por inyección, extrusión-soplado, moldeo por compresión y extrusión de película tubular y plana.

## 6.5.2 Modificación química del almidón

La modificación química del almidón, por su parte, involucra usualmente altas concentraciones de ácidos o bases lo que destruye los enlaces de hidrógeno e interacciones intermoleculares de las áreas cristalinas (Flores-Hernández et al., 2018) generando la exposición de los grupos hidroxilo en la amilosa y la amilopectina, convirtiéndose en los sitios activos donde se puede llevar a cabo la sustitución química del almidón, que consiste en la introducción de grupos funcionales como grupos carboxilo, acetilo e hidroxipropilo, entre otros (Chen et al., 2015). Dicha modificación provoca cambios significativos en las propiedades reológicas, térmicas, de solubilidad, permeabilidad, ya que afecta la gelatinización, gelación y retrogradación del almidón. Existen diversas modificaciones químicas para el almidón, tales como entrecruzamiento, esterificación, injerto, esterificación, oxidación, acidificación y modificaciones duales (Chen et al., 2015). Para el presente trabajo, el enfoque será sobre la modificación química del almidón por entrecruzamiento y esterificación, las cuales se explican a continuación.

### 6.5.2.1 Esterificación

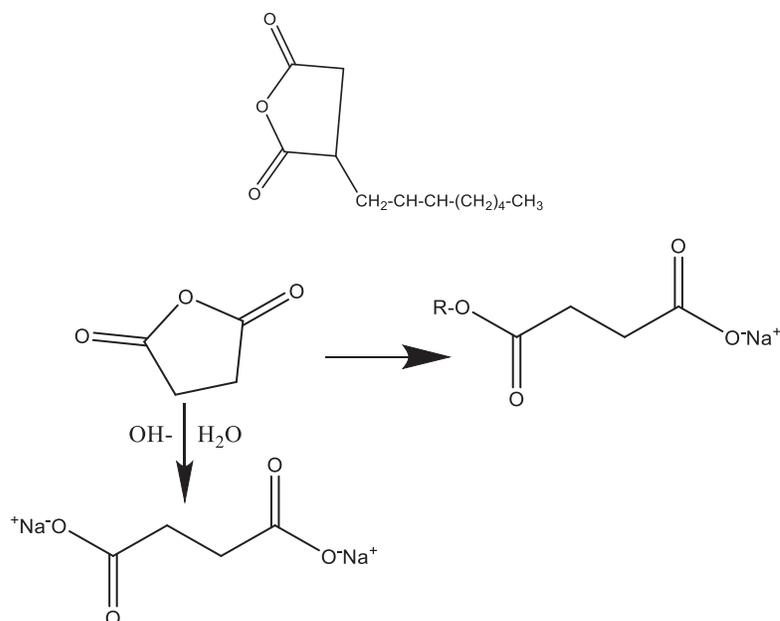
La esterificación del almidón se puede dar por derivados de ácidos carboxílicos o ácidos, ya que el almidón se compone de una gran cantidad de grupos hidroxilo en la cadena principal. En la Figura 8 se presenta el mecanismo global de la reacción de esterificación de grupos hidroxilo a grupos carboxilos (Chen et al., 2015).



**Figura 8.** Mecanismo global de una reacción de esterificación.

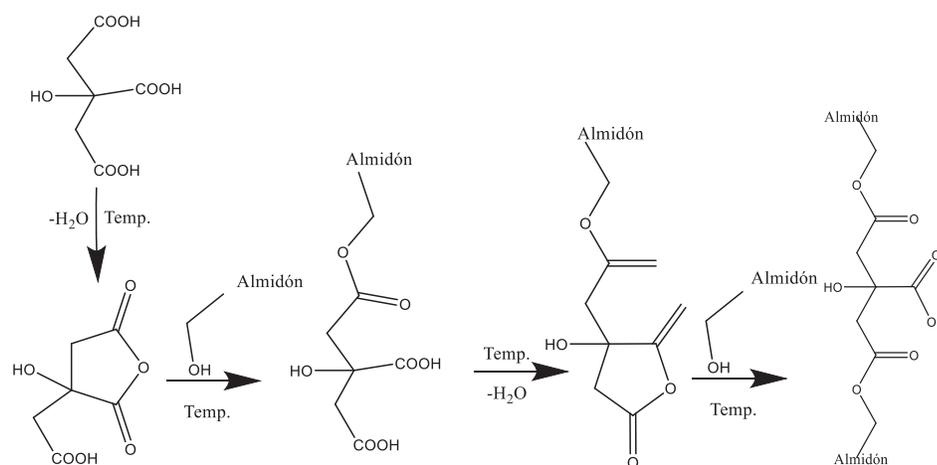
La esterificación del almidón por anhídridos, como el ácido n-octenil succínico (OSA) puede ser catalizada por un ácido o una base. De acuerdo a Moad (2011), en la Figura 9 se observa la reacción de esterificación del anhídrido succínico con un catalizador base, la cual se lleva a cabo mediante apertura de anillo, generando la formación de un enlace éster carbonilo y éster

carboxilato (Gao et al., 2021). Una ventaja de realizar la esterificación por extrusión reactiva (REX) es que, al utilizar anhídridos cíclicos como agentes químicos, no se forman subproductos en la reacción, debido a que existe una reacción por apertura del anillo, lo que repercute en la disminución de absorción de agua en películas de almidón con OSA otorgando un carácter hidrofóbico al material (Chen et al., 2015). La adición de la cadena alquímica modifica sus propiedades mecánicas, por lo que se vuelve una alternativa para obtener espumas poliméricas.



**Figura 9.** Estructura química del ácido n-octenil succínico (OSA) y apertura de anillos en reacción de esterificación de anhídrido succínico.

El almidón también puede ser modificado con ácido cítrico (CA), el cual se utiliza como agente esterificante y entrecruzante. Es un aditivo no tóxico (avalado por la FDA) cuyo uso en la industria de empaques ayuda a reducir la sensibilidad al agua y mejora las propiedades de barrera y mecánicas, atribuido principalmente porque se generan reacciones de entrecruzamiento (Olsson et al., 2013). Se ha reportado que la modificación química del almidón con CA por extrusión se da principalmente en tres pasos (Figura 10). Primeramente, ocurre una hidrólisis ácida promoviendo la ruptura de las cadenas largas del almidón (Ye et al., 2019), y debido a las altas temperaturas en el extrusor, el CA se deshidrata formando un grupo anhídrido que reacciona con los grupos hidroxilos del almidón (Olsson et al., 2013; Ye et al., 2019) que mediante esterificación de Fischer se forman enlaces intermoleculares di-éster, que dependiendo si se aumenta o se reduce el pH se promueve mayor esterificación (Olivato et al., 2012).



**Figura 10.** Reacción de entrecruzamiento entre el almidón y ácido cítrico.

Un efecto importante en la esterificación del almidón con ácido cítrico se da en la cristalinidad y la solubilidad que se ven afectadas. En el trabajo de Ye et al. (2019) modificaron por esterificación almidón de arroz con ácido cítrico mediante extrusión reactiva para obtener almidón resistente. Estos autores reportaron una disminución en el grado de cristalinidad, así como en el poder de hinchamiento y solubilidad. Al aumentar la concentración de ácido cítrico de 10 a 40%, el grado de sustitución DS incrementó de 0.037 a 0.138, respectivamente, y también la eficiencia de la reacción tuvo un ligero incremento de 35.1% a 43.2%. Este cambio se ve reflejado al medir el peso molecular promedio (Mw) del almidón modificado, el cual disminuye de  $4.8 \times 10^7$  Da (DS= 0) hasta  $5.0 \times 10^4$  (DS= 0.065) debido a la hidrólisis de los enlaces glucosídicos a alta concentración de ácido cítrico, lo que aumenta el grado de entrecruzamiento entre los grupos hidroxilos del almidón con el grupo anhídrido del ácido cítrico. Así mismo, reportaron una disminución en el grado de cristalinidad debido a la disminución en la absorción y solubilidad en agua, ya que el CA actúa como plastificante dado que al reaccionar con almidón se forman citratos de mono-éster disminuyendo la T<sub>g</sub> del almidón termoplastificado (Menzel et al., 2013), lo que a su vez aumenta las propiedades mecánicas como la tensión de elongación y a la ruptura.

La adición de agentes entrecruzantes favorece la creación de una estructura en red, otorgando estabilidad al material e incrementando la hidrofobicidad del almidón (Soykeabkaew et al., 2015), mientras que la esterificación otorga maleabilidad y evita la absorción de agua. Sin embargo, un exceso de agente entrecruzante aumenta el peso molecular del almidón, limitando la expansión de la espuma disminuyendo su flexibilidad y tornándose rígida (Nabar & Narayan, 2006). Una alternativa es realizar modificaciones duales, que es la combinación de dos o más modificaciones

químicas, físicas o enzimáticas. De esa forma, el almidón logra obtener las propiedades y características requeridas.

### **6.6 Extrusión reactiva (REX)**

La extrusión reactiva (REX) es una técnica que modifica químicamente el almidón mediante un proceso continuo con mayor calidad en el producto, puesto que hay un mezclado homogéneo, mayor transferencia de calor, menores tiempos de residencia (2-5 min) por lo que disminuyen los costos de producción y el uso de solventes. Las variables que tienen mayor influencia sobre las características del almidón y que se deben de considerar durante la extrusión, son la velocidad del tornillo, la temperatura y velocidad de alimentación; ya que, afectan el tiempo de residencia dentro del extrusor, mientras que el contenido de agua afecta principalmente el grado de fusión de los gránulos (gelatinización) y plastificación del almidón (Yulianto et al., 2020).

Básicamente, REX combina la energía termo-mecánica necesaria para romper los gránulos de almidón con reacciones químicas en un proceso continuo sin utilizar solventes (Olivato et al., 2014). En cuanto a la modificación química del almidón usando REX, es mucho más efectiva puesto que, los grupos hidroxilos son altamente nucleófilos, lo que incrementa la reacción de selectividad. Sin embargo, durante REX es necesario considerar parámetros como el orden de adición y el tipo de agente químico, ya que influyen directamente sobre la modificación.

Rudnik & Zukowska (2004) estudiaron la obtención de almidón succinatado mediante extrusión reactiva, reportaron que el grado de sustitución (DS) fue mayor a 0.6 y la eficiencia de la reacción fue mayor a 80% para tres almidones estudiados (papa, maíz, trigo), aunque los valores más altos fueron para el almidón de papa. Estos resultados se relacionaron con lo encontrado por Cai et al. (2019) que investigaron el efecto de REX en una sola etapa sobre la digestibilidad in-vitro de un almidón de arroz químicamente modificado, mediante esterificación con anhídrido octenil succinico (OSA), hidroxipropilación (óxido de propileno), acetilación (anhídrido acético), entrecruzamiento (utilizando STMP) y modificación dual (hidroxipropilados-entrecruzamiento y acetilación-entrecruzamiento). Concluyeron que el método de REX de una sola etapa es efectivo para producir almidón con valores bajos en el grado de sustitución (DS) de 0.015, 0.016, 0.019 y 0.048, en las modificaciones por esterificación, hidroxipropilados, acetilación, entrecruzamiento, respectivamente. Mientras que los valores de DS en los almidones con modificaciones duales de hidroxipropilados-entrecruzamiento y acetilación-entrecruzamiento, fueron de 0.016 y 0.017, respectivamente. Sin embargo, la viscosidad de la pasta (pasting viscosity) se mantuvo en los almidones entrecruzados, mientras que disminuyó en los almidones esterificados.

Lo anterior demostró que la modificación química del almidón se mejora debido al proceso REX, independientemente el tipo de agente reactante, pero se debe considerar el tipo de almidón y las condiciones del proceso de extrusión como son la temperatura y los esfuerzos de corte, ya que estos incrementan o disminuyen la disponibilidad de los grupos hidroxilo del almidón para poder ser sustituidos.

## **7. Obtención de espumas de almidón**

Dentro de los polímeros empleados para la elaboración de espumas, el almidón ha sido un material utilizado para sustituir las espumas de poliestireno expandido (EPS), puesto que presenta propiedades similares tanto mecánicas, físicas y térmicas, pero más importante aún es renovable, abundante y biodegradable, mitigando el impacto ambiental de los desechos plásticos. Se pueden obtener espumas mediante diferentes técnicas que existen, como extrusión, horneado-compresión y microondas (Soykeabkaew et al., 2015a), a continuación se explican cada una de estas técnicas.

### **7.1 Obtención de espumas por horneado-compresión**

Las espumas de almidón que presentan varias formas como de concha, vasos y bandejas se pueden obtener mediante horneado en agua en un molde determinado durante unos minutos (Glenn et al., 2001). En el proceso de horneado, los almidones gelatinizan en una pasta gruesa mientras que el agua se evapora rápidamente, lo que provoca una expansión rápida y ya que el almidón llena el molde, el agua restante se evapora, para finalmente cuando comienza a secarse gradualmente, este toma la forma del molde; los rangos de temperatura pueden ir desde 180-250°C y el tiempo de horneado de 125-300 segundos (Soykeabkaew et al., 2004, 2015a). Glenn et al. (2001) reportaron que espumas de almidón (trigo, papa, tapioca y maíz) con fibra de celulosa y CaCO<sub>3</sub> obtenidas mediante horneado presentan buena flexibilidad y degradabilidad, también reportaron que las espumas de almidón de trigo y maíz alcanzaron densidades aproximadamente de 0.15 g/cm<sup>3</sup>, mientras que las de papa y tapioca tuvieron densidades de 0.12 g/cm<sup>3</sup>.

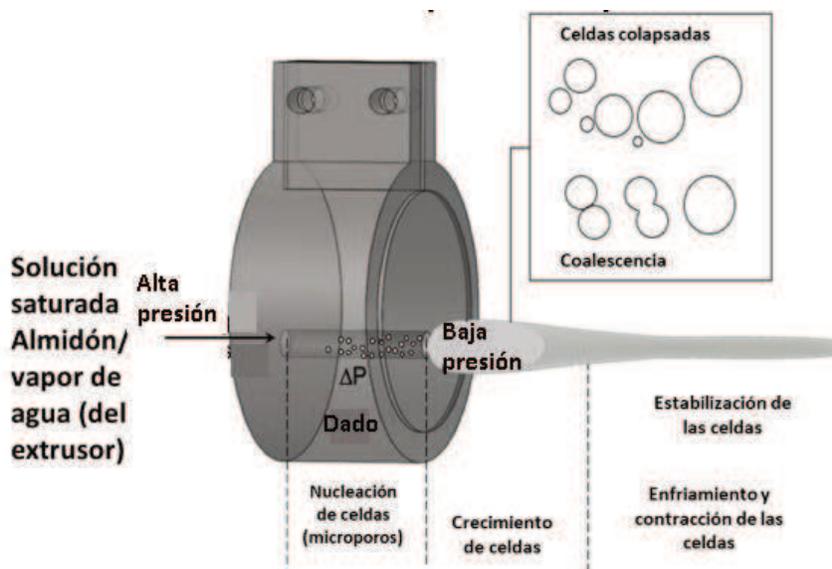
### **7.2 Espumas obtenidas por microondas**

El calentamiento por microondas es una técnica para formar almidón termoplástico, así como espumas de este mismo material, puesto que es un proceso de alta energía y es por ello que es difícil controlar parámetros como la temperatura y el contenido de agua (Sjöqvist & Gatenholm, 2005). Sjöqvist & Gatenholm (2005) estudiaron la capacidad de formar espumas de almidón de papa altos en amilosa y cerosos. Estos fueron calentados en microondas durante 3 min y 560 W.

Estos autores mencionan que la gelatinización del almidón es mucho más rápida, formando burbujas de agua lo que lleva a la expansión de la pasta y cuando el agua se evapora deja una estructura porosa con densidades bajas en un intervalo de 0.3 a 0.7 g/cm<sup>3</sup>, así como una estructura amorfa. Sin embargo, mencionan que el almidón alto en amilosa no gelatiniza completamente, por lo que no logra formar la estructura porosa.

### **7.3 Extrusión de espumas de almidón**

Como se comentó anteriormente, el proceso de obtención de espumas es tan importante como la formulación y características de los materiales. En el caso de extrusión de espumas, esto ocurre a lo largo de un barril y transportado por un husillo, dispuestos en un extrusor, donde el almidón extruido expande debido a un diferencial de presión provocando la evaporación del agua creando una estructura de celdas (Dircio-Morales et al., 2023). Debido a los esfuerzos mecánicos de corte se promueve la reducción del tamaño de las cadenas lo que a su vez disminuye la viscosidad del fundido. Como se mencionó antes, la obtención de la espuma ocurre en tres etapas: nucleación, crecimiento y estabilización de las celdas (Figura 1) (Soykeabkaew et al., 2015). La primera etapa se da cuando se forma una solución sobresaturada de almidón/vapor de agua obtenido en el barril del extrusor, para continuar con la nucleación de las celdas que ocurre en el dado debido a la caída de presión (paso 2) posteriormente, ocurre la expansión o el crecimiento de las celdas (paso 3). Es en este paso del crecimiento de las celdas que pueden ocurrir dos fenómenos denominados coalescencia y engrosamiento (coarsening). La coalescencia se da cuando se rompe la pared entre dos celdas adyacentes formando una celda más grande, mientras que el engrosamiento se genera cuando el gas se difunde a través de las paredes de celdas, desde una celda más pequeña y con mayor presión hacia las celdas con mayor tamaño y con menor presión, entonces la celda con alta presión continúa disminuyendo su tamaño hasta su eventual desaparición. Finalmente, el paso 4 consiste en la estabilización de la estructura celular que depende principalmente de la viscosidad del fundido, la temperatura y la presión del gas; sin embargo, durante la estabilización de la espuma se puede presentar la contracción de las celdas lo que provoca una disminución en la expansión (Dircio-Morales et al., 2023).



**Figura 11.** Etapas de la formación de espumas a base de almidón mediante extrusión (adaptado de Dircio et al., 2023).

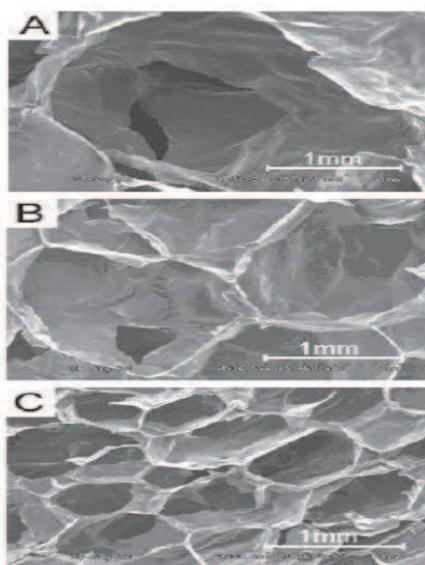
### 7.3.1 Condiciones de extrusión que influyen sobre las espumas a base de almidón

#### 7.3.1.1 Contenido de agua

En la formación de espumas a base de almidón, las celdas se expanden a una temperatura de fusión mayor a 100 °C y se contrae cuando esta temperatura disminuye (<100 °C) (Blanche & Sun, 2004). En el caso de la extrusión de almidón para el espumado se utiliza el vapor de agua a más de 100 °C, lo que genera la formación de celdas. Como se comentó anteriormente el agua puede actuar como agente espumante puesto que al evaporarse da paso a la formación de las celdas, sin embargo, también actúa como plastificante en materiales a base de almidón siendo necesario la adición de altos contenidos de agua mayores a 10% p/p, ya que forma puentes de hidrógeno con las cadenas de almidón mejorando la procesabilidad debido a la disrupción y fusión de los cristales en el almidón formando el almidón termoplástico (TPS) (Meng et al., 2019). Sin embargo, hay una fracción de moléculas de agua que no interactúan con los grupos hidroxilos del almidón como plastificante, a esta se le conoce como “agua libre” (Soykeabkaew et al., 2015). Una vez que el material llega al dado del extrusor y por el aumento de la temperatura (>100°C) esta agua libre al evaporarse es lo que forma la solución de polímero/vapor de agua. Siendo el contenido de agua de los factores críticos durante el espumado, puesto que tanto la expansión como la velocidad de crecimiento de las celdas dependen directamente del contenido de agua libre.

### 7.3.1.2 Formulación sobre las espumas de almidón

Además de un agente espumante en la formación de espumas, se requiere la adición de un agente nucleante, esto con el fin de formar un mayor número de celdas de menor tamaño (Ditudompo & Takhar, 2015); para la formación de espumas de almidón es común utilizar talco inorgánico (Figura 12), ya que el tamaño de las celdas disminuye y la distribución de ellas es más uniforme (Pushpadass et al., 2008), aunque al aumentar el contenido de talco, aumenta la viscosidad y con ello provoca una restricción para que las celdas se expandan y por lo tanto las espumas puedan presentar mayor densidad.



**Figura 12.** Efecto del talco en el tamaño de celdas de espumas de almidón extruidas a 20% de humedad y 160°C: a) 0% de talco, b) 1% de talco y c) 3% de talco. Micrografías sacadas de Pushpadass et al., 2008.

Bénez et al. (2012), estudiaron el efecto de fibras de trigo y algodón (celulosa) como reforzantes en una espuma de almidón de papa (con 20-25% amilosa), obtenida mediante extrusión. Para llevar a cabo el proceso de extrusión utilizaron un tornillo con 900 mm de longitud y 25 mm de diámetro a una velocidad de 300 rpm. Además, el extrusor se configuró con 12 zonas a diferentes temperaturas, y al final, en la salida del extrusor, contaba con un dado con 40 mm de diámetro. En dicho estudio reportaron que, la presencia de fibras aumentó las propiedades mecánicas de las espumas (de 2.81 a 4.14 MPa de esfuerzos de flexión), lo que significaba que el contenido de fibra tuvo diferencia significativa. Este efecto se correlacionó con que, al incrementar el contenido de fibra en las espumas, disminuyó la densidad y aumentó el índice de expansión. Este

fenómeno, lo atribuyeron a que las fibras pueden actuar como agentes de nucleación, otorgando mayor superficie para el crecimiento de las celdas y por lo tanto mayor número de celdas.

Cabe resaltar que además de la formulación de la mezcla de almidón y sus aditivos es importante considerar las condiciones del proceso de extrusión, tales como la velocidad y configuración del tornillo, la temperatura del barril, la temperatura y diseño del dado; ya que son sumamente relevantes y críticos para la obtención y propiedades finales de las espumas a base de almidón como ER, morfología y densidad.

### 7.3.1.3 Configuración y velocidad del tornillo

La configuración del tornillo establece la calidad del mezclado en la solución de almidón/vapor de agua y genera la presión requerida que posteriormente afecta la expansión de la mezcla viscoelástica (Duque et al., 2017) debido a la energía termo-mecánica producida por los altos esfuerzos de corte del tornillo. Se ha reportado espumas a base de almidón con densidades de 0.052 y 0.038 g/cm<sup>3</sup> al utilizar bajos y medios esfuerzos de corte, respectivamente, dichos esfuerzos de corte fueron generados por el tipo de configuración de tornillo, es decir, los elementos del tornillo. En el caso de los bajos esfuerzos de corte se debió a la ausencia de elementos de mezclado por lo que se obtuvo mayor cantidad de gránulos intactos limitando la expansión produciendo mayor densidad de 0.052 g/cm<sup>3</sup> (Nabar et al., 2006).

Adicionalmente, la velocidad del tornillo genera un mezclado homogéneo resultando en mayor expansión, menor densidad y una estructura de celda uniforme; puesto que, durante la extrusión del almidón, los esfuerzos de corte se dispersan en los gránulos promoviendo la disrupción y desordenamiento molecular de la amilosa y amilopectina. Por lo que, la velocidad del tornillo es un parámetro importante por considerar; ya que, se relaciona con la cantidad de energía mecánica transferida (SME) al material durante la extrusión (Fan et al., 1996). Dicho parámetro afecta directamente a la viscosidad del material, a bajas velocidades de tornillo genera menor SME lo que a su vez implica que el material tiene una mayor resistencia a fluir (Sandrin et al., 2018). Mientras que, el efecto opuesto, es decir a muy altas velocidades de tornillo, hay un exceso de gránulos de almidón colapsados disminuyendo la viscosidad lo que permite el espumado del material, pero es limitado (Kallu et al, 2017). Los valores óptimos de velocidad de tornillo que mayormente se han reportado se encuentran en un intervalo de 100 a 250 rpm con densidades entre 0.1 a 0.3 g/cm<sup>3</sup> con paredes de celdas delgadas (Nabar et al., 2004; Kallu et al., 2017).

#### **7.3.1.4 Perfil de temperatura**

Además de la energía mecánica generada por los tornillos del extrusor, el perfil de temperatura de la misma manera afecta al material extruido. Puesto que a menor temperatura del barril está reportado que aún permanecen fracciones de gránulos intactos o fragmentados (Finkenstadt et al., 2016), debido a que como se mencionó previamente, la temperatura tiene efecto importante sobre la estructura cristalina del almidón y por ende de su plastificación. Debido a las altas temperaturas del barril en conjunto con los esfuerzos de cortes en el extrusor, las cadenas de almidón se despolimerizan y realinean lo que disminuye su peso molecular disminuyendo a su vez su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) (Meng et al., 2019). Aunado a este cambio, durante la formación de espumas a base de almidón cuando mayor es la temperatura del barril, menor es la viscosidad de la masa afectando la densidad y la expansión, por ejemplo, temperaturas del barril de 80 a 100 °C generan ER de 2.4 y 2.0 (Raphaelides et al., 2012), pero al aumentar la temperatura de 130 hasta 150 °C, aumenta ER de 11 a 19 (Chen et al., 2017). Este cambio se debe porque al incrementar la temperatura se reduce el torque en el extrusor debido a la disminución en la viscosidad del material.

#### **7.3.1.5 Temperatura del dado**

Finalmente, el dado es la última parte del extrusor y es aquí donde se da el espumado, por el diferencial de presión que se origina en la salida del dado. A altas temperaturas (170 a 200 °C) se promueve una rápida evaporación del agua causando mayor nucleación y crecimiento de las celdas generando así mayor expansión (Schmitt et al., 2014). Además, es importante mencionar que el aumento tanto de la temperatura del dado entre 135-140 °C y la velocidad del tornillo incrementa la expansión de la espuma y el número de celdas otorgando una morfología más homogénea (Dircio et al., 2023; Leet et al., 2009). Cabe resaltar que las condiciones de los parámetros en el proceso de extrusión presentan sinergia, es decir, las propiedades finales de las espumas se verán afectadas por el conjunto de dos o más parámetros, por ejemplo, la estructura de las celdas se ve afectada por la temperatura del barril (120-170 °C), diámetro del dado y la velocidad del tornillo (70-400 rpm), así como las características del polímero extruido. Al aumentar la temperatura del barril y la velocidad del tornillo incrementa el número de celdas de la espuma, el índice de expansión y disminuye la densidad de la espuma (Kallu et al., 2017; da Figueiró et al., 2022).

## 8. Espumas poliméricas a partir de mezclas de materiales sustentables

El almidón se ha utilizado en la elaboración de espumas debido a que es un material no tóxico, renovable y biodegradable. Sin embargo, el almidón no puede ser procesado térmicamente sin plastificante puesto que su temperatura de degradación es menor a su temperatura de fusión (Li et al., 2011) por lo que se utiliza agua como el plastificante por excelencia, pero presenta la desventaja que debido a su alta polaridad sus propiedades reológicas no son las deseadas; por ejemplo, la alta viscosidad y bajo esfuerzo de fusión (melt strength) debido a una rápida recristalización (Georges et al., 2018).

Para resolver este problema en las espumas de almidón, se ha propuesto la mezcla entre el almidón y otros polímeros naturales biodegradables; tales como, celulosa, polihidroxialcanoatos, ácido poliláctico (PLA), alcohol polivinílico (PVA), entre otros, fibras y proteínas (Kaisangsri et al., 2014), con la finalidad de mejorar las propiedades de desempeño en el proceso, específicamente viscosidad y esfuerzo de fusión. De igual forma se busca mezclar almidón con polímeros y/o monómeros sintetizados químicamente de fuentes fósiles como la policaprolactona (PCL), poliestereamida (PEA); co-poliésteres alifáticos (PBSA) y aromáticos (PBAT) (Bordes et al., 2009).

En la Tabla 2, se muestra una recopilación de la obtención de espumas a base de almidón mezclado con diferentes polímeros naturales y biodegradables. Donde se muestra el método de obtención, así como los resultados que se reportaron de la morfología, densidad e índice de expansión (ER). Es importante mencionar que, de los polímeros mezclados con el almidón, entre las espumas que obtuvieron menor densidad y alto ER, se destaca el PBAT. Este polímero (agregando 5%) mezclado con almidón con 70% de amilosa formaron una espuma con una densidad de 0.0242 g/cm<sup>3</sup> y un ER de 46.7% (Nabar et al., 2006).

**Tabla 2.** Propiedades de mezclas de espumas de almidón con polímeros

Referencia	Almidón	Polímero	Obtención	Morfología	Densidad	ER
Abinader et al., 2015	Trigo	Gluten (mezclado con glicerol y bicarbonat o de sodio)	Extrusión	Tamaño de celdas homogénea, con largas y delgadas paredes de las celdas	0.09868 g/cm <sup>3</sup>	7.01

Kahvand & Fasihi, 2020	Maíz	PVA/ácido cítrico	Extrusión	Disminución en el tamaño de las celdas por un aumento en el grosor de las paredes	0.140 g/cm <sup>3</sup>	9.4
Kaisangsri et al., 2014	Yuca	-Zeína -Gluten -Soya -Fibra Kraft -Aceite de palma	Moldeo	-Las espumas con zeína obtuvieron capas más densas  -Con gluten las celdas fueron más grandes con paredes delgadas  -Las espumas con soya presentaron una estructura no homogénea  -Alto contenido con fibra de Kraft presentaron estructuras irregulares. Con celdas más pequeñas y paredes más gruesas	-Espuma con gluten: 0.23-0.46 g/cm <sup>3</sup>  -Espuma con zeína: 0.29-0.34 g/cm <sup>3</sup>  -Espuma con soya: 0.30-0.32 g/cm <sup>3</sup>	- Altas concentraciones de proteína de zeína, el ER disminuyó  -15% de fibra de Kraft, redujo el ER  -Altas concentraciones de aceite de palma no formaron espumas
Nabar et al., 2006	Hylon VII	-PCL -PBAT -Acetato celulosa -PVA -Glioxal -Pectina metilada	Extrusión	-El glioxal actuó como agente entrecruzante entre el acetato de celulosa y la pectina metilada  - La PCL no fue compatible con el almidón  -Mayor compatibilidad entre el PBAT y la matriz de almidón	-Las espumas de almidón con PVA fue de 0.0245 g/cm <sup>3</sup>  -Valor de 0.0296 g/cm <sup>3</sup> con 10% de acetato de celulosa  -Con 10% de pectina metilada fue de 0.0298 g/cm <sup>3</sup>	-Almidón con PVA tuvo un valor de 45.1  -La mezcla de PVA con glyoxal, tuvo un valor de 48.5  -Valor de 40.5 con 10% de acetato de celulosa

				-Valor de 0.0262 g/cm <sup>3</sup> con 3% de PCL	-Con 10% de pectina metilada tuvo un valor de 40.4
				-Valor de 0.0242 g/cm <sup>3</sup> con 5% de PBAT	-Las espumas con 5% de PBAT su IE fue de 46.7
Changyu et al., 2012 (patente)	Sin mención	Copolímero de carbon-epoxipropeno	Extrusión		1-40

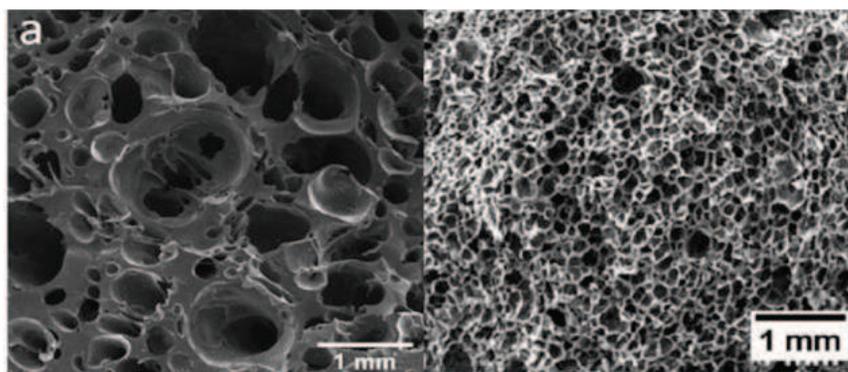
Cheng (2019), patentó un método para obtener una espuma totalmente biodegradable como material de empaque. Dicho material se obtuvo a partir de almidón alto en amilosa (50-95%) modificado con anhídrido maleico mediante extrusión con doble husillo, utilizando agua como agente espumante y plastificante. Se realizaron mezclas con otros polímeros biodegradables como PBAT, PVA, PCL, PHB y PHBV. Willett & Shogren (2002) obtuvieron espumas biodegradables a partir de mezclas de almidón de diferentes fuentes botánicas y contenidos de amilosa (normal y alto en amilosa de maíz; y normal de papa y trigo) y diferentes polímeros: ácido poliláctico (PLA), polihidroxiestereter (PHEE), copolímeros de polihidroxibutirato con hidroxivaleratos (PHBV), polibutilensuccinato/adipato (PBSA), policaprolactona (PCL), copolímeros de polibutilenadipato tereftalato PBAT, acetato de celulosa (CA), polivinil alcohol (PVOH) y poliéster amida (PEA). De acuerdo con los resultados obtenidos, las espumas a base de almidón normal de maíz presentaron una densidad de 0.0614 g/cm<sup>3</sup> y un índice de expansión de 21.0 mientras que, el PBAT mezclado con almidón de maíz fue el único que obtuvo una densidad de 0.0694 g/cm<sup>3</sup>, pero presentó un bajo índice de expansión de 10.6, esto debido al bajo contenido de humedad y alto contenido de PBAT lo que afectó la gelatinización del almidón. Por otro lado, espumas a bases de almidón/PVA, agua y glicerol (Figura 13) presentaron densidades de 0.47 y 0.14 g/cm<sup>3</sup> al adicionar 30% a 13% de PVA, respectivamente, con un aumento de ER de hasta 256% comparado al TPS. Además, reportaron que al disminuir el contenido de plastificante, el ER se mantuvo más estable alcanzando un valor máximo de 9.4 (muestra F20-19), donde al adicionar PVA evitó la ruptura de las paredes de las celdas otorgando

alto esfuerzo en fundido y por lo tanto, una morfología más homogénea (Figura 14) (Kahvand et al., 2020).



**Figura 13.** Espumas a base de almidón/PVA a diferentes contenidos de PVA (F20, F30, 40) y contenido de plastificante agua/glicerol (31, 27, 23 y 19%) (tomada de Kahvand et al., 2020).

Con base a lo anterior, se encontró que las propiedades de las espumas a base de almidón mejoran independientemente del tipo de mezcla, pero mezcla de almidón con los polímeros amorfos o con baja cristalinidad y que presentan moderada temperatura de transición vítrea tienden a otorgar mayor expansión, menor densidad y mejores propiedades mecánicas en las espumas de almidón. Para el desarrollo de este proyecto de tesis se estudió la obtención de espumas a base de almidón mezclado con otro polímero biodegradable, analizando el efecto en la formulación del tipo de almidón (fuente botánica, contenido de amilosa y tamaño de gránulos) modificado mediante REX usando dos tipos de agentes esterificantes (OSA y ácido cítrico), resaltando la importancia en las condiciones del proceso de extrusión para finalmente determinar cómo estos parámetros influyen en las propiedades finales de las espumas.



**Figura 14.** Micrografías de SEM de espumas TPS (izquierda) y F20-19 (derecha) (tomada de Kahvand et al., 2020).

### III. JUSTIFICACIÓN

El espumado de polímeros permite la disminución de la densidad, aislamiento térmico y acústico y absorción de energía de impacto en diversas aplicaciones industriales. El poliestireno expandido (EPS) es el material por excelencia utilizado para la fabricación de polímeros espumados de un solo uso, sin embargo, la poca o nula degradación y la falta de procesos de reciclado y/o reutilización de este material, ha causado daños a los ecosistemas terrestres y acuíferos.

Por lo mencionado con anterioridad, se han enfocado esfuerzos para el desarrollo y uso de polímeros biodegradables como una alternativa importante para mitigar el impacto ambiental generado por los plásticos convencionales, principalmente para aplicaciones de un solo uso, como es el caso de espumados para empaque y embalaje. El almidón es un polímero biodegradable de bajo costo, prometedor para la elaboración de espumas, no obstante, su uso es limitado debido a su alta afinidad con el agua, alta viscosidad y baja resistencia mecánica, en donde estas desventajas pueden ser solventadas mediante el adecuado contenido de amilosa y la modificación química del almidón, así como el mezclado con otros polímeros biodegradables. En el presente trabajo se propuso el estudio y comprensión de la relación del contenido de amilosa y el tipo de modificación química del almidón sobre las propiedades resultantes de espumas obtenidas por extrusión en una mezcla biodegradable base almidón con alcohol polivinílico (PVA) con potencial uso en productos espumados para embalaje.

#### **IV. HIPÓTESIS**

La variación del tipo de agente reactante, el grado de sustitución y el contenido de amilosa del almidón inciden en la cristalinidad y la viscosidad del almidón; y por lo tanto en la expansión durante el proceso de formación de espumas mediante extrusión lo cual, a su vez, impacta en la densidad aparente, el diámetro de celda, el índice de expansión y la densidad celular de los materiales poliméricos espumados a base de almidón.

## V. OBJETIVOS

### Objetivo general

Evaluar el efecto del contenido de amilosa y la modificación química por extrusión reactiva del almidón en la obtención de espumas a partir de mezclas PVA/almidón mediante extrusión y su relación con las propiedades físicas, morfológicas y mecánicas resultantes.

### Objetivos específicos

- Obtener almidones modificados químicamente con diferentes tipos de agentes reactantes (OSA, CA y OSA:CA) variando las condiciones de modificación mediante extrusión reactiva.
- Evaluar el grado de modificación de la estructura y la composición del almidón después del proceso de esterificación mediante extrusión reactiva (REX) y su relación con el contenido de amilosa.
- Estudiar la influencia de las condiciones de extrusión sobre el índice de expansión (ER), morfología y densidad de espumas base almidón.
- Analizar y comparar el efecto del contenido de amilosa y el grado de modificación sobre las propiedades físicas, morfológicas y térmicas del compuesto polimérico espumado.

## VI. METODOLOGÍA

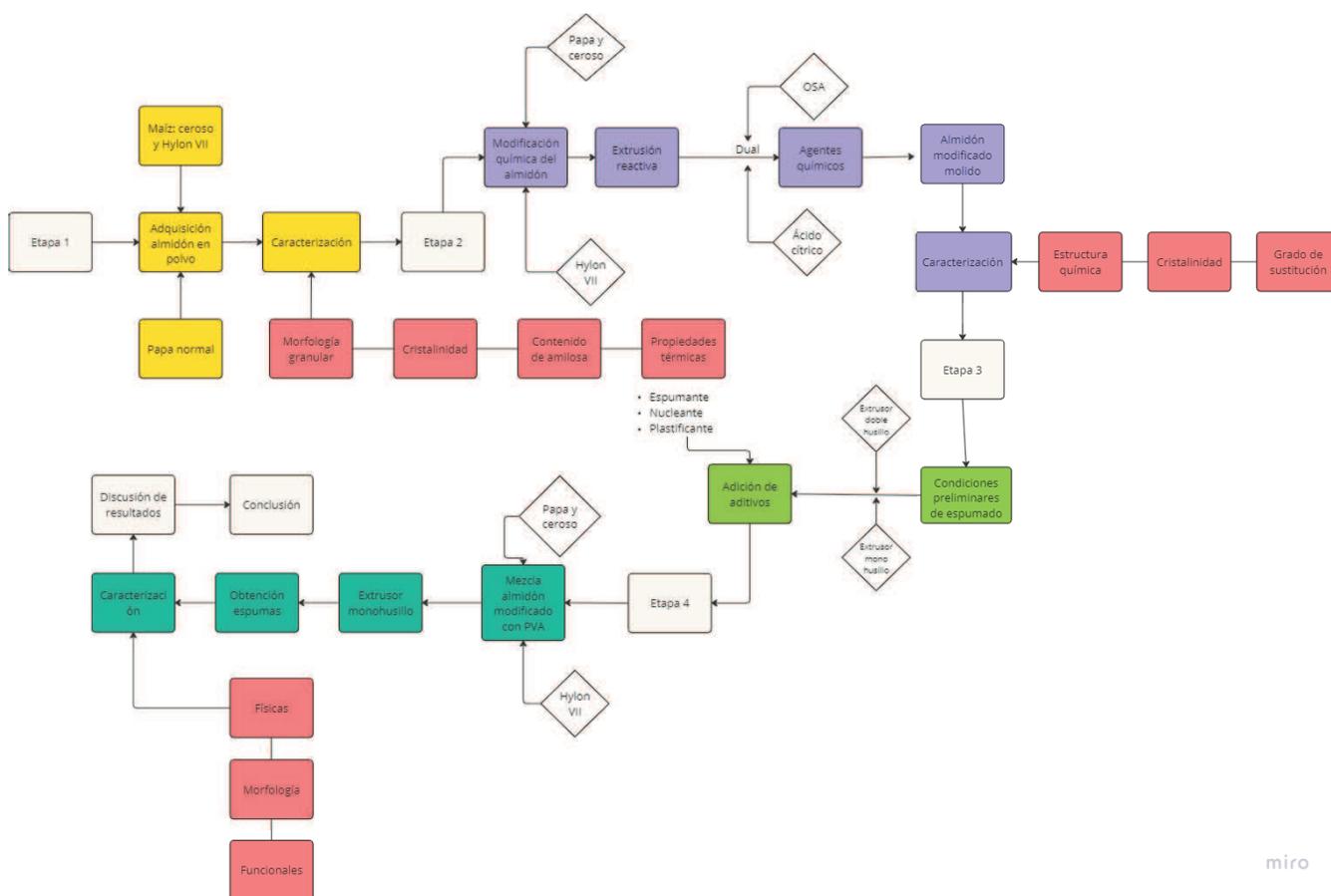
### 1. Materiales

Se utilizó almidón de maíz con diferentes proporciones de amilosa (alto en amilosa y ceroso) adquiridos de Ingredion (México); y almidón de papa suministrado por Berox Food GmbH, con un contenido de amilosa normal. Estas diferencias en la fuente botánica se establecieron para determinar el efecto del contenido de amilosa y la diferencia en la composición de los almidones, puesto que la presencia de fosfolípidos en el almidón de maíz limita la capacidad de absorción de agua, por otro lado, el almidón de papa es rico en éster de monofosfatos aumentando la absorción de agua, lo que se espera que incidan en la formación de las espumas.

Para las modificaciones químicas del almidón, los agentes reactantes utilizados fueron ácido cítrico (CA por sus siglas en inglés) y anhídrido octenil succínico (OSA) adquiridos por Sigma-Aldrich (México). Para la obtención de las espumas a base de almidón se adiciono polivinil alcohol (PVA) (POVAL 40-80 E con un grado de hidrólisis de 79.0-81.0% moles) comprado de Kuraray, carbonato de calcio (OMYACARB 2T-PB) y glicerol (Proquisa, 98% pureza) como agente nucleante y plastificante, respectivamente.

### 2. Métodos

Para el desarrollo de la presente tesis, el trabajo se dividió en tres etapas principales, tal cómo se puede observar en la Figura 1, el diagrama de la metodología global.



miro

**Figura 1.** Diagrama de flujo de la metodología global para la obtención de espumas.

## Etapa 1. Caracterización de los almidones

### 2.1 Caracterización de materias primas

En una primera etapa se caracterizaron los almidones en polvo bajo las siguientes técnicas para conocer las propiedades del almidón nativo antes de su termoplastificación.

#### 2.1.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

El análisis por FTIR con reflectancia total atenuada (ATR), se realizó en un equipo Nicolet IS50 (Thermo Fisher Scientific, Estados Unidos). Las muestras en polvo se colocaron en un sensor de diamante. El análisis se realizó en un intervalo de longitud de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y un total de 64 escaneos.

#### 2.1.2 Difracción de Rayos X

Para el análisis de difracción de rayos X se colocaron las muestras en polvo en un portamuestras. El análisis se realizó en un difractómetro (D8 Advance Eco, Bruker) con un barrido de 5° a 80° en un ángulo 2 $\theta$  durante 60 min con un voltaje de 40 kV utilizando como fuente de radiación un filamento de  $K\alpha$  de Cu (1.5418 Å). El porcentaje de cristalinidad se determinó utilizando la ecuación:

$$\%Cristalinidad = \frac{\text{Area de los picos cristalinos}}{\text{Area total (picos amorfos + picos cristalinos)}} * 100$$

#### 2.1.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para la determinación de las propiedades térmicas de los almidones, las muestras en polvo se prepararon en una proporción de 1:4 (almidón:agua), se colocaron en charolas herméticas de aluminio. Se empleó un calorímetro diferencial de barrido 1 Stare System, Mettler Toledo, con una rampa de temperatura de 25 a 150 °C y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) por triplicado.

#### 2.1.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se utilizó un equipo TGA TA-Q500, TA Instruments con una rampa de calentamiento de 25 a 600 °C con velocidad de 10 °C/min en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ) introduciendo inmediatamente oxígeno hasta los 800 °C para favorecer la oxidación del material.

### 2.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La caracterización morfológica de los almidones se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido JCM6000 marca JEOL a 15 kV. Las muestras en polvo se colocaron en portamuestras utilizando cinta doble cara de cobre, para posteriormente analizarse a distintas magnificaciones.

### 2.1.6 Evaluación de contenido de amilosa y amilopectina

Para la cuantificación de amilosa y amilopectina se utilizó el kit de ensayo Megazyme *Amylose/Amylopectin Assay Procedure K-AMYL 06/18* (Gibson et al., 1997).

## Etapa 2. Modificación química del almidón mediante extrusión reactiva (REX)

### 2.1. Extrusión reactiva (REX) del almidón

Se adiciono 3% p/p del agente químico (OSA o CA) y 0.6% de NaOH p/p disueltos en agua destilada y para las modificaciones duales se emplearon tres proporciones de OSA:CA (1:1, 1:2 y 2:1). Esta disolución se vertió en 1.5 kg de almidón base seca, mezclándose en una batidora industrial hasta tener una mezcla homogénea. La modificación química del almidón se realizó en un extrusor doble husillo modular configurable co-rotatorio (Werner Pfleiderer, modelo ZSK-30, L/D=29) y 5 zonas de temperatura. Se recolectaron las muestras en charolas de aluminio para su deshidratado en una estufa de aire a 60 °C durante 24 h; posteriormente se molieron y almacenaron en bolsas de plástico hasta su uso. Las condiciones de extrusión para los tres tipos de almidones [papa (PS), ceroso (WS), alto en amilosa (HS)] se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Parámetros para la formulación de los almidones.

Condición de extrusión	Intervalos para PS y WS	Intervalos para HS
Contenido de agua	50% p/p	70% p/p
Perfil de temperatura	60/80/90/90/100 °C	80/110/120/130/130 °C
Velocidad de tornillo	75 rpm	50 rpm

\*En el HS fue necesario aumentar la temperatura y el contenido de agua para favorecer la modificación del almidón.

### 2.2. Caracterización del almidón modificado

Una vez obtenidos los almidones esterificados por REX se llevó a cabo la caracterización correspondiente.

### 2.2.1. Análisis por espectroscopia y difracción de rayos X

Para el análisis de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$  RMN), las muestras se purificaron mediante extracción de Soxhlet en acetona durante 3 días para remover los agentes sin reaccionar (Raquez et al., 2018). Una vez transcurridos los días de purificación, las muestras se secaron en una estufa de aire a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  durante 48 h. Posteriormente, los polvos se agregaron en tubos de NMR, 20 mg de almidón modificado en 1 mL de dimetilsulfóxido de deuterio (DMSO- $d_6$ ) adicionando dos gotas de ácido trifluoroacético (TFA) agitándose en vortex hasta disolver. Las muestras fueron analizadas en un equipo de RMN Bruker modelo Ascend TM 400.

La espectroscopia infrarroja (FTIR) y la difracción de rayos X se realizaron bajo las mismas condiciones mencionadas en los apartados 2.1.1 y 2.1.2, respectivamente.

### 2.2.2. Determinación del grado de sustitución (DS)

El DS se determinó mediante titulación (*back-titration*) siguiendo la metodología Bhosale & Singhai (2006) con algunas modificaciones. En un vaso de precipitados se adicionaron 2.5 g de las muestras purificadas adicionando 50 mL de agua destilada y 25 mL de una solución acuosa de NaOH 0.5 N (g/L) agitando constantemente durante 24 h. Después, el exceso alcalino fue titulado con HCl al 0.5 N (g/L) usando dos gotas de fenolftaleína como indicador, la determinación se realizó por triplicado. El DS se determinó como porcentaje de sustitución, dependiendo el agente químico:

$$\%Sustitución\ del\ agente\ químico\ (\%S) = \frac{(V_{blanco} - V_{muestra}) * 0.1 * N * 100}{W}$$

Donde:

$V_{blanco}$  es el volumen del HCl requerido para la titulación del almidón nativo,  $V_{muestra}$  es el volumen requerido de HCl en la titulación del almidón modificado, W es el peso del almidón modificado (g), y N es la normalidad de la solución de HCl. Finalmente, el DS se obtuvo de la siguiente ecuación:

$$DS = \frac{162 * \%S}{(100M) - (M - 1 * \%S)}$$

Donde:

162 es el peso molecular de la unidad de glucosa, M es el peso molecular del agente químico (OSA = 209 g/mol; CA = 192 g/mol).

### **Etapas 3. Obtención del material espumado**

Debido a la naturaleza higroscópica y alta viscosidad del almidón fue necesario evaluar diversas condiciones de extrusión para obtener las espumas a base de almidón. Lo anterior ocasionó que se tuviera que realizar diversas pruebas preliminares con el objetivo de determinar el tipo de extrusor y condiciones de espumado idóneas para el óptimo procesamiento del almidón, lo que implicó de hasta 1 año para obtener las espumas con las propiedades adecuadas. A continuación, se detallan las diferentes pruebas realizadas y sus principales resultados.

#### **3.1. Estudios preliminares para el procesamiento del almidón por extrusor**

##### **3.1.1. Extrusor STEER Omega 30**

Se utilizó un extrusor doble husillo STEER Omega 30 con 12 zonas, L/D=44 y con una configuración de esfuerzo de corte medio. Se empleó el almidón nativo de papa (PS) dado que por su naturaleza altamente viscosa fue el indicador utilizado para establecer las condiciones iniciales de procesamiento.

Para el procesamiento en este extrusor, se configuró un dado de dos filamentos dispuesto en un cabezal estándar. Se adicionó un 15 % de agua y 10 de glicerol como sistema plastificante, y se usó una temperatura en el dado de 120 y 150 °C, y una velocidad de alimentación desde 40 a 100 g/min con ayuda de un alimentador MOVA COLOR. La velocidad de los husillos fue de 100 a 130 rpm. Se utilizaron tres arreglos en la configuración de los tornillos, desde cizallamiento bajo, medio y alto, no obstante, no fue posible procesar el almidón en este sistema de extrusión debido a la longitud del barril, lo que ocasiona que el material se seque generando un aumento exponencial de presión y torque provocando que el equipo se obstruyera y detuviera. En la Tabla 4 se destacan los tratamientos realizados bajo distintas condiciones de procesamiento y sus resultados.

**Tabla 4.** Tratamientos preliminares realizados para determinar las condiciones de extrusión.

Tratamiento	Agua %	Glicerol %	Temperatura de barril (°C)	Temperatura dado (°C)	Velocidad del tornillo (rpm)	Velocidad alimentación (g/min)	Observaciones
1	15	-	60/90/100/100/100/100/110/110/110/110/110/110	120	100	40	No se logró plastificar en los tratamientos 1-8
2	15	-	60/90/100/100/100/100/110/110/110/110/110/110	120	130	40	
3	25	-	60/90/100/120/120/120/120/130/130/130/130/130	130	100	100	
4	25	-	60/90/140/140/140/140/140/140/140/140/140/140	140	100	100	
5	25	-	60/90/110/110/110/110/110/110/110/110/110/110	120	100	110	
6	25	-	60/90/110/110/110/110/110/110/110/110/110/110	120	100	150	
7	15	10	90/110/110/110/110/110/120/120/120/130/130/130/130	130	130	130	
8	15	10	90/110/110/110/110/110/120/120/120/130/130/130/130	130	130	140	
9	15	10	60/90/100/100/110/110/110/110/110/110/110/120/120	120	100	20	
10	15	10	60/90/100/100/110/110/110/110/110/110/110/120/120/120	120	100	12	debido a que el almidón se secaba, quemaba y atoraba el equipo.

11	15	10	80/90/100/100/110/110/110/110/110/110/120/120/120/120	120	100	15	Se optó por otro cambio en la configuración del tornillo.
12	15	10	80/90/100/100/110/110/110/110/110/110/120/120/120	120	150	15	No se logró plastificar Se logró obtener material plastificado, pero se incrementó exponencialmente la presión, deteniéndose el equipo
13	15	10	80/90/110/110/110/110/120/120/120/120	130	130	130	Se cambió nuevamente la configuración del tornillo para disminuir el cizallamiento. Se logró plastificar, pero al minuto 4:45, el material perdía demasiada humedad, degradándose
14	20	20	80/90/100/100/100/100/110/110/110/120/120/120/120	120	80	20	Utilizando la configuración anterior, se probó aumentar el contenido de humedad y velocidad de alimentación, así como disminuir la



---

15	30	15	80/90/100/100/100/100/110/110/110/110/120/120	120	100	20	<p>velocidad del tornillo para evitar el aumento en la presión. Finalmente se logró plastificar el almidón, pero al cabo de 34 min nuevamente se detuvo el equipo por el aumento de presión</p> <p>Se hizo nuevamente un cambio en la configuración del tornillo disminuyendo las zonas de mezclado y cizallamiento, así mismo se cambió el cabezal y el dado</p>
16	30	15	80/90/100/100/100/100/110/110/110/110/120/120	120	150	20	<p>El material plastificó y espumó, pero al minuto 5:37 se paró el equipo</p>
17	30	15	70/80/90/100/100/110/110/110/110/110/110/120/120	110	100	8	<p>Se modificó el barril disminuyendo las zonas de calentamiento, reduciéndose a 8 zonas. Por ende, fue necesario cambiar la configuración de</p>

---

18	30	15	70/80/90/100/100/110/110/110	110	200	8
19	30	15	70/90/100/100/100/110/110/11	120	100	8
			0			
20	30	15	70/90/100/100/100/110/110/11	130	250	11
			0			

los tornillos.



Como se observa en la Tabla 4, no obstante a que se disminuyeron las zonas de calentamiento, se estableció que la relación en el contenido de agua:glicerol (20%) era crucial para el procesamiento, se variaron las condiciones de extrusión como son la velocidad del tornillo, velocidad de alimentación y perfil de temperatura; se generó un incremento drástico en la presión y torque debido al diseño del extrusor y las características intrínsecas del almidón, por lo que se optó por probar otro extrusor con menor L/D.

### **3.1.2. Extrusor ZSK Werner & Fleiderer**

Posteriormente, se empleó un extrusor ZSK de Werner & Fleiderer, (modelo ZSK-30, L/D=29), con un diámetro de 30 mm, con 5 zonas de calentamiento y dispuesto de un dado con dos filamentos. Se incrementó el contenido agua a un 40% al almidón que se alimentó en un alimentador MOVA Color a una velocidad de 80 g/min, y una velocidad de husillos de 100-250 rpm. El perfil de temperaturas fue de 70-100-110-120-120 para evitar la degradación térmica del almidón. Se agregó como agente nucleante, fibra de agave, caolín y carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) como agentes nucleantes a un contenido de 2 % en peso. Posteriormente, se adiciono glicerol a las formulaciones para que en conjunto con una fracción de agua funcionarán como sistema plastificante, asimismo, se probaron dos perfiles de temperaturas desde 70-90-90-90-120 y 70-100-110-110- 120 para evitar la pérdida de agua.

En estos estudios preliminares se encontraron resultados similares que en los tratamientos previos (mencionados en la sección anterior). Debido a que el extrusor de doble husillo, no logró plastificar ni espumar en un solo pasó, ya que por los altos esfuerzos de corte provocó que el agua se evaporará secándose el material aumentando la presión del equipo. De igual manera, la geometría del dado no era apta para generar la caída de presión necesaria para la etapa de nucleación de celdas por lo que no hubo expansión y el equipo no contaba con el aditamento para registrar la presión generada a la salida del dado, por lo que no era posible controlar estos parámetros fundamentales para la plastificación y espumado del almidón.

### **3.1.3. Extrusor monohusillo Killion**

Finalmente, se optó por espumar en dos pasos. Primeramente, en un extrusor doble husillo, se modificó el almidón mediante REX y luego se espumó en un extrusor monohusillo con el fin de disminuir los esfuerzos de corte evitando la evaporación y escape del agua, además que por el diseño del equipo permitió monitorear la presión generada a la salida del dado.

Para el estudio preliminar en esta etapa se utilizó un extrusor monohusillo Killion TS-100 con un L/D = 30 dispuesto de un tornillo de propósito general con una zona de alimentación de 7 diámetros, una zona de plastificación y reducción gradual de altura de canal de 14 diámetros y una zona de bombeo de 7 diámetros; y dispuesto de un dado circular con 4 mm de diámetro. El material se procesó bajo diferentes perfiles de temperatura 100/145/155/160/180°C, 60/80/120/130/140°C, 79/90/90/90/120 °C y 70/100/110/110/120 °C. Además, el almidón de papa se pre- humectó durante 12 h con un 15 % en peso de agua y 5 % en peso de glicerol, mientras que el alcohol polivinílico (PVA) y el ácido poli-láctico (PLA) se prehumectaron con 15 % de glicerol durante 1.5 h a 60 °C en vacío de 40 bar, de estos dos componentes se utilizó una relación de 70:30 y 50:50 de almidón:PVA y almidón:PLA.

Como agente nucleante se utilizó  $\text{CaCO}_3$  a un contenido de 0.5 hasta 2 % en peso y se agregó un 1% en peso de azodicarbonamida como agente espumante exotérmico. La velocidad del husillo se varió desde 40, 50, 75 y 100 rpm con la finalidad de aumentar la caída de presión a la salida del dado para el proceso de nucleación de celdas. Posteriormente, se sustituyó la azodicarbonamida por bicarbonato sodio al 4 % en peso y se utilizó nuevamente fibra de agave como agente nucleante al 4 % en peso. Se variaron, además, las velocidades de husillo desde 50 a 100 rpm, la temperatura del dado fue de 140 a 180 °C bajo un mismo perfil de temperaturas.

En la Tabla 5 se muestra el resumen de los resultados obtenidos en esta etapa preliminar del proceso de espumado con almidón sin modificar mezclado con las resinas (PVA y PLA) y los agentes nucleantes y espumantes.

**Tabla 5.** Tratamientos preliminares realizados para determinar las condiciones del espumado de almidón TPS con PVA utilizando un extrusor monohusillo.

N°	Agua: glicerol%	Resina	Agente espumante	Agente nucleante al 2%	Perfil temp. (°C)	Velocidad tornillo (rpm)	Observaciones
1	15:5	PLA 30%	Agua	CaCO <sub>3</sub>	70/90/90/90/120	50	
2	15:5	PVA 30%	Agua	CaCO <sub>3</sub>	70/90/90/90/120	90	
3	15:5	PVA 30%	Azodicarbona mida	CaCO <sub>3</sub>	80/135/145/155/160	75	
4	15:5	PVA 30%	Agua	CaCO <sub>3</sub>	60/80/120/130/140	50	
5	15:5	PVA 30%	Agua	CaCO <sub>3</sub>	60/80/120/130/140	100	
6	15:5	PVA 50%	Agua	CaCO <sub>3</sub>	60/80/120/130/140	50	
7	15:5	PVA 50%	Agua	CaCO <sub>3</sub>	60/80/120/130/140	75	
8	15:5	PVA 50%	Agua	CaCO <sub>3</sub>	60/80/120/130/140	100	

Los resultados obtenidos en esta etapa preliminar ayudaron a fijar las variables para el diseño final del proyecto. El PLA no fue posible procesar, debido a que la temperatura que se requiere para plastificar y procesar es mayor a la temperatura de degradación del almidón, por lo que no se adicionó en la mezcla con el almidón. Se determinó que el agua actúa tanto como agente plastificante y espumante y el carbonato de calcio es factible como nucleante en este sistema de mezcla a base de almidón.

Una vez seleccionadas las muestras modificadas químicamente de la Etapa 2, bajo los criterios seleccionados y fijos de la concentración de agente químico, el orden de adición, el perfil de temperatura y la velocidad del tornillo; se procedió a espumar el almidón modificado mezclado con PVA, bajo las condiciones del extrusor monohusillo definidas previamente. En la Tabla 6 se muestra el diseño final del proyecto que consistió en el tipo de almidón, tipo de modificación química y las condiciones de procesamiento.

**Tabla 6.** Condiciones finales para la obtención de espumas a base de almidón modificado (OSA:CA) con PVA al 80:20.

Tipo de almidón	Agente químico	Modificación dual OSA:CA	Condiciones de extrusión	Intervalos para PS y WS	Intervalos para HS
Papa normal (PS)	OSA 3%	Relación 1:1	Contenido de agua	15% p/p	70% p/p
Ceroso (WS)	CA 3%	Relación 2:1	Contenido de glicerol	5% p/p	5% p/p
Alto en amilosa (HS)		Relación 1:2	Perfil de temperatura	60/80/90/90/100 °C	80/110/120/130/130 °C
			Velocidad de tornillo	75 rpm	50 rpm
			Carbonato de calcio	3%	3%
			Glicerol	5%	5%

## 3.2. Elaboración de espumas base almidón por extrusión

Una vez obtenidos los almidones modificados químicamente mediante REX; se procedió a espumar estos en el extrusor mono-husillo KILLION.

Se preparó la mezcla de almidón modificado y PVA en una relación 80:20 (almidón:PVA). Al almidón modificado se adicionaron 15% p/p de agua destilada y 5% de glicerol mientras que, el PVA se preparó con 15% de glicerol p/p y se colocó en una estufa con vacío a 60 °C durante 90 min. Posteriormente, el PVA se mezcló con el almidón modificado y 3% p/p de carbonato de calcio en una batidora industrial.

Luego la mezcla de almidón, PVA y carbonato de calcio se procesó en el extrusor mono-husillo bajo las condiciones mencionadas en la Tabla 6. Las propiedades evaluadas en las espumas fueron: morfología (estructura de celda, tipo y tamaño de celda), densidad, índice de expansión (ER), porcentaje de cristalinidad,  $T_g$ , sensibilidad al agua y deformación a la compresión.

### 3.2.1 Caracterización del compuesto espumado

Los compuestos espumados con almidón de contenido de amilosa, modificado y nativo, se caracterizaron calculando el porcentaje de cristalinidad (sección 2.1.2), la densidad aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) midiendo la masa entre el volumen obteniendo tanto la densidad aparente del compuesto sólido sin espumar ( $\rho_s$ ) y del espumado ( $\rho_f$ ). Posteriormente, se pudo determinar el índice de expansión (ER) de los diferentes materiales, midiendo la densidad del sólido entre la densidad de la espuma, siendo  $ER = \rho_s/\rho_f$ . Se realizó la observación de las diferentes muestras espumadas mediante SEM (sección 2.1.5), con la finalidad de determinar el tamaño promedio de celda ( $d$ ). Además, mediante la ecuación 1 se determinó la densidad celular ( $N_c$ ), es decir, el número de celdas por unidad de volumen.

$$N_c = \frac{10^4 [1 - \frac{\rho_f}{\rho_s}]}{d^3}$$

Ecuación 1

Donde: donde  $\rho_s$  es la densidad del compuesto sólido y  $\rho_f$  la densidad del compuesto espumado y  $d$  diámetro promedio de la celda (Kahvand & Fasihi, 2020).

#### 3.2.1.1 Deformación a la compresión y sensibilidad al agua

Los valores de deformación a la compresión se determinaron en un equipo MTS Criterion, Modelo 43 a una velocidad de deformación de 2.5 mm/min, separación de platos de 50 mm y a un porcentaje de deformación de 50%. Realizando múltiples repeticiones.

Para determinar la sensibilidad al agua de las espumas, se pesó 1 gramo de muestra a 57% de humedad relativa durante 10 días hasta el equilibrio. Pasando este tiempo de absorción de humedad, las muestras se secaron a 80 °C durante 18 horas. El porcentaje de absorción de agua se determinó por diferencia de peso por triplicado.

### 3.2.1.2 Propiedades cristalinas y térmicas

Para evaluar las propiedades cristalinas de las espumas se realizaron mediante la metodología mencionada en la Etapa 1 sección 2.1.2.

Mientras que las propiedades térmicas se determinaron en un equipo TGA a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con una rampa de calentamiento de 50 a 800 °C en atmósfera inerte de N<sub>2</sub>.

### 3. Diseño de experimentos

Para la obtención de las espumas a base de almidón, se utilizó un diseño experimental multifactorial, siendo los factores: contenidos de amilosa (con 3 niveles) y tipo modificación química (con 5 niveles), tal como se muestra en la Tabla 7. Los resultados en cada etapa se realizaron por triplicado. Para el análisis de datos se realizó un análisis de varianza (ANOVA), para encontrar diferencias significativas entre los tratamientos se realizó una prueba de comparación múltiple de Tukey a un nivel de significancia de  $p < 0.05$  utilizando el software STATISTICA (versión 10, StatSoft, Inc).

**Tabla 7.** Diseño de experimentos del proyecto.

<b>Factor</b>	<b>Nivel</b>	<b>Diseño factorial</b>
Contenido de amilosa	Alto	3 x 5 con un total de 15 experimentos
	Medio	
	Bajo	
Tipo de modificación química	OSA	
	CA	
	1CA:1OSA	
	2CA:1OSA	
	1OSA:2CA	

## VII. RESULTADOS

### 1. Etapa 1: Caracterización de almidones nativos

#### 1.1 Contenido de amilosa (AM) y amilopectina (AP)

En el desarrollo del presente proyecto de tesis se emplearon tres tipos de almidones, los cuales variaron en el contenido de amilosa (AM), siendo almidón de ceroso de maíz (WS por sus siglas en inglés *waxy starch*), papa (PS por sus siglas en inglés *potato starch*) y alto en amilosa Hylon VII (denominado HS). En la Tabla 8, se muestran diferencias significativas en el contenido de AM y AP, variando entre los tres tipos de almidón. AM obtuvo valores de 5.56%  $\pm$  0.62, 18.88%  $\pm$  0.90 y 63.85%  $\pm$  4.46 para WS, PS y HS, respectivamente; siendo el contenido de AP de 94.44%  $\pm$  0.62, 81.22%  $\pm$  0.90 y 36.15%  $\pm$  4.46, para WS, PS y HS, respectivamente. Resultados similares han sido reportados para el almidón WS y HS con contenidos de AM de 5.43 y 65.85%, respectivamente (López-Silva et al., 2019), mientras que la relación de AM: AP de PS fue menor comparado con lo obtenido por Martínez et al. (2019) al obtener diferentes contenidos de amilosa en distintos almidones de papa de la región de Perú en un rango de 24.9-30%.

El almidón se puede clasificar con respecto al porcentaje de AM, PS se clasifica como almidón normal (en un rango de 18-20%), WS como ceroso o waxy (<10% de amilosa) y HS alto en amilosa (45-85% de amilosa) (Kou et al., 2022; Cornejo-Ramírez et al., 2018). El porcentaje de AM es un factor determinante en las propiedades del almidón ya que la diferencia estructural de la amilosa lineal influye en la formación de geles más fuertes, mayor resistencia mecánica, mayor estabilidad térmica y menor solubilidad en agua, lo que influye sobre las propiedades de las espumas (Cornejo-Ramírez et al., 2018; Cruz-Tirado et al., 2019; Soler et al., 2020; Won et al., 2017). Principalmente, en espumas de almidón se ha reportado que la relación de AM: AP afecta la capacidad de expansión y la densidad. Al obtener espumas a base de almidón con alto contenido de amilosa disminuyen la expansión otorgando estructuras densas y compactas y una espuma más rígida (da Figueiró et al., 2022). Esto se debe a que dependiendo del contenido de amilosa/amilopectina varía la capacidad de absorción de agua y sus propiedades reológicas, siendo por ejemplo que el índice de expansión aumenta al disminuir la viscosidad del fundido (Beech et al., 2022).

**Tabla 8.** Análisis del contenido de amilosa/amilopectina, morfología granular y porcentaje de cristalinidad de los tipos de almidón.

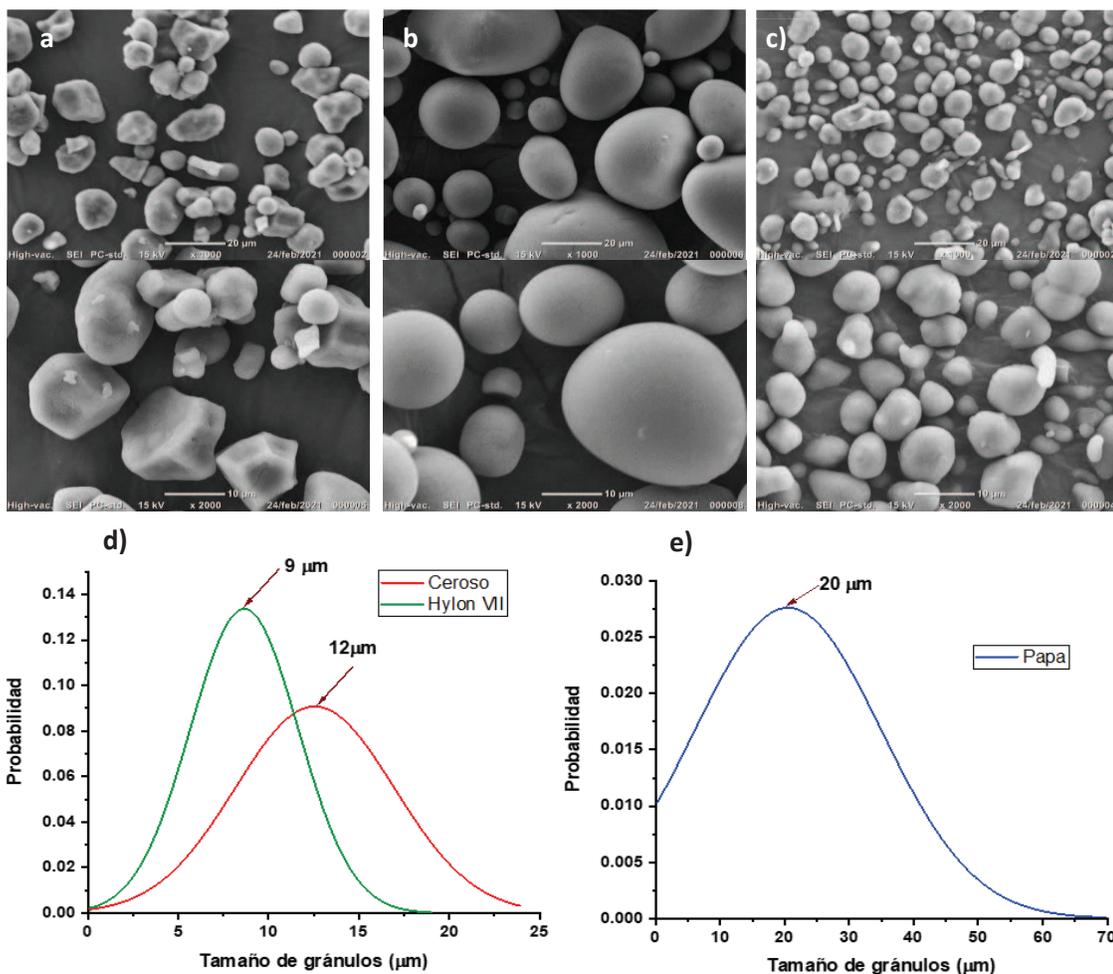
Tipo de almidón	Contenido de amilosa (%)	Contenido de amilopectina (%)	Tamaño promedio de gránulo ( $\mu\text{m}$ )	Tamaño mínimo y máximo ( $\mu\text{m}$ )	Forma del gránulo	Cristalinidad (%)
Ceroso de maíz (WS)	5.56 $\pm$ 0.62 <sup>ab</sup>	94.44 $\pm$ 0.62 <sup>ac</sup>	12.56 $\pm$ 0.43 <sup>a</sup>	0.39 23.19	Irregular y poligonal	44.18 $\pm$ 2.16 <sup>ab</sup>
Papa (PS)	18.88 $\pm$ 0.9 <sup>ac</sup>	81.22 $\pm$ 0.90 <sup>a,c</sup>	20.53 $\pm$ 1.23 <sup>ab</sup>	2.98 72.13	Ovalada y lisa	31.43 $\pm$ 4.56 <sup>a</sup>
Hylon VII (HS)	63.85 $\pm$ 4.46 <sup>bc</sup>	36.15 $\pm$ 4.46 <sup>bc</sup>	8.65 $\pm$ 0.29 <sup>b</sup>	0.37 18.56	Irregular y poligonal	22.93 0.97 <sup>b</sup>

Similares en una misma columna indican que no existen diferencias estadísticas significativas entre ellos a un nivel de significancia  $p < 0.05$ .

## 1.2 Morfología granular

Como se observa en las micrografías de SEM (Figuras 15a, b y c) los gránulos de WS y HS mostraron una forma irregular y poligonal característico del almidón de maíz (Fuentes et al., 2019); mientras que, los gránulos de PS (Figura 15b) tienen una forma ovalada, esférica y superficie lisa (Dome et al., 2020), estos resultados concuerdan con la literatura. En la Tabla 5 se observan variaciones en los tamaños de gránulos entre los tres almidones nativos. PS exhibió gránulos con un tamaño promedio de 20  $\mu\text{m}$ , desde 6  $\mu\text{m}$  hasta 72.25  $\mu\text{m}$  de diámetro. Por otro lado, los gránulos de WS y HS presentaron menor tamaño promedio de gránulos de 12.56 y 8.65  $\mu\text{m}$  de diámetro, respectivamente. De acuerdo con el análisis estadístico, no hubo diferencias significativas entre los gránulos de WS y HS, ya que presentaron tamaños similares debido a que provienen de la misma fuente botánica que es el maíz. Mientras que estos dos mostraron diferencias significativas con respecto a los tamaños de gránulos de PS. Así como tamaños mínimos y máximos de 0.39 y 23.19  $\mu\text{m}$  para WS (Figura 1d), y de 0.37 y 18.56  $\mu\text{m}$  para HS (Figura 15e). Estas diferencias son importantes de resaltar ya que, dependiendo de la fuente botánica, las variaciones en la forma y tamaño de los gránulos afecta a la estabilidad y la formación de los poros de las espumas (Georges et al., 2018). Por ejemplo, Liu et al. (2022) reportaron que los gránulos de almidón de maíz no presentaron un efecto significativo en la formación del tamaño de burbujas o celdas cuando los gránulos se localizan en la fase acuosa otorgando burbujas inestables que desaparecen durante la estabilización del sistema, por lo que una manera de contrarrestar este efecto es la formación de complejos

macromoleculares como gránulos de almidón con proteínas logrando formar una barrera física en la interfase agua-aire que estabiliza a la estructura de la espuma.



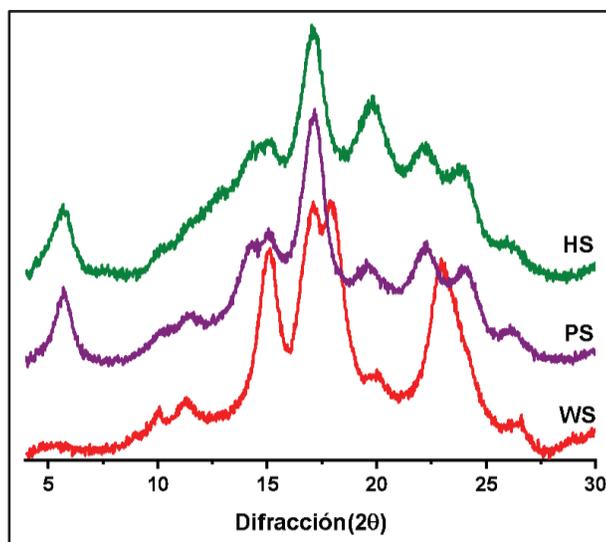
**Figura 15.** Micrografías de SEM de almidón nativo: a) WS, b) PS y c) HS a magnificaciones 1000X y 2000X; y distribución de tamaños de d) WS y HS, e) PS.

### 1.3 Difracción de rayos-X

El almidón es un biopolímero semicristalino, donde la amilopectina otorga principalmente la cristalinidad al gránulo. Existen tres tipos de patrones de difracciones de rayos-X del almidón denominados tipo A, B y C (Taguchi et al., 2023), donde las estructuras cristalinas consisten en dobles hélices paralelas con giro a la izquierda empaquetadas en celdas unitarias monoclinicas y hexagonales, respectivamente, mientras que la estructura tipo-C se considera una mezcla del tipo A y B (Rodríguez-García et al., 2021).

De acuerdo con los difractogramas de los almidones nativos (Figura 16) se observa que WS presenta picos de difracción en  $2\theta = 9.9^\circ, 11.3^\circ, 15.2^\circ, 17^\circ, 18^\circ$  y  $22.96^\circ$  que corresponden a la estructura polimórfica del tipo A, característica de los cereales, también reportado en almidón de maíz normal y ceroso (Kou et al., 2022). Por otro lado, PS y HS presentan picos de difracción en  $2\theta = 5.5^\circ, 14.9^\circ, 17^\circ, 19.76^\circ, 22.1^\circ$  y  $23.8^\circ$  similar a lo reportado por Kou et al. (2022) y Sifuentes et al. (2020) en almidón de papa (normal y ceroso) y maíz alto en amilosa (con 50 y 70% contenido de amilosa) con la diferencia que papa presenta dos picos más en  $10^\circ$  y  $11^\circ$ , ambos patrones de PS y HS correspondientes a la estructura cristalina del tipo B que se encuentra principalmente en tubérculos, raíces y semillas (López-Silva et al., 2019; Liu et al., 2016). Estas diferencias son importantes debido a que la estructura polimórfica tipo A es más compacta por lo que absorbe un menor contenido de agua, mientras que el patrón de difracción tipo-B es más abierta logrando absorber mayor cantidad de agua lo que lleva al desorden granular (Kou et al., 2022; Sifuentes et al., 2020) siendo además que la estructura tipo-A llega ser más resistente a los tratamientos químicos y al procesamiento y se favorece a formarse en exceso de agua ya que las moléculas de agua podrían lograr estabilizar la estructura de hélice del almidón mediante fuerzas van der Waals (Ma et al., 2018).

El contenido de amilopectina tiene una relación directa con el arreglo cristalino y el grado de cristalinidad de los almidones nativos, lo cual es importante para la formación de las espumas, ya que almidones con bajo índice de cristalinidad presentan baja capacidad de absorción de agua generando la formación de poros más grandes y una estructura más heterogénea afectando la resistencia mecánica de la espuma (Cruz-Tirado et al., 2019). Como se observa en la Tabla 5, existe variación en el porcentaje de cristalinidad en los tres almidones nativos de  $44.18\% \pm 2.16$ ,  $31.43\% \pm 4.56$  y  $22.93\% \pm 0.97$  para WS, PS y HS, respectivamente (Yang et al., 2019; Dome et al., 2020; Cai et al., 2024). Estos resultados se asocian directamente con el contenido de amilopectina/amilosa (Tabla 5), donde a mayor a contenido de amilopectina, mayor porcentaje de cristalinidad.



**Figura 16.** Patrones de difracción de rayos X de los almidones nativos HS, PS y WS.

#### 1.4 Propiedades térmicas por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la Tabla 9 se presentan los parámetros térmicos de temperatura inicial ( $T_o$ ), la temperatura de pico ( $T_p$ ), la temperatura final ( $T_f$ ), el diferencial de temperatura ( $\Delta T$ ) y la entalpía de fusión ( $\Delta H$ ) obtenidos de los termogramas de DSC de los almidones nativos. El parámetro  $T_o$  indica la temperatura de inicio de la gelatinización que empieza en la región amorfa del almidón, mientras que  $T_f$  se relaciona con la temperatura de gelatinización (disrupción granular o pérdida del orden cristalino) (Sifuentes et al., 2020). De acuerdo con los resultados obtenidos, PS presentó la menor  $T_o$  (59.71 °C) comparado con WS y HS (66 °C y 72.63 °C, respectivamente), siendo que PS presenta un patrón tipo-B, con una estructura más abierta y un tamaño de gránulo más grande, relacionándose con la disrupción de cristales menos estables en el gránulo. En cuanto a  $T_p$  el rango fue HS > WS > PS, este efecto se debe a que el HS presenta alto contenido de AM permitiendo la formación de complejos de inclusión con fosfolípidos otorgando mayor estabilidad al gránulo, limitando la absorción de agua y de hinchamiento reduciendo el efecto plastificante del agua y en consecuencia requiere mayor temperatura de gelatinización para desorganizar la estructura del gránulo, mientras que en el caso de WS y PS el efecto está dado por la AP.

Como se observó anteriormente, WS posee mayor porcentaje de cristalinidad que PS y un arreglo cristalino tipo A, es decir una estructura más organizada y compacta que PS requiriendo mayor temperatura de gelatinización ( $T_p$ ). Mientras que,  $T_f$  presentó un comportamiento similar que en  $T_o$  y  $T_p$ , lo que estaría explicado por lo mencionado

previamente. Finalmente,  $\Delta T$  se asocia con la homogeneidad de los cristales al interior del gránulo del almidón, donde a mayores valores se asocia a mayor heterogeneidad en el tamaño de los cristales, siendo el comportamiento  $HS > PS > WS$ , este efecto estaría dado con el contenido de amilosa, siendo esta la responsable en la heterogeneidad de los cristales. Además de la gelatinización, durante el procesado por extrusión a altas temperaturas, el almidón comienza a degradarse debido a la parcial despolimerización de la amilosa y la amilopectina, siendo que el peso molecular de la amilopectina disminuye en un factor de 15, mientras que la amilosa sólo 1.5 veces (García-Guzmán et al., 2022) lo que provoca que entrecrucen entre ellos mismos, permitiendo que pueda expandir.

Con todo lo anterior se puede decir que DSC permite elucidar el comportamiento térmico durante el proceso de extrusión que el almidón puede tener y como sus diferencias entre las tres fuentes botánicas generarán cambios en las condiciones de extrusión durante la modificación y posteriormente en la obtención de las espumas, siendo que se espera que HS por el alto contenido de amilosa requiera un mayor perfil de temperaturas y esfuerzos de corte dado por la velocidad del tornillo para poder desorganizar la estructura cristalina de los gránulos del almidón.

**Tabla 9.** Parámetros térmicos y porcentaje de cristalinidad relativa de los almidones nativos CS, PS y HS.

Tipo de almidón	$T_o$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta T$	$\Delta H$	Cristalinidad Relativa (%)
WS	66.01 ± 0.02	70.04 ± 0.01	74.62 ± 0.01	8.61	13.02 ± 0.01	44.18 ± 2.16
PS	59.71 ± 0.09	63.89 ± 0.01	68.79 ± 0.12	9.08	15.16 ± 0.0007	31.43 ± 4.56
HS	72.63 ± 0.12	85.54 ± 0.01	103.73 ± 0.04	31.1	13.57 ± 0.11	22.93 ± 0.97

La Etapa 1 de caracterización de los almidones nativos permitió corroborar o confirmar diferencias presumibles entre los tres tipos de almidón: WS, PS y HS. El contenido de amilosa

varió entre 5 y 64%, mientras que, el tamaño de gránulo fue de 0.3 hasta 70  $\mu\text{m}$ , siendo PS el de mayor tamaño. El porcentaje de cristalinidad se vio afectada directamente por el contenido de amilopectina, donde WS presentó mayor valor. El orden cristalino y el contenido de amilosa afectaron las propiedades térmicas mostradas por los tres almidones, siendo HS quien reportó mayor temperatura de gelatinización y  $\Delta T$ . Estas diferencias permitieron estudiar y evaluar el efecto del tamaño de gránulo, el contenido de amilosa y la estructura del almidón sobre la modificación por REX y las propiedades de espumas a base de almidón.

## 2. Etapa 2: Modificación del almidón mediante REX

Una vez caracterizados los almidones nativos, se procedió a realizar la modificación química mediante extrusión reactiva (REX). Se emplearon cinco tratamientos para modificar cada almidón siendo OSA, ácido cítrico (CA) y tres mezclas de ambos en diferentes proporciones denominadas como modificaciones duales de OSA:CA en relación 1:1 (D1:1), 1:2 (D1:2) y 2:1 (D2:1). La nomenclatura con respecto al tipo de almidón fue ceroso (WS), alto en amilosa (HS) y papa (PS) y la modificación química, por ejemplo, WS-OSA y WS-D1:1, corresponde al almidón ceroso modificado con OSA y almidón cerosos modificado en una relación OSA:CA.

### 2.1 Análisis de la modificación química del almidón por espectroscopía

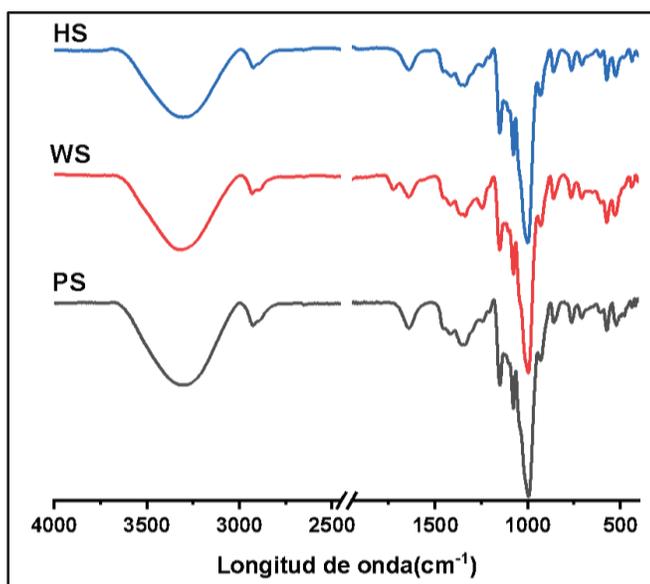
#### 2.1.1 Análisis por espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

La evaluación por espectroscopía infrarroja por FTIR (Figura 17) se realizó con el fin de observar los cambios en la estructura química del almidón modificado por REX. WS, PS y HS fueron utilizados como blancos para indicar las diferencias con respecto a los almidones modificados. La banda en  $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones de tensión de los enlaces O-H, mientras que las señales alrededor de  $2930$  y  $1643\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los enlaces de vibración de los grupos C-H de la unidad de glucosa y al agua presente en el almidón, respectivamente. Finalmente, las bandas en  $1150$ ,  $1081$  y  $1015\text{ cm}^{-1}$  se asocian a los enlaces de tensión C-O del anillo anhidro-glucosídico (Zhu et al., 2021; Lee & Chang, 2019). En la Tabla 10 se enlistan las bandas características del almidón.

**Tabla 10.** Asignaciones de las señales de los espectros FTIR obtenidos del almidón nativo.

Grupo funcional	Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) en WS	Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) en PS	Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) en HS
O-H vibración de tensión	3316	3311	3307

C-H vibración de tensión	2930	2930	2924
C-O asociado con el grupo OH	1638	1638	1638
CH <sub>2</sub> deformación simétrica	1453	1453	1453
CH <sub>2</sub> flexión simétrica	1420	1420	1414
C-H simétrico	1340	1347	1340
C-O-C tensión asimétrica	1150	1150	1150
C-O vibración de tensión	1078; 994	1078; 994	1078; 994
C-O-C vibración del anillo glucosídico	927, 859, 764	927, 859, 764	930, 859, 764



**Figura 17.** Espectros de FTIR de los almidones nativos: HS, WS y PS.

### **Efecto del tipo de agente químico**

De acuerdo con los resultados obtenidos en la Figura 18 que corresponde a los resultados de FTIR, se encontró que los tres tipos de almidón en todos los tratamientos químicos procesados mediante REX presentaron las bandas características del almidón mencionadas en la Tabla 10. Los almidones modificados con OSA presentaron una nueva banda amplia en  $1725\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los enlaces de vibración de tensión del grupo carbonilo C=O asociado a la

esterificación del almidón y otra nueva banda estrecha y corta en  $1525\text{ cm}^{-1}$  asignado al enlace de vibración asimétrica del grupo carboxilato  $\text{RCOO}^-$  formado en condiciones alcalinas formando la sal  $-\text{COONa}$  de los grupos carboxilo sin esterificar (Liu et al., 2018); la aparición de ambas bandas indica que la adición de OSA modificó al almidón (independientemente de la fuente botánica) mediante esterificación (Gao et al., 2021; Tong et al., 2019).

Por otro lado, al modificar el almidón con CA mostró igualmente la banda del grupo éster carbonilo  $\text{C}=\text{O}$  en  $1725\text{ cm}^{-1}$  (Hu et al., 2021), independientemente del tipo de almidón y contrario a OSA, la intensidad de la banda del enlace covalente del éster carbonilo en  $1725\text{ cm}^{-1}$  es más intensa y fina al modificar con CA, lo que indica mayor esterificación. Además, la banda en  $1643\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace de vibración de flexión del grupo O-H del agua ligada (Wang et al., 2021), es intensa y amplia en los almidones con CA. Dado que los puentes hidrógeno son las interacciones principales entre las moléculas de agua y el almidón, el aumento de la intensidad dicha banda en  $1643\text{ cm}^{-1}$  indica mayor interacción entre ambos promoviendo uniones inter e intra moleculares aumentando el grado de modificación, tal como lo reportado por Zhu et al. (2021) al modificar almidón de arroz con diferentes agentes químicos, concluyendo que el contenido de agua aumenta el grado de esterificación, mientras que agentes esterificantes en su forma ácida y anhídrido aumentan las interacciones entre el almidón y el agua interna (agua ligada).

Las diferencias en la intensidad de la banda a  $1723\text{ cm}^{-1}$  y la aparición de la banda a  $1525\text{ cm}^{-1}$  en OSA y  $1643\text{ cm}^{-1}$  en CA, son explicadas por la estructura química y el mecanismo de esterificación de los agentes reactantes. OSA presenta una cadena alifática terminal siendo el almidón-OSA una estructura anfifílica. Por otro lado, el CA tiene una estructura de múltiples ácidos carboxílicos que puede además hidrolizar y entrecruzar el almidón (Gerezgiher & Szabó, 2022), dependiendo de las condiciones de la reacción, por lo que este último podría estar aumentando el grado de sustitución del almidón (DS), lo cual se muestra más adelante en el análisis de grado de sustitución y NMR.

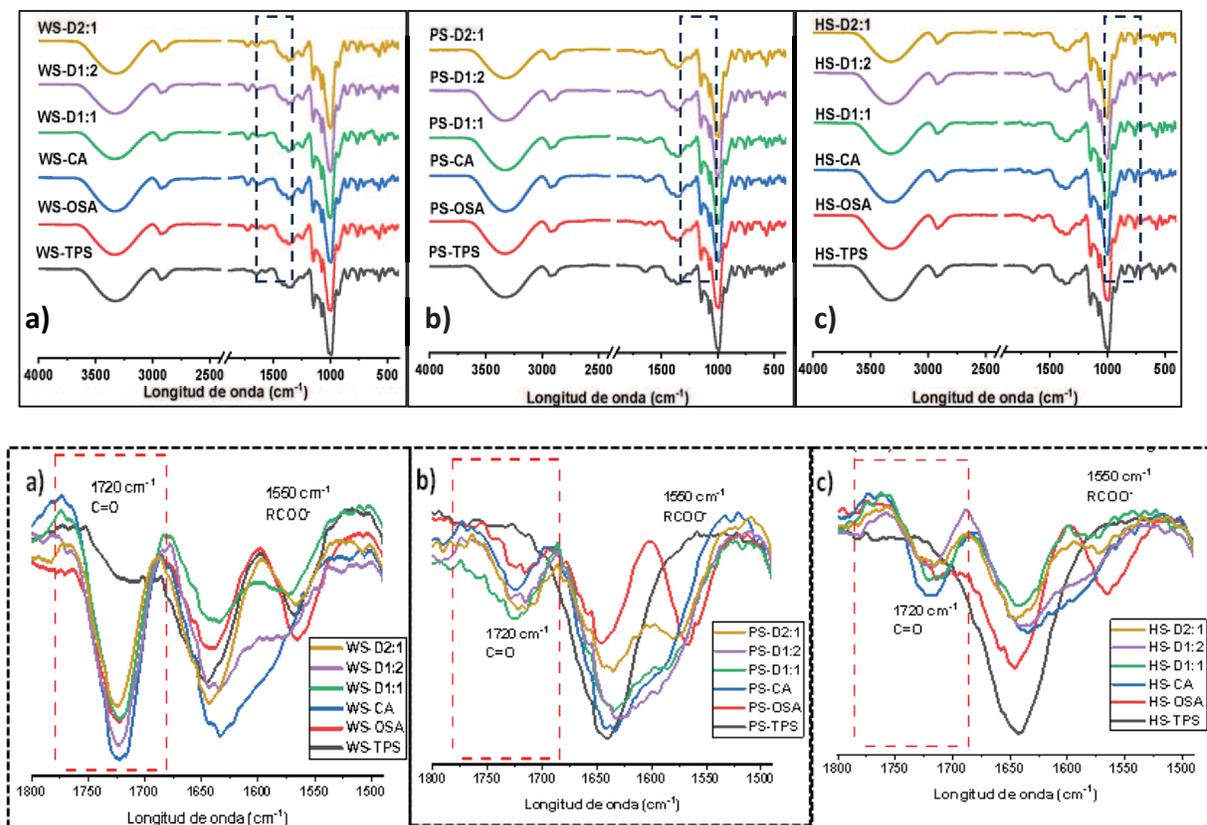
Por otro lado, en las mezclas duales se observa en todas las relaciones (D1:2, D1:1 y D2:1; tanto en WS, PS y HS) la aparición de la banda en  $1725\text{ cm}^{-1}$  asegurando la modificación por esterificación. De igual manera presentaron la banda en  $1525\text{ cm}^{-1}$  siendo más intensa y fina en D2:1 indicando que OSA predominó sobre CA. Mientras que en la mezcla D1:2 por la forma ancha e intensa de la banda a  $1725\text{ cm}^{-1}$ , CA influyó en mayor grado en la modificación que su contraparte soportada por la aparición de la banda a  $1643\text{ cm}^{-1}$  característica de CA. Con base a los resultados de las mezclas duales obtenidas bajo las mismas condiciones de proceso y de formulación, se encontró que el agente químico en mayor proporción predominó sobre la

esterificación, y que de acuerdo con el aumento en la intensidad de la banda en  $1725\text{ cm}^{-1}$ , el grado de modificación incrementó en el orden  $CA > D1:2 > D1:1 > 2:1$  y OSA independientemente del tipo de almidón.

### **Efecto del contenido de amilosa (AM)**

Al igual que el tipo de agente químico, se observaron variaciones en la intensidad de las bandas de dado por el contenido de amilosa. En la Figura 18, la banda del grupo  $C=O$  es más intensa a menor contenido de AM siendo el orden  $WS > PS > HS$  lo que indica que el grado de esterificación es inversamente proporcional al contenido de AM. Cabe señalar que en PS (almidón normal) no varió la intensidad en  $1725\text{ cm}^{-1}$  independientemente de la modificación química, lo cual está relacionado con las características intrínsecas de PS, como son el tamaño del gránulo y la estructura cristalina tipo-B, lo que ocasiona un aumento en la viscosidad durante el proceso REX reduciendo el grado de modificación debido al aumento en las uniones almidón-agua que limita su interacción con el agente químico, dificultando el ingreso de este último a las cadenas del almidón. No obstante, en  $1643\text{ cm}^{-1}$  si se encontraron variaciones en la amplitud en esta banda relacionada con la unión agua-almidón, lo cual confirma la capacidad de absorción de PS, observado en mayor detalle la amplitud de la banda en PS-CA. Con base a lo anterior el contenido de AM afecta directamente el grado de esterificación independientemente del tipo de modificación química, explicado porque la modificación se lleva a cabo principalmente en los puntos de ramificación de la amilopectina específicamente en las regiones amorfas del gránulo de almidón. Altos contenidos de AM limitan la modificación del almidón debido a que, por la estructura lineal de AM, se requieren mayores temperaturas y esfuerzos de cizallamiento para la desorganización de los gránulos de almidón, mientras que grandes contenidos de amilopectina inducen menores temperaturas de fusión, menor viscosidad y menores esfuerzos de cizallamiento lo que favorece la esterificación del almidón (López-Silva et al., 2019; Alimi & Workneh, 2018).

FTIR confirma que la esterificación del almidón por REX se llevó a cabo exitosamente. El tipo de agente químico varía el grado de modificación del almidón dado por la estructura química e interacción con el almidón. En los almidones duales, el agente en mayor proporción es quien predomina la esterificación y finalmente, el grado de modificación es inversamente proporcional al contenido de AM.

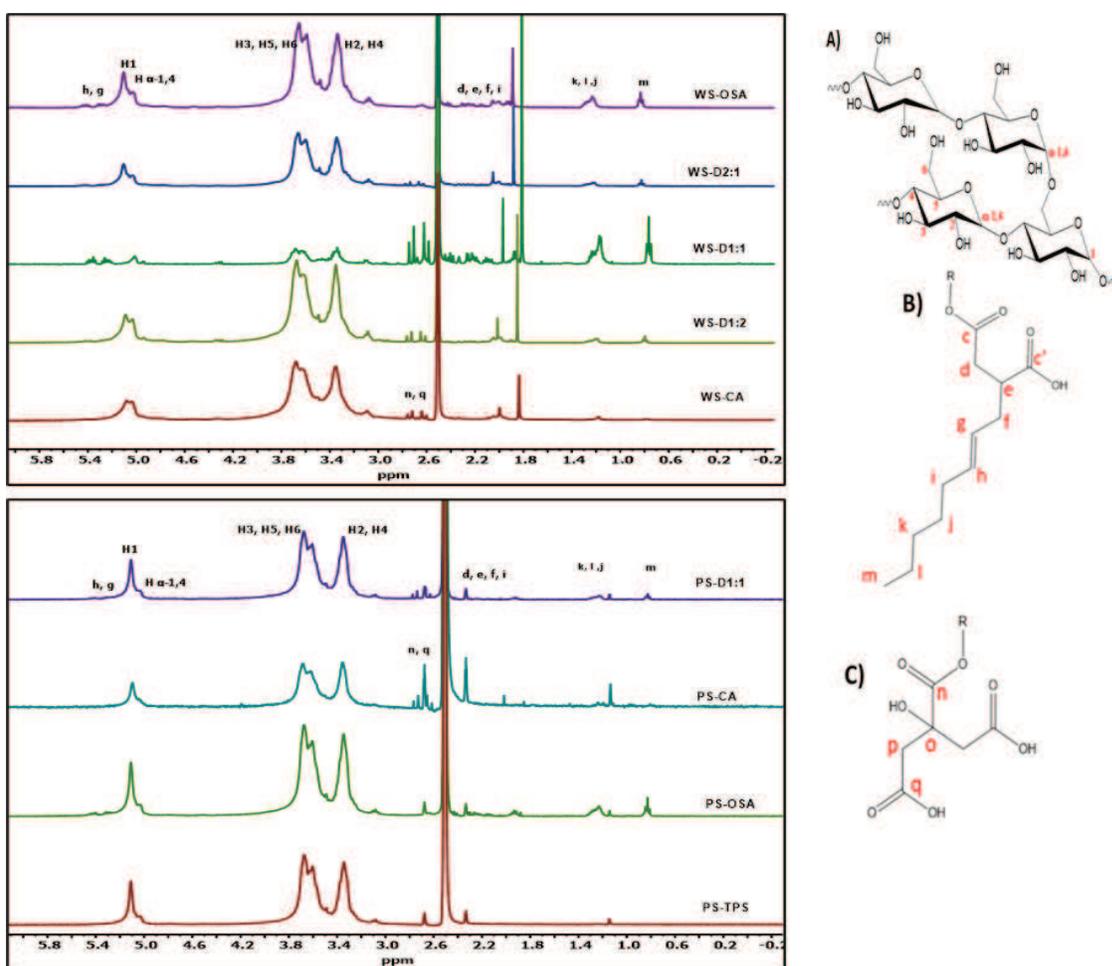


**Figura 18.** Espectros infrarrojos de los tratamientos modificados con OSA, CA y dual en tres proporciones de OSA:CA 1:1, 1:2 y 2:1. Clasificados de acuerdo con el tipo de almidón: a) ceroso (WS), b) papa normal (PS) y c) alto en amilosa (HS).

### 2.1.2 Confirmación de la modificación química por resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ RMN)

Con el fin de establecer que efectivamente se llevó a cabo la modificación química de los almidones procesados por REX, se obtuvieron los espectros de  $^1\text{H}$  RMN del TPS (Figura 19) obteniendo los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) característicos del almidón entre 3.15 ppm y 5.50 ppm. Los picos 5.2 ppm, 5.0 ppm y 4.9 ppm se asocian a los protones H1 de los enlaces D-( $\alpha$ -1,4), D-( $\alpha$ -1,6) y D-( $\alpha$ -grupo terminal), respectivamente. Así también los picos de H2, H3, H4, H5 y H6 asociados a los  $\delta$  en 3.25, 3.65, 3.35, 3.55 y 3.68 ppm (Wang et al., 2021). Los almidones modificados por REX sus  $\delta$  fueron similares al TPS, sin embargo, nuevas señales aparecieron dependiendo del tipo de agente químico. Almidón-OSA presentaron nuevos picos en los desplazamientos químicos en 2.64, 2.43, 2.20, 5.31, 5.40, 1.90, 1.22, 1.27, 1.24 y 0.80 ppm, correspondiente a las señales de los protones Hd, He, Hf, Hg, Hh, Hi, Hj, Hk, Hl y Hm, respectivamente. Dichos desplazamientos químicos corresponden al OSA, donde las señales

en 5.31 y 5.40 ppm corresponden a los protones del enlace vinil indicando que la cadena del OSA se ancló al almidón mediante reacción de esterificación (Shi et al., 2021). De igual manera aparecieron nuevas señales de los almidones modificados con CA en los  $\delta$  en 2.5-2.38 ppm correspondiente al grupo metileno del CA, confirmando reacción de esterificación entre el almidón-CA (Kapelko-Zeberska et al., 2oleic acid) (Kapelko-Zeberska et al., 2016). Estas señales en los desplazamientos químicos de protón de OSA y CA aparecieron incluso en las modificaciones duales, confirmando la formación del enlace C=O unido al almidón sin importar el tipo de almidón (WS, PS y HS) y la proporción de agente dual (D1:1, D2:1, D1:2). Por lo que el uso de  $^1\text{H}$  RMN confirmó la modificación química del almidón mediante reacciones de esterificación llevado a cabo por REX.



**Figura 19.** Espectros de resonancia magnética de protón de los almidones modificados (izquierdo) y sus asignaciones en los desplazamientos químicos correspondientes a la estructura química de A) almidón, B) OSA y C) CA.

### 2.1.3 Análisis de los cambios cristalinos

Se utilizó difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) con el fin de evaluar el efecto del proceso REX sobre los almidones modificados y su influencia en la estructura cristalina. Inicialmente, se evaluaron los tres almidones sin modificar (WS-TPS, PS-TPS y HS-TPS) encontrando variaciones entre ellos. Como se observa en la Figura 20, WS-TPS presentó picos de difracción característicos en  $2\theta = 7, 11.7^\circ, 13^\circ, 17.5$  y  $18.2^\circ$ . Mientras que PS-TPS en  $2\theta 15.5^\circ, 17.5^\circ, 18.2^\circ$  y  $23.1^\circ$ . Finalmente, HS-TPS presenta picos de difracción  $2\theta$  en  $11.8^\circ, 13.2^\circ, 17.2^\circ$  y  $22.7^\circ$ . Estas señales en los tres tipos de almidón corresponden a la estructura polimórfica tipo-B (Rodríguez-García et al., 2021).

Esto indicaría que el proceso de extrusión promueve la formación de una estructura más abierta e hidratada independientemente del tipo de almidón. Por otro lado, se observan diferencias en el porcentaje de cristalinidad, Figura 21, siendo el orden HS-TPS>PS-TPS>WS-TPS con valores de 18.96, 9.97 y 7.21%, respectivamente. Es importante señalar que, pese a que la amilopectina es la encargada de otorgar la cristalinidad del almidón, HS-TPS tiene mayor porcentaje de cristalinidad ( $\approx 19\%$ ) debido a la presencia de gránulos intactos (tal como se muestra en SEM más adelante), puesto que tal como se observó en DSC, HS nativo el rango de temperatura de gelatinización es mayor que PS y WS.

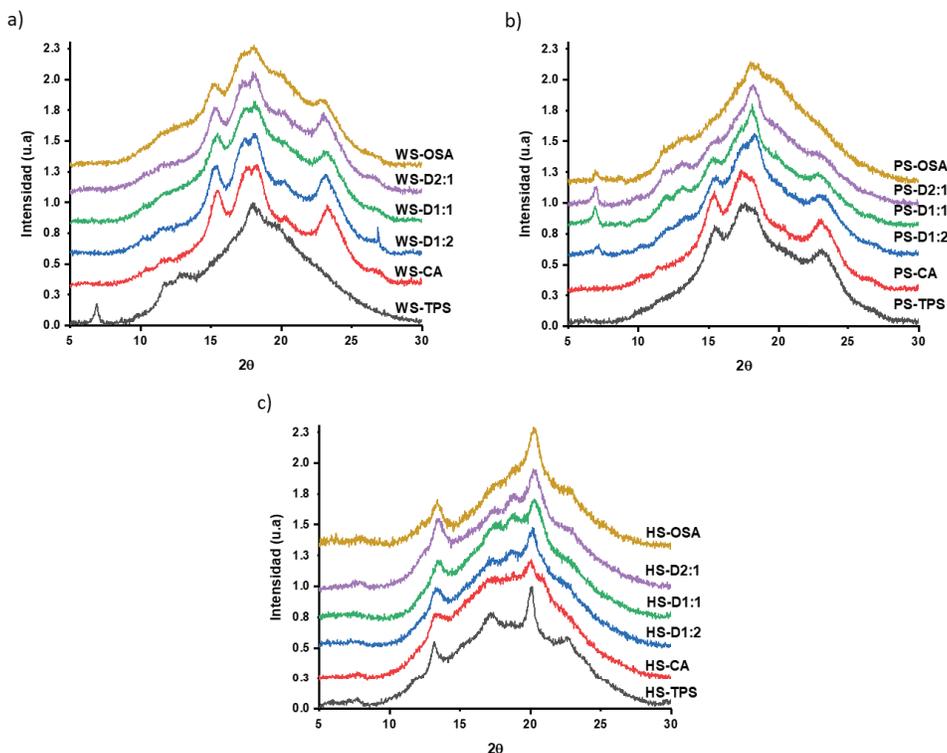
#### **Cambios cristalinos con respecto al tipo de agente químico**

Una vez modificados por REX, se observaron cambios en los patrones de difracción. En WS modificado aparecieron dos nuevos picos  $2\theta = 15.2^\circ$  y  $23.2^\circ$  correspondientes a la estructura polimórfica tipo B. La aparición de estos dos nuevos picos indica que la esterificación de WS, independientemente del tipo de agente químico, promueve la reorganización y empaquetamiento del almidón a una estructura más estable. Por otro lado, al modificar PS por REX aparecieron dos nuevas señales (excepto en CA) en  $2\theta$  en  $7^\circ$  y  $13^\circ$  correspondientes a la estructura polimórfica tipo B. De igual manera, en PS (Figura 20b) hubo una disminución en la intensidad y la definición de los picos  $15^\circ, 18^\circ$  y  $23^\circ$  de los almidones duales. Mientras que el porcentaje de cristalinidad, PS-CA presenta mayor valor de 13.3% que PS-OSA de 4.36%, dado que CA como se mencionó anteriormente en FT-IR promueve la hidrólisis (despolimerización) y entrecruzamiento de las cadenas de almidón, generando un aumento en la cristalinidad porque se promueve la movilidad de las cadenas permitiendo mayor reordenamiento de estas, mientras que OSA por su alto peso molecular, comparado con CA,

genera impedimento estérico promoviendo una estructura más amorfa. Con lo anterior mencionado, se observa que, en las modificaciones duales, el porcentaje de cristalinidad no presenta variaciones en D1:2, D1:1 y D2:1, por lo que indicaría un efecto sinérgico entre OSA-CA.

La modificación química contrario a PS y WS no afectó la estructura cristalina de HS. Solo se observa diferencia de HS-TPS con HS-modificados es la disminución en la intensidad de los picos, sin cambios importantes en los patrones de difracción, esto debido al alto contenido de AM promueve una estructura más estable, siendo además que los grados de sustitución (DS) son más bajos (Figura 21), comparados con WS y PS, de 0.055, 0.024, 0.024, 0.026 y 0.011 en HS-CA, HS-D1:2, HS-D1:1, HS-D2:1 y HS-OSA, respectivamente.

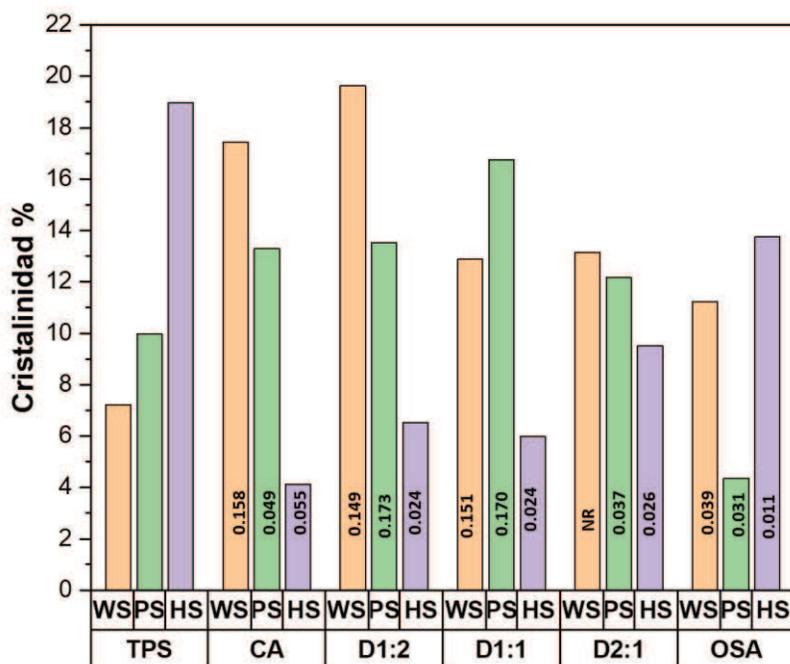
Este comportamiento podría sugerir que la esterificación en HS se da principalmente en las regiones amorfas localizadas en la periferia del gránulo (Bai et al., 2014) que, debido a las diferencias en la estructura química entre CA y OSA, CA genera mayor DS atribuido a que hidroliza las cadenas de almidón promoviendo cadenas más cortas y mayores sitios disponibles para formar enlaces éster (Karma et al., 2022) mientras que, OSA por su estructura molecular se localiza en la periferia dejando intacto la estructura sólida granular (López-Silva et al., 2019), tal como se pudo observar mediante SEM, lo que explica que HS-OSA tuvo un ligero descenso en el porcentaje cristalino comparado a HS-TPS de  $\approx 19$  a  $\approx 15\%$ .



**Figura 20.** Patrones de difracción de XRD de almidón WS, PS y HS esterificados con CA, OSA y duales.

### **Cambios cristalinos con respecto al contenido de AM**

Al comparar los tres tipos de almidón y sus cambios en la estructura cristalina y DS, se puede establecer que dado que la esterificación se da principalmente en la amilopectina (Alimi & Workneh, 2018) ya que WS presentó el mayor DS con respecto a PS y HS. En la Figura 21, se relaciona el grado de sustitución con la cristalinidad para evaluar la reorganización o recristalización de las cadenas de almidón. Se observa que a mayor DS aumenta la cristalinidad. Mientras que mayor contenido de amilosa limita la esterificación otorgando una estructura más desordenada. De igual manera, CA promueve mayor cristalinidad que OSA. Las modificaciones en HS presentaron un nuevo pico de difracción  $2\theta$  en  $20.3^\circ$  correspondiente a la estructura polimórfica tipo V (Wang et al., 2021; Qin et al., 2019), debido a que HS es rico en amilosa explicando la aparición de dicho pico de difracción a diferencia de WS y PS.



**Figura 21.** Comparativo del porcentaje de cristalinidad y grado de sustitución DS (valores internos) de almidones esterificados: WS, PS y HS con OSA, CA y duales.

Este tipo de arreglo cristalino en  $17^\circ$  se relaciona con la conformación de una sola hélice de cadena de amilosa debido a su rápida reorganización y mayor estabilidad, mientras que el pico en  $20^\circ$  se relaciona igualmente con la formación de complejos de amilosa- lípido (Agama-Acevedo et al., 2018). Esta última señal se ve con mayor intensidad al aumentar el contenido de OSA (HS-OSA), ya que al poseer una cadena alifática (terminación -OH) forma los complejos de inclusión con lípidos. Es por ello, como se mencionó previamente en DSC, HS nativo requiere mayor temperatura de gelatinización y esfuerzos de corte para poder plastificarlo, aunado que al tener una estructura altamente lineal impide la absorción de agua que es el vehículo que promueve las reacciones de esterificación lo que mantiene su estructura granular intacta con bajos DS, independientemente del tipo agente químico.

El estudio por XRD permitió confirmar diferencias dado por el tipo de agente químico y contenido de AM, y como afectan a la modificación química y por ende a las propiedades térmicas, estructurales y cristalinas, lo que a su vez se espera que repercutan en la obtención de las espumas.

### 3. Etapa 3: Evaluación de las espumas a base de almidón modificado en mezcla con PVA

Una vez obtenidas las espumas a base de almidón modificado en mezcla con PVA se procedió a evaluar sus propiedades físicas, morfológicas, térmicas y sensibilidad al agua.

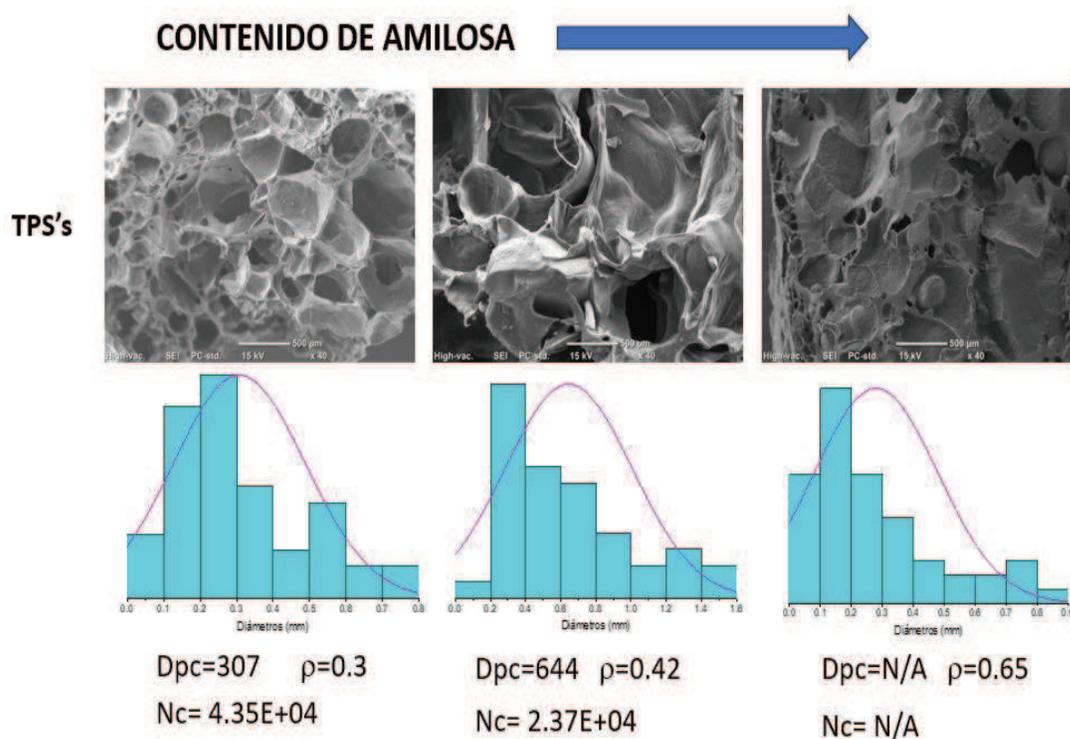
#### 3.1 Determinación de las propiedades físicas

Las propiedades físicas de las espumas se determinaron mediante la densidad aparente, morfología y parámetros relacionados e índice de expansión (ER), encontrando que el contenido de amilosa y el tipo de modificación química tuvieron efecto significativo en las propiedades de las espumas poliméricas.

#### Efecto del contenido de amilosa

En la Figura 22, se muestra la morfología de la sección transversal de las espumas, imagen adquirida por SEM. En general, en la morfología de las espumas TPS, predomina una estructura de celda cerrada, es decir, celdas aisladas entre sí por una pared entre cada una de ellas, independientemente del contenido de amilosa (5.56, 18.88 y 63 % de amilosa para WS, PS y HS, respectivamente). WS-TPS presentó celdas uniformes y con una distribución de tamaño de celda relativamente homogéneo, se alcanzó un diámetro promedio de celda (Dpc) de 307.14  $\mu\text{m}$ . Por su parte PS-TPS presentó una morfología irregular con un Dpc de 644.87  $\mu\text{m}$ , mientras, HS-TPS contrariamente no mostró una estructura de celdas y su densidad aparente (0.65  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) fue más cercana al material sólido sin espumar (1.17  $\text{g}/\text{cm}^3$ ). Entonces, se observó un incremento en el tamaño promedio de celda (Dpc) a mayor contenido de amilosa. Estos resultados se explican considerando que en WS hay una mayor absorción y mejor distribución del agua debido a que la amilopectina es la responsable de la absorción de agua en el almidón (Kou et al., 2022). Lo anterior es importante resaltarlo ya que en el caso de espumas de almidón el agua presenta dos funciones, la primera es como agente de disrupción y plastificación de la estructura de la amilopectina, la segunda y no menos importante es que una fracción de agua funciona como agente espumante en forma de vapor de agua (Meng et al., 2019). La mayor absorción de agua por WS (alto en amilopectina) favorece una mejor distribución de agua para la plastificación en toda la masa del material lo que permite que exista una fracción de agua (expandible) disponible para formar un mayor número de núcleos para el espumado y como consecuencia un menor Dpc, mayor densidad celular (Nc) y menor  $\rho = 0.3 \text{ g}/\text{cm}^3$  (Ver Figura 22). Mientras que, un contenido de amilosa del

18% da lugar a una restricción o limitación al acceso del agua, debido a que el contenido de amilopectina disminuyó hasta un 14 %, aproximadamente, lo que promueve una buena distribución de agua para la plastificación del almidón, pero pobre distribución y cantidad de agua para el espumado, generando menos puntos de nucleación y por lo tanto celdas con mayor Dpc. Respecto al HS-TPS, este presentó el establecimiento de una morfología de celdas altamente irregulares, debido a esto la densidad disminuyó casi un 50% comparado con el compuesto sin espumar, lo que se asoció, al incremento en el contenido de amilosa lo que disminuye la fracción de amilopectina responsable de la absorción de agua; y este caso en particular se reduce hasta un 60 %, por lo que evidentemente la cantidad de agua absorbida fue mucho menor respecto al WS y por lo tanto la fracción de agua que actuó como agente espumante fue mínima (ver Figura 22). Esto último también se asoció con lo reportado por Da-Figueiró et al. (2022) quienes indican que al termo-plastificar, las macromoléculas de amilosa confieren al material mayor viscosidad restringiendo la nucleación y crecimiento de celdas en este tipo de sistemas.



**Figura 22.** Micrográficas de SEM de las espumas TPS:PVA de WS, PS y HS (izquierda a derecha)

Otro factor que corrobora el pobre acceso del agua a los diferentes sistemas de almidón, es el incremento en la cristalinidad de los diferentes almidones termoplastificados, donde se alcanza un porcentaje de cristalinidad de 7, 10 y 19 % (Figura 21) en función del incremento en el contenido de amilosa, es decir, la amilosa en los gránulos evita el acceso del agua plastificante para la disrupción del gránulo, lo que hace que el HS conserve casi en su totalidad la cristalinidad del gránulo nativo, 22.93 % (ver Tabla 9) y por lo tanto una pobre plastificación.

Respecto a la densidad aparente ( $\rho$ ) del material extruido sólido fue de  $1.17 \text{ g/cm}^3$ , siendo mayor al valor de las espumas a base de almidón TPS, independientemente del contenido de amilosa con un orden de  $0.30 \pm 0.03$ ,  $0.42 \pm 0.04$  y  $0.65 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$  para los WS-TPS, PS-TPS y HS-TPS, respectivamente. Mientras el ER fue de  $3.95 \pm 0.41$ ,  $2.75 \pm 0.92$  y  $1.79 \pm 0.17$ , para WS-TPS, PS-TPS y HS-TPS, respectivamente. Los resultados obtenidos muestran que la densidad aparente de las espumas es directamente proporcional al contenido de amilosa; ya que, como antes se mencionó, la amilosa al limitar la absorción de agua dentro del gránulo de almidón no favorece la generación de celdas y la expansión del material plastificado, dando lugar a una mayor densidad. Otro factor que limita la expansión de este tipo de materiales es la estructura lineal de la amilosa lo que también forma espumas densas y compactas (Cruz-Tirado et al., 2019).

**Tabla 11.** Propiedades de las espumas a base de almidón modificado mezclado con PVA.

Tratamiento	Grado de sustitución (DS)	Diámetro promedio de celda (Dpc) (µm)	Densidad (ρ) (g/cm <sup>3</sup> )	Índice de expansión	Densidad celular (Nc) (N° Celdas/cm <sup>3</sup> )	Compresión (N)	% Cristalinidad	
WS	TPS	ND	307.14	0.30 ± 0.03 <sup>b</sup>	3.95 ± 0.41 <sup>c</sup>	2.58x10 <sup>5</sup>	4.93 ± 0.73 <sup>b</sup>	4.59
	OSA	0.039	530.39	0.41 ± 0.04 <sup>b,c</sup>	2.85 ± 0.30 <sup>b</sup>	4.35x10 <sup>4</sup>	14.54 ± 4.05 <sup>a,c</sup>	5.87
	D2:1	0.034	ND	0.74 ± 0.06 <sup>a</sup>	1.57 ± 0.12 <sup>a</sup>	ND	10.51 ± 2.28 <sup>a,b</sup>	8.04
	D1:1	0.151	317.51	0.76 ± 0.09 <sup>a</sup>	1.53 ± 0.18 <sup>a</sup>	1.08x10 <sup>5</sup>	10.19 ± 1.66 <sup>a,b</sup>	6.91
	D1:2	0.149	317.19	0.78 ± 0.13 <sup>a</sup>	1.49 ± 0.30 <sup>a</sup>	1.03x10 <sup>5</sup>	16.80 ± 1.79 <sup>c</sup>	7.14
	CA	0.158	239.64	0.51 ± 0.07 <sup>c</sup>	2.30 ± 0.30 <sup>b</sup>	4.11x10 <sup>5</sup>	13.23 ± 1.65 <sup>a,c</sup>	6.86
PS	TPS	ND	644.87	0.42 ± 0.04 <sup>a,c</sup>	2.75 ± 0.92 <sup>a</sup>	2.37x10 <sup>4</sup>	15.79 ± 1.49 <sup>d</sup>	5.29
	OSA	0.031	166.52	0.29 ± 0.04 <sup>a</sup>	4.07 ± 0.52 <sup>a</sup>	1.63x10 <sup>6</sup>	8.34 ± 1.39 <sup>c</sup>	4.82
	D2:1	0.037	313.99	0.16 ± 0.06 <sup>a</sup>	7.16 ± 1.31 <sup>b</sup>	2.78x10 <sup>5</sup>	4.10 ± 0.84 <sup>a</sup>	4.06
	D1:1	0.170	300.06	0.88 ± 0.09 <sup>b</sup>	1.33 ± 0.25 <sup>a</sup>	9.21x10 <sup>4</sup>	4.02 ± 0.71 <sup>b</sup>	3.17
	D1:2	0.173	592.27	0.80 ± 0.13 <sup>b</sup>	1.46 ± 0.23 <sup>a</sup>	1.52x10 <sup>4</sup>	4.66 ± 0.89 <sup>a</sup>	3.43
	CA	0.149	711.44	0.73 ± 0.07 <sup>b,c</sup>	1.60 ± 0.53 <sup>a</sup>	1.04 x10 <sup>5</sup>	4.86 ± 1.28 <sup>a</sup>	5.36
HS	TPS	ND	ND	0.65 ± 0.06 <sup>a,b</sup>	01.79 ± 0.17 <sup>a</sup>	2.02x10 <sup>5</sup>	51.74 ± 0.44 <sup>b</sup>	2.71
	OSA	0.011	230.07	1.11 ± 0.52 <sup>b</sup>	1.46 ± 0.98 <sup>a</sup>	8.23x10 <sup>4</sup>	51.24 ± 0.10 <sup>a</sup>	3.4
	D2:1	0.026	101.44	0.63 ± 0.15 <sup>a,b</sup>	1.93 ± 0.35 <sup>a</sup>	4.44x10 <sup>6</sup>	51.24 ± 0.16 <sup>a</sup>	3.75
	D1:1	0.024	57.56	0.67 ± 0.13 <sup>a,b</sup>	1.78 ± 0.34 <sup>a</sup>	2.21x10 <sup>7</sup>	51.17 ± 0.14 <sup>a</sup>	4.47
	D1:2	0.024	180.22	0.47 ± 0.17 <sup>a</sup>	2.95 ± 1.57 <sup>a</sup>	1.03x10 <sup>6</sup>	51.39 ± 0.12 <sup>a,b</sup>	4.36
	CA	0.055	210.63	0.65 ± 0.07 <sup>a</sup>	6.67 ± 2.42 <sup>b</sup>	8.93x10 <sup>5</sup>	51.09 ± 0.07 <sup>a</sup>	5.19

Letras similares en una misma columna indican que no existen diferencias estadísticas significativas entre ellos a un nivel de significancia  $p < 0.05$ .

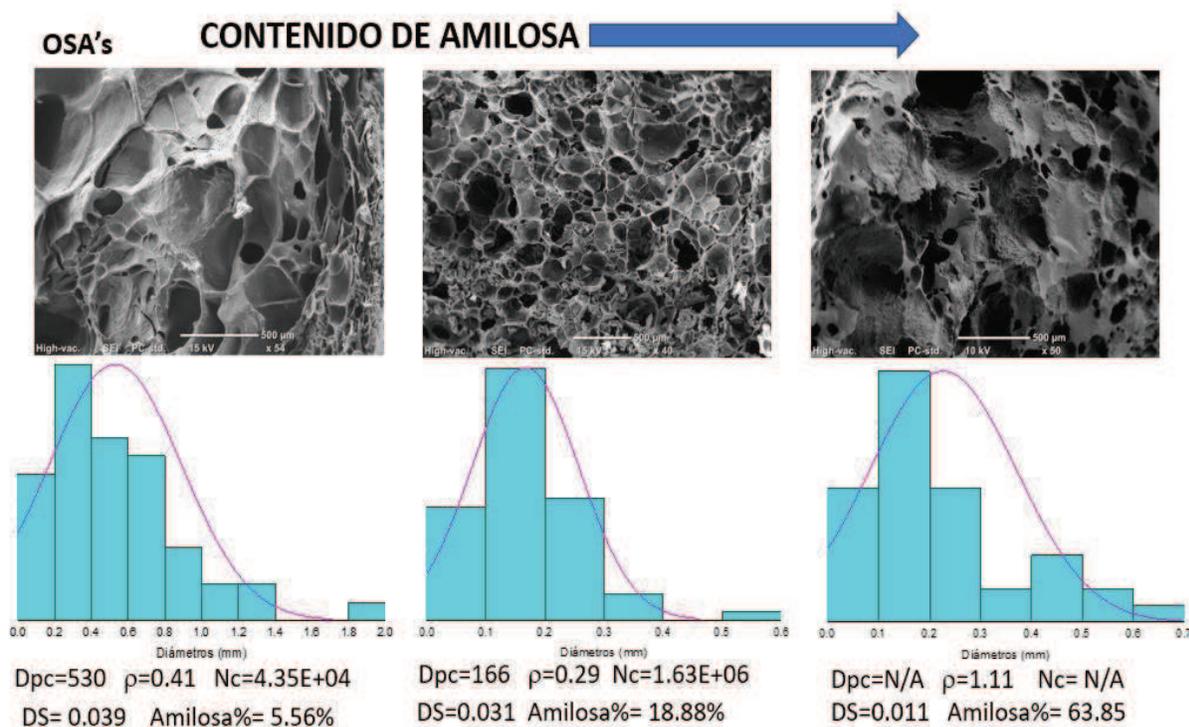
### Efecto de la modificación química

Una vez que el almidón se modificó con OSA, en la Figura 23 se muestra la morfología y el histograma que describe la distribución del diámetro de la celda. De acuerdo con análisis estadístico ANOVA, se evaluó el contenido de amilosa sobre la densidad de las espumas, ya que obtuvo un valor de  $p=0.47$ , es decir no mostró efecto significativo. Mientras que, la modificación química ( $p=0.001068$ ) y la interacción de los dos factores (contenido de amilosa: modificación química) tuvieron efecto significativo sobre la densidad de las espumas, siendo la interacción entre los dos factores ( $p=5.13 \times 10^{-10}$ ) la que mostró mayor efecto sobre la densidad.

Se encontró una disminución en el Dpc y un incremento en Nc de un orden de magnitud en función del incremento en el contenido de amilosa. Tal comportamiento, no solo se asocia al contenido de amilosa sino también a la disminución en grado de sustitución (DS), el cual en el caso del almidón bajo en amilosa (ceroso) fue de 0.039 % con una diferencia de 0.008 respecto al almidón de papa (0.031%). Al ser pequeña la diferencia, pero a mayor contenido de amilosa el material PS-OSA presentó una mejor estabilidad en el proceso de espumado alcanzando Dpc más pequeños y una distribución de diámetros de celda uniforme, y por lo tanto una densidad celular mayor, respecto al almidón bajo en amilosa (WS-OSA).

Es evidente que el DS y el incremento en el contenido de amilosa son factores que inciden sobre la expansión de este material (Figura 21) desde el almidón ceroso (5.56 %) a papa (18.8%), lo que puede dar un mejor balance en el comportamiento viscoelástico del material, que si bien presenta restricción a la expansión del material también una mayor estabilidad durante la nucleación, crecimiento y fijación de la celda. Pero si se asocia este DS al factor agua, y considerando que DS es un índice evaluado al total del material (amilosa/amilopectina) se tiene que la relación de DS/amilopectina total (AT) entonces la modificación en WS será mucho mayor en porcentaje alcanzando valores de  $DS/AT \times 100 = 0.070$ , mientras que para PS, la  $DS/AT \times 100 = 0.16$ , y si se considera que la modificación con OSA confiere un comportamiento más hidrófobo (Chen et al., 2015) al almidón, entonces al ser saturado en cuanto a modificación, el almidón WS-OSA también presentará una menor absorción de agua con respecto al almidón PS-OSA y por lo tanto menor cantidad de agua que funcione como agente espumante. Los valores de DS fueron los esperados, es decir la disminución en la modificación en función de un mayor contenido de amilosa y por lo tanto menor contenido de amilopectina, esta última la cual es responsable de reaccionar mayormente con el OSA.

Lo anterior se corroboró con el incremento hasta 63.85 % de amilosa en HS, es decir, al disminuir el contenido de amilopectina, provocó también un menor DS (Gao et al., 2021), alcanzando un valor de 0.011. Si bien el DS es muy bajo, el alto porcentaje de amilosa trae como consecuencia un material con menor contenido de agua disponible para la expansión y por lo tanto una viscosidad alta que evita que exista una expansión del material y por lo tanto sin una morfología regular. Esto último se asoció a la dificultad que presenta el almidón alto en amilosa para ser termo-plastificado, debido a que el exceso de amilosa no permite el acceso de agua y plastificantes hacia el interior del gránulo, siendo además la amilosa térmicamente más estable y resistente, no ocurre una completa plastificación, puesto que la cristalinidad de este almidón se mantiene en más de un 50% con gránulos intactos (Figura 22) generando además una mayor viscosidad limitando su procesamiento.



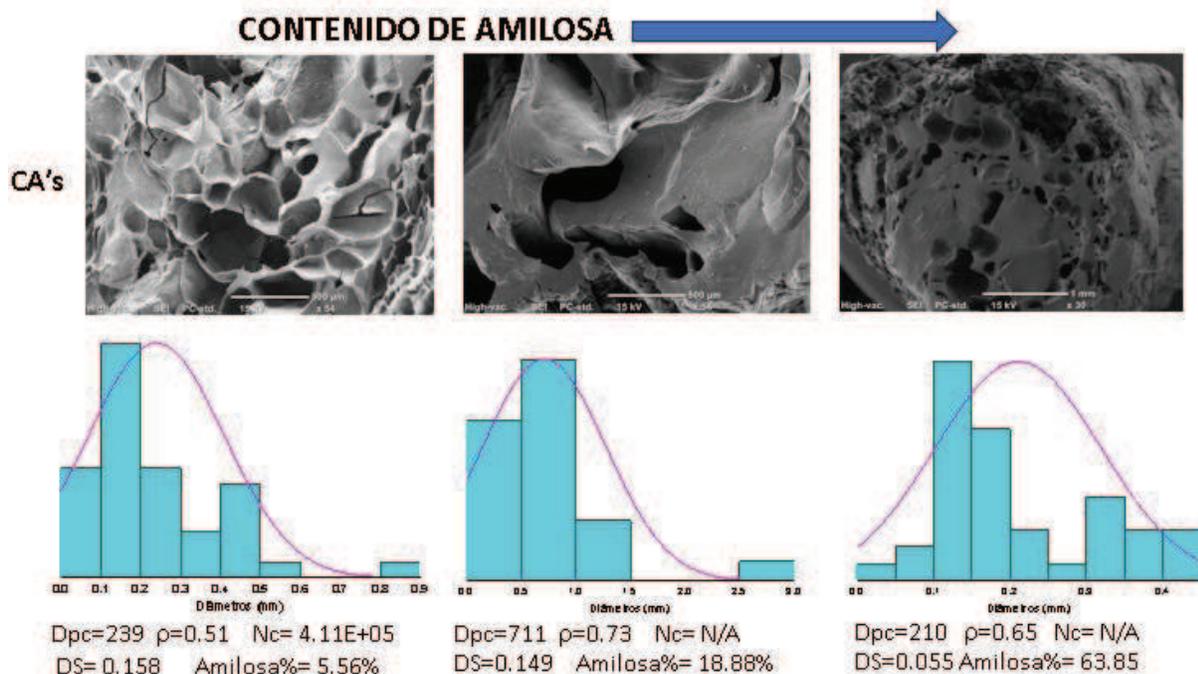
**Figura 23.** Morfología de las espumas con PVA de WS-TPS, PS-TPS y HS-TPS (izquierda a derecha) modificadas con OSA.

En la Figura 23 se puede observar que la densidad de este tipo de materiales también se asocia a los factores de % de amilosa y DS, pero deberá existir un balance entre ambos parámetros, como ocurrió en el PS-OSA que presentó la menor densidad aparente, menor tamaño de celda y alta densidad celular con respecto a los almidones WS-OSA, HS-OSA y almidones TPS. Por su parte, mediante la modificación con ácido cítrico (CA) y teniendo como

antecedente la acción de este reactante sobre el almidón que promueve el entrecruzamiento químico entre las macromoléculas de almidón (Ye et al., 2019) y además provoca la esterificación. En primera instancia se observó, como el incremento en el contenido de amilosa disminuyó significativamente el DS, desde un 0.158 para WS (5.56%) hasta 0.055 para HS (63.85%), lo que significa tal como se observó para el OSA, la disminución de amilopectina en el almidón da lugar a menos sitios donde, tanto el OSA como el CA, pueden actuar, es decir la modificación ocurre principalmente sobre los grupos funcionales en las cadenas de amilopectina. Ya que como se mencionó en los resultados de la sección 2.1.1, altos contenidos de amilosa limitan la modificación química del almidón debido a que, por su estructura lineal se requieren mayores temperaturas y esfuerzos de cizallamiento para la desorganización de los gránulos, mientras que altos contenidos de amilopectina inducen menores temperaturas de fusión, menor viscosidad y menores esfuerzos de cizallamiento lo que favorece la esterificación del almidón (López-Silva et al., 2019; Alimi & Workneh, 2018).

Respecto a la morfología y parámetros relacionados de las espumas modificadas con CA, en la Figura 24 se puede observar que a bajos contenidos de amilosa (WS-CA) se alcanzó a establecer una morfología con un Dpc de 239  $\mu\text{m}$ ,  $\rho$  de 0.51  $\text{g}/\text{cm}^3$  y Nc de 4.11E+05 Celdas/ $\text{cm}^3$ , mientras que para PS-CA no se estableció una morfología celular, si no que se incrementó la densidad aparente significativamente a 0.73  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Como fue de esperarse, el CA modificó notablemente el material a bajo contenido de amilosa entrecruzando las macromoléculas, lo que hace incrementar la viscosidad en el almidón modificado y estabilizando al momento de ocurrir el proceso de expansión, estableciendo así la morfología. Sin embargo, al incrementar el contenido de amilosa y manteniendo el DS (con una ligera diferencia de 0.009) el almidón de papa ya no mostró una morfología definida, es decir, el factor DS combinado con el incremento en el contenido de amilosa, restringen la expansión de este material.

Mientras para el caso de HS-CA que presentó una disminución del DS, similar a lo sucedido con OSA, genera mayor restricción a la nucleación y crecimiento de celdas, y por lo tanto no presentó una morfología definida. De forma general se observó que la densidad de los almidones espumados se incrementó notablemente con respecto al contenido de amilosa, independientemente de que el almidón sea modificado con OSA o CA.

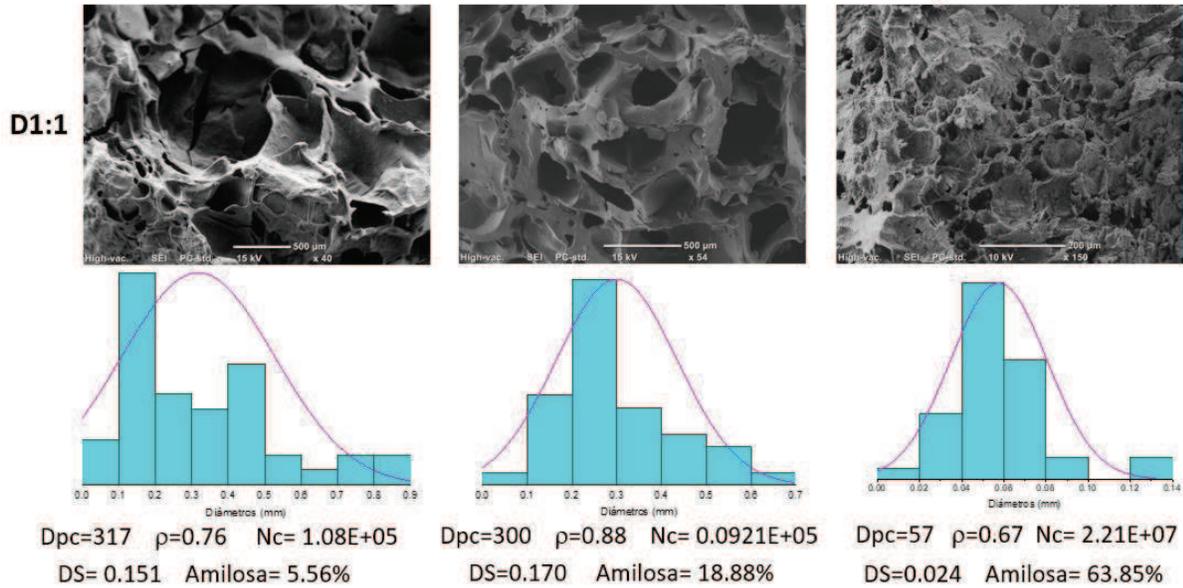


**Figura 24.** Morfología de las espumas con PVA de WS, PS y HS (izquierda a derecha) con CA.

Considerando el comportamiento observado para los diferentes almidones prístinos y aquellos modificados con OSA y CA se procedió a realizar modificaciones duales, con la finalidad de realizar un estudio en cuanto a los efectos combinados de cada agente modificante en un mismo almidón y con diferente contenido de amilosa sobre la capacidad de los almidones para formar espumas de baja densidad.

En la Figura 25 se muestran las imágenes adquiridas por SEM de los almidones con diferente contenido de amilosa y modificación dual con una relación 1:1 de OSA:CA. En primera instancia se observó materiales celulares, con celda cerrada y con paredes aparentemente gruesas, es decir materiales con alta densidad. Respecto a la densidad esta presentó cierta variación entre 0.66-0.88 g/cm<sup>3</sup>, sin embargo, no mostró una tendencia clara respecto al contenido de amilosa. En cuanto al grado de modificación la tendencia se mantuvo, un incremento en el contenido de amilosa disminuyó el DS. En la misma Figura 25 se observó que al aumentar el contenido de amilosa provoca una disminución en el diámetro de celda (Dpc) de 317, 300 y 57  $\mu\text{m}$  para WS, PS y HS, respectivamente. Y por lo tanto que la densidad celular (Nc) aumentó dos órdenes de magnitud al incrementar el contenido de amilosa.

**CONTENIDO DE AMILOSA** 

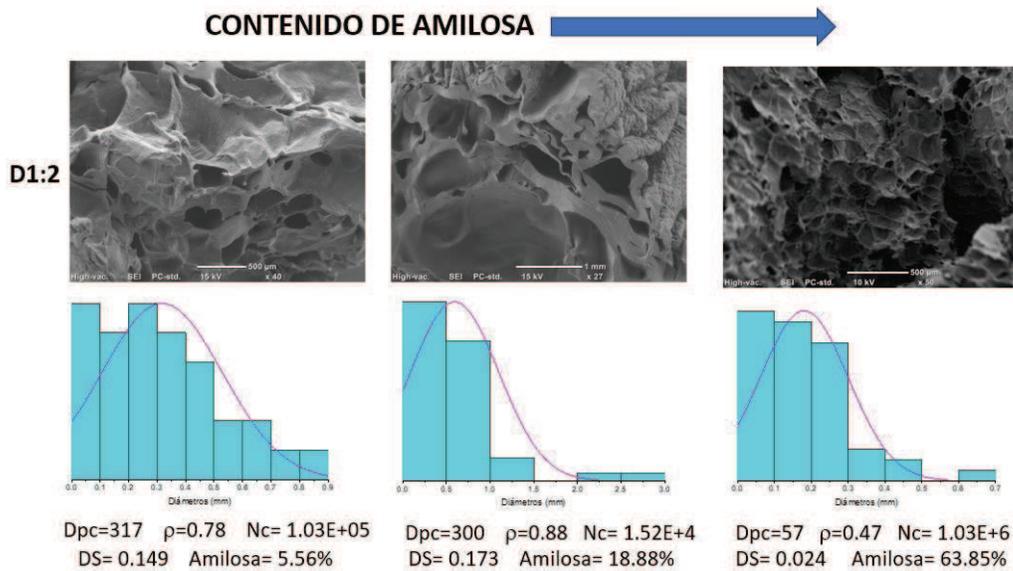


**Figura 25.** Micrografías de SEM de espumas con PVA con WS, PS y HS (izquierda a derecha) modificadas con OSA:CA en relación 1:1.

Por otro lado, cuando se incrementó el contenido de CA respecto al OSA en una segunda modificación dual (Figura 26), nuevamente se observó que el CA da lugar a mayor grado de modificación como consecuencia de su actividad para entrecruzar las cadenas. En este caso se observa una ligera diferencia en el DS de 0.149 a 0.173, a bajos contenidos de amilosa, sin embargo, cuando se utiliza un almidón alto en amilosa, se observa una disminución significativa en el DS (0.024), lo que de acuerdo con el análisis de las secciones precedentes esto se debe a la pobre fracción de amilopectina con la que cuenta el almidón HS.

En cuanto a la morfología (Figura 26) se observa que a bajo contenido de amilosa y alto DS, la estructura morfológica en WS y PS, se establece parcialmente quedando paredes muy gruesas entre las celdas y por lo tanto una alta densidad ( $0.78-0.88 \text{ g/cm}^3$ ), observándose nuevamente el efecto tanto del grado de modificación y el contenido de amilosa. Sin embargo, en el caso de las espumas de HS se observa una estructura celular definida con un diámetro promedio de celda de  $57 \mu\text{m}$  y una alta densidad celular con un orden de magnitud mayor. Asimismo, se observó una densidad aparente de  $0.47 \text{ g/cm}^3$  menor a aquellos materiales con bajo contenido de amilosa. En este caso el DS no mantuvo relevancia puesto que fue mucho menor de tal manera que la estabilidad del Hylon para lograr un proceso de espumado se debe

al alto contenido de amilosa. El diámetro promedio de celda también se observó homogéneo para este último material corroborando un buen comportamiento al proceso de espumado.

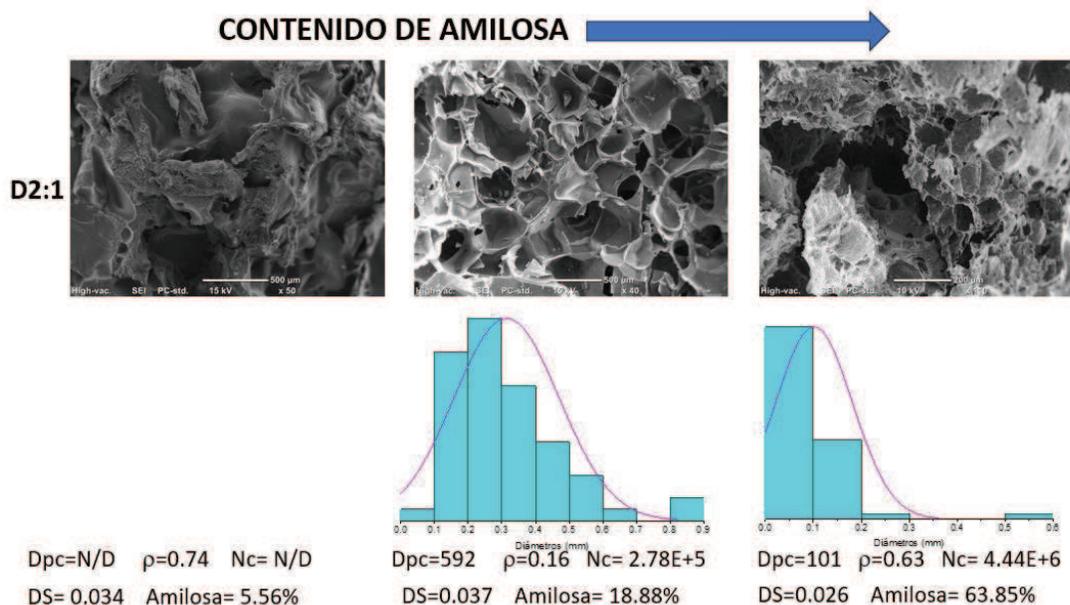


**Figura 26.** Micrografías de SEM de espumas con PVA de WS-TPS, PS-TPS y HS-TPS (izquierda a derecha) modificadas con OSA:CA en relación 1:2.

Por su parte en la Figura 27 se muestran las imágenes adquiridas por SEM de las espumas obtenidas con almidones modificados duales con una relación OSA:CA de 2:1. En cuanto al DS, como se observó en el caso de la modificación con OSA, se alcanzaron valores desde 0.034 hasta 0.026, sin embargo, se mantuvo la tendencia antes observada, a bajos contenidos de amilosa el DS varió ligeramente, mientras que a altos contenidos de amilosa este valor disminuyó aproximadamente 30%.

La micrografía de SEM correspondiente a WS (Figura 27 lado izquierdo), la morfología no se estableció, es decir no se alcanzó una consistencia en cuanto a viscosidad para que este material contuviera todo el vapor de agua para el proceso de expansión. En el caso de PS-D2:1, con un DS similar al almidón ceroso, presentó una morfología bien establecida con un diámetro de celda promedio de 592 micrómetros, lo que corrobora la capacidad que presentan los materiales con un contenido de amilosa intermedio, lo que da una mayor estabilidad durante el proceso de expansión, de igual manera, es importante resaltar que este material fue el que presentó una menor densidad y un mayor ER alcanzando un valor de 7.16. Para el almidón alto en amilosa se observó, como antes se mencionó, una disminución del DS, por lo que el factor contenido de amilosa presentó mayor relevancia en el establecimiento de la

morfología, dando lugar a una distribución de celdas más pequeña, con un Dpc de 101 micras, alcanzando una densidad celular con un orden de magnitud mayor al almidón de papa. Sin embargo, al establecerse esta morfología con mayor cantidad de celdas pequeñas, la densidad aparente se incrementó notablemente. Lo anterior obedece a que a mayor contenido de amilosa el material presenta mayor restricción al crecimiento de las celdas por las características reológicas y esto aunado al factor DS.



**Figura 27.** Micrografías de SEM de espumas con PVA de WS-TPS, PS-TPS y HS-TPS (izquierda a derecha) modificadas con OSA:CA en relación 2:1.

### 3.2 Sensibilidad al agua

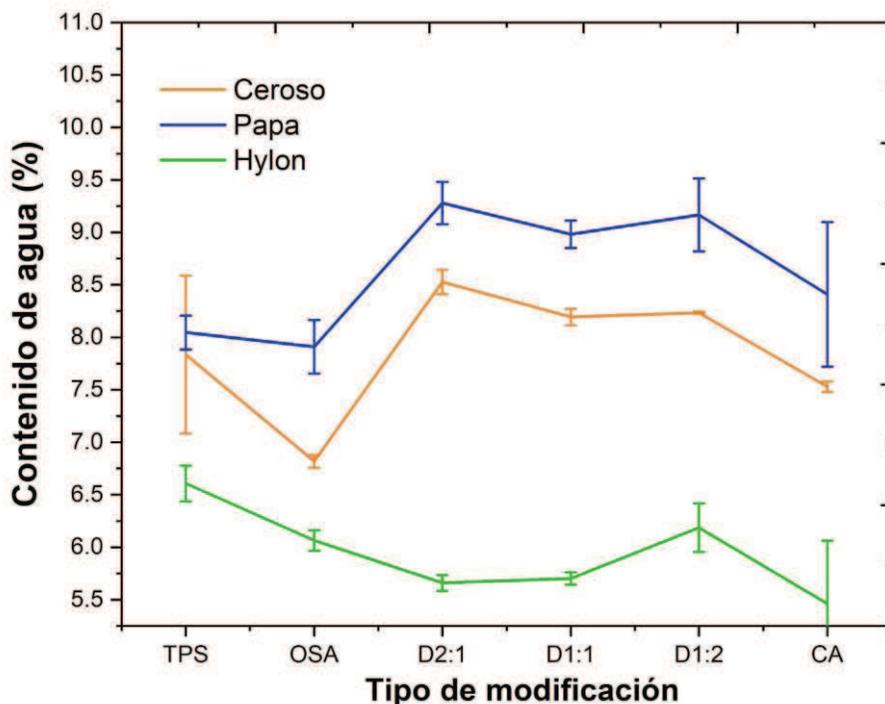
En la Figura 28 se presenta el contenido de agua de las espumas sometidas a una humedad constante del 57% durante 10 días. De acuerdo con el análisis estadístico ANOVA, se encontró que tanto el contenido de amilosa y la modificación química mostraron diferencias significativas en la sensibilidad al agua ( $p < 0.05$ ). Respecto al contenido de amilosa, la forma de los isoterms es igual para WS y PS, mientras que para HS presenta una tendencia a la baja. PS mostró valores más altos de adsorción de agua, seguido por WS y luego HS. El comportamiento de PS (8.04%) es explicado por su estructura más abierta (patrón de difracción de rayos X tipo B), mayor índice de expansión y menor % de cristalinidad, lo que lo hace más higroscópico que los otros dos almidones. WS (7.86%) presentó valores cercanos pero menores al PS. Mientras que HS (6.61%) disminuyó notablemente el contenido de agua

debido a la restricción por un alto contenido de amilosa para favorecer la adsorción de agua, brindando estructuras más resistentes y menos sensibles al agua.

El tipo de modificación afectó el contenido de agua de las espumas, como se observa en la Figura 28, PS-OSA y WS-OSA obtuvieron los valores más bajos de sus contrapartes favorecido por el alto carácter hidrofóbico de los grupos OSA, lo que reduce notablemente la adsorción de agua en las espumas, sin embargo, conforme varían las proporciones de CA:OSA, el contenido de agua incrementa inclusive por encima de las espumas sin modificación química, por lo que el CA promueve una mayor sensibilidad al agua. Caso contrario ocurre con el HS, ya que la combinación de los dos reactantes (modificaciones duales) y el CA solo disminuyen la sensibilidad al agua, lo cual se puede deber al bajo grado de sustitución logrado (Tabla 8).

Este comportamiento es similar a Garg & Jana (2011) quienes al disminuir el DS del almidón propilado (DS de 2.51 a 1.56), aumentó la capacidad de absorción de agua debido a que la introducción de los grupos acilos no fueron suficientes para cambiar el comportamiento de los grupos hidroxilos manteniendo su característica hidrofílica. Por lo que al modificar con CA aumentó la adsorción al agua en PS-TPS y WS-TPS, que debido a su estructura multi carboxílica aumentan las interacciones con el agua.

El contenido o sensibilidad al agua de las espumas mostró diferencias de acuerdo con el contenido de amilosa, siendo  $PS > WS > HS$  y la modificación química con grupos OSA favorece una menor sensibilidad, pero CA incrementó notablemente su valor. En el caso de HS se presentó un efecto combinado del contenido de amilosa y el tipo de modificación química.



**Figura 28.** Sensibilidad a la adsorción de agua de las espumas WS, PS y HS bajo los distintos tratamientos.

### 3.3 Análisis de la estabilidad térmica

La estabilidad térmica se determinó mediante el análisis termogravimétrico (TGA) (Figura 29). En la Figura 29a se muestran los termogramas de la pérdida de peso de las espumas sin modificar, las cuales presentaron cuatro pérdidas o etapas de descomposición principales. La primera etapa corresponde a la volatilización del glicerol y el agua, la segunda y tercera etapa corresponden a la degradación del almidón y del PVA, enlaces más fuertes en la cadena polimérica, y finalmente la cuarta etapa se relaciona a residuos carbonosos remanentes, quedando como residuo carbonato de calcio.

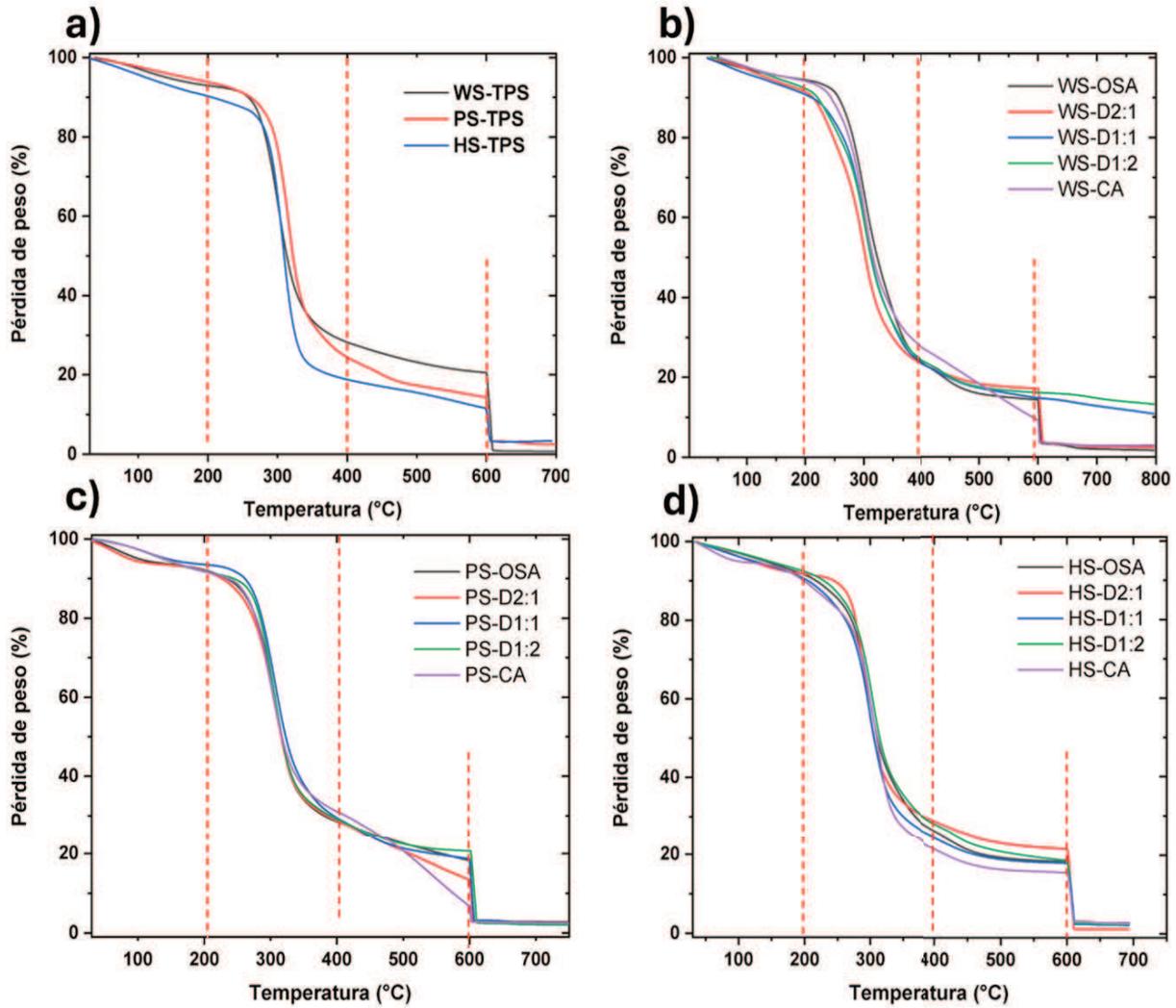
En la primera etapa, el porcentaje de pérdida en peso fue en el siguiente orden HS-TPS > WS-TPS > PS-TPS con valores de 8.84% (91.87 °C), 7.23% (103.91 °C) y 5.80% (165.82 °C), respectivamente. Estos resultados se relacionan con lo encontrado durante el proceso de termoplastificación de los almidones y con los resultados de sensibilidad al agua donde los bajos valores de absorción de agua en HS-TPS se deben específicamente, a la presencia de mayor contenido de amilosa lo que restringe el acceso del agua al interior de la espuma por lo

que podría presentar un mayor contenido de agua libre que se evapora con facilidad a menor temperatura. Efecto contrario en PS-TPS que, por su característica higroscópica, absorbe mayor cantidad de agua que interacciona como agua ligada en la formación de la espuma.

En la segunda etapa se observa mayor pérdida de peso al aumentar el contenido de amilosa 71.18% (300.62 °C), 72.2% (315.39 °C) y 77.57% (307.36 °C) en WS-TPS, PS-TPS y HS-TPS, respectivamente. Esta caída en la pendiente en HS-TPS se estaría dando puesto que tanto el almidón y el PVA no estarían interactuando, como consecuencia de un pobre acceso del agua al HS y por lo tanto no hubo suficiente plastificación ni mezclado entre ellos disminuyendo su estabilidad térmica. Finalmente, en la etapa cuatro que corresponde a la oxidación de los residuos carbonosos, se observó que el orden fue HS-TPS, PS-TPS y WS-TPS con valores de pérdida de peso de 3.21, 2.99 y 0.77%, respectivamente.

### **Efecto por el contenido de amilosa**

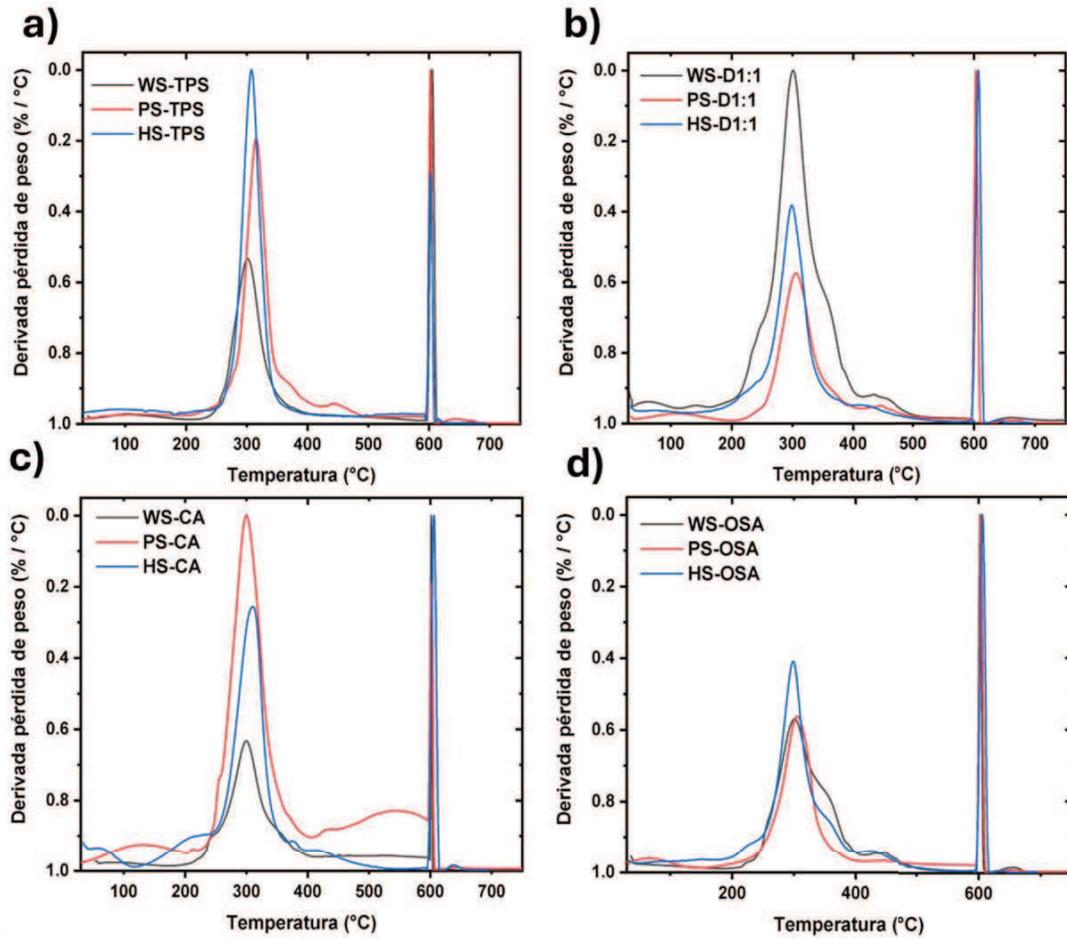
En la Tabla 12 se muestran los resultados de los eventos de descomposición térmica de las espumas. El contenido de amilosa presentó diferencias en la estabilidad térmica de las espumas, en donde un alto contenido de amilosa disminuye la estabilidad térmica debido a que la amilosa restringe las interacciones intermoleculares entre el almidón y el PVA observándose una mayor pérdida de peso (77.57 %) durante el segundo evento asociado con la descomposición del polímero. Esto se corroboró con la derivada del análisis termogravimétrico (dW/dT) de los TPS, es notorio que en WS y PS presentan mayor estabilidad térmica puesto que la curva dW/dT (velocidad de descomposición), es mucho menor en estas. En la Tabla 12 se observa este comportamiento, puesto que el segundo evento térmico que corresponde a la descomposición de la cadena principal polimérica, la temperatura de inicio (en forma general, independientemente de la modificación química) ocurre a 234 °C, 300 °C y 225 °C para WS, PS y HS, respectivamente. Este efecto se explicaría porque durante la despolimerización de las cadenas de las macromoléculas y la ruptura de los enlaces intra- e inter- moleculares, se ve más estable en estructuras mayormente ordenadas dado que reducen la movilidad de las cadenas y por ende otorga mayor estabilidad térmica al material (Zhu et al., 2017).



**Figura 29.** Análisis termogravimétrico de las espumas almidón mezcladas con PVA y sus diferentes tratamientos químicos: a) espumas TPS, b) espumas WS, c) espumas PS y d) espumas HS.

### Efecto por el tipo de modificación

En el primer evento los almidones con mayor proporción de OSA presentaron menor descomposición de componentes volátiles puesto que OSA otorga hidrofobicidad, pero el contenido de amilosa no presentó cambios notorios en la pérdida de peso. En el segundo evento correspondiente a la descomposición principal del polímero, la modificación química aumentó la estabilidad térmica de las espumas con respecto a los TPS, independientemente del tipo de agente químico, que es más notorio en aquellos con mayor DS, dado que los grupos ésteres son más estables térmicamente que los grupos hidroxilo (Rudnik et al., 2006). Sin embargo, en la Figura 30d, los DTG de las espumas con OSA presentaron una exoterma menos intensa (200-400 °C), con ligeras variaciones entre los tres tipos de almidones, esto se vería relacionado con lo descrito anteriormente que, debido a la estructura molecular del OSA, restringe la movilidad de las cadenas del almidón otorgando mayor estabilidad térmica con respecto a los TPS sin modificar. Dicho efecto se observa además por el grado de sustitución, ya que los materiales con menor intensidad en el exoterma del segundo evento en los DTG mostraron mayor DS y menor porcentaje de pérdida de peso, tales como, PS-D1:1 con 65.35% (DS 0.17), WS-CA con 83.5% (DS 0.158), WS-OSA con 71.82% (DS 0.039) y PS-OSA con 66.06% (DS 0.031). Diversos autores han remarcado que la estabilidad térmica se da también debido a la baja cantidad de grupos hidroxilos remanentes en el almidón posterior a la modificación (Zhu et al., 2017).



**Figura 30.** Termogramas de las derivadas de TGA de las espumas almidón mezcladas con PVA y sus diferentes tratamientos químicos: a) espumas TPS, b) espumas D1:1, c) espumas CA y d) espumas OSA.

**Tabla 12.** Resultados del análisis termogravimétrico de las espumas a base de almidón y sus diferentes tratamientos.

Tratamiento	Agua:glicerol		Almidón y PVA		Cadena polienos PVA		R.C.	R. F.600 °C
	Perdida peso%	0-230 °C	Perdida peso%	231-400 °C	Perdida peso%	401-500 °C	Perdida peso%	Perdida peso%
WS-TPS	7.23	103.91	71.18	300.62	ND	ND	20.21	0.77
WS-OSA	5.4	82.02	71.82	301.33	8.41	445.19	11.38	2.99
WS-D2:1	20.3	116.24	62.57	298.68	ND	428.51	13.91	3.22
WS-D1:1	7.3	63.61	69.9	301.33	8.3	433.79	12	2.5
WS-D1:2	15.55	135.7	61.70	302.47	7.15	431.75	13	2.60
WS-CA	5.83	90.8	83.5	299.57	ND	ND	7.10	3.57
PS-TPS	5.80	165.82	72.02	315.39	7.61	447.52	11.75	2.99
PS-OSA	6.34	72.96	66.06	305.34	8.87	445.33	15.94	2.78
PS-D2:1	6.36	64.86	65.28	304.78	14.3	439.56	11.63	2.47
PS-D1:1	6.41	115.63	65.35	305.71	9.25	445.03	16.29	2.68
PS-D1:2	8.87	122.9	63.31	304.28	7.05	447.43	18.4	2.38
PS-CA	8.19	125.14	61.26	299.92	22.44	528.91	5.53	2.58
HS-TPS	8.84	91.87	77.57	307.36	ND	ND	10.38	3.21
HS-OSA	14.07	151.8	60.17	298.90	7.18	432.79	15.79	2.79
HS-D2:1	7.58	151.78	67.55	295.77	6.05	421.06	16.72	2.1
HS-D1:1	16.27	68.03	58.84	298.91	6.68	421.07	15.97	2.24
HS-D1:2	14.44	138.64	58.86	303.91	7.12	427.48	17.13	2.45
HS-CA	15	67.1	63.29	310.37	5.79	419.45	13.14	2.79

### 3.4. Compresión de las espumas

En la Tabla 13 se muestran los resultados de compresión de las espumas a base de almidón, se observa que los Dpc de algunas espumas, donde se alcanzó a establecer la morfología, sin embargo, en la mayoría de las espumas se presentan paredes gruesas y por lo tanto alta densidad aparente, por lo que en general no es posible establecer una relación entre la morfología y las propiedades mecánicas. En primera instancia se puede establecer que el aumento en el contenido de amilosa en las espumas sin modificar da lugar a materiales con mayor densidad aparente (morfología no completamente establecida) y por lo tanto mayor carga de compresión. Con respecto a WS independientemente de la modificación aumentó la densidad aparente y por lo tanto aumenta la carga a la compresión en un intervalo entre 10-17 Kgf, de dos a tres veces mayor que WS-TPS (5 Kgf).

Por otro lado, PS mostró un comportamiento similar ya que se alcanzaron densidades superiores al PS-TPS, excepto para PS-OSA y PS-D2:1, donde se estableció en ambos una morfología con diámetro de partícula con valores de 166 y 314  $\mu\text{m}$ , respectivamente, y densidades de 0.29 y 0.16  $\text{g}/\text{cm}^3$ , respectivamente, ambos menores al PS-TPS (Dpc= 645  $\mu\text{m}$  y densidad= 0.42  $\text{g}/\text{cm}^3$ ). Con respecto a la morfología se puede observar que la espuma PS-OSA presentó un Dpc de 166  $\mu\text{m}$  y una densidad aparente de 0.29  $\text{g}/\text{cm}^3$ , lo que dio como consecuencia una resistencia a la compresión de 8 Kgf. Al comparar estos resultados con la espuma PS-D2:1 se observó que este incrementó el Dpc hasta un 100%, una reducción en la densidad del 50% (0.16  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) y por lo tanto una disminución en la carga de la compresión del 50 % (4 Kgf), comportamiento típico para espumas flexibles. Finalmente, con respecto a las propiedades, HS presentó valores de carga de compresión mayores a 50 Kgf debido al no establecimiento de la morfología y densidad aparente mayor a 0.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ , ya que por el alto contenido de amilosa promovió la formación de materiales densos y compactos. De igual manera este comportamiento se observó en los materiales modificados donde existe un alto contenido de amilopectina lo que da lugar a DS mayores que promueven la formación de materiales más densos y rígidos, lo que explicaría lo sucedido en las espumas PS (almidón normal) y con la presencia de OSA (PS-OSA y PS-D2:1) se obtuvieron materiales con celdas homogéneas, paredes delgadas y con resistencia a la compresión.

**Tabla 13.** Resultados de Dpc y compresión de las espumas a base de almidón modificado.

Tratamiento		Densidad ( $\rho$ ) (g/cm <sup>3</sup> )	Compresión (Kgf)	Diámetro promedio de celda (Dpc) ( $\mu$ m)
<b>WS</b>	<b>TPS</b>	0.30 $\pm$ 0.03 <sup>b</sup>	4.93 $\pm$ 0.73 <sup>b</sup>	307.14
	<b>OSA</b>	0.41 $\pm$ 0.04 <sup>b,c</sup>	14.54 $\pm$ 4.05 <sup>a,c</sup>	530.39
	<b>D2:1</b>	0.74 $\pm$ 0.06 <sup>a</sup>	10.51 $\pm$ 2.28 <sup>a,b</sup>	ND
	<b>D1:1</b>	0.76 $\pm$ 0.09 <sup>a</sup>	10.19 $\pm$ 1.66 <sup>a,b</sup>	317.51
	<b>D1:2</b>	0.78 $\pm$ 0.13 <sup>a</sup>	16.80 $\pm$ 1.79 <sup>c</sup>	317.19
	<b>CA</b>	0.51 $\pm$ 0.07 <sup>c</sup>	13.23 $\pm$ 1.65 <sup>a,c</sup>	239.64
<b>PS</b>	<b>TPS</b>	0.42 $\pm$ 0.04 <sup>a,c</sup>	15.79 $\pm$ 1.49 <sup>d</sup>	644.87
	<b>OSA</b>	0.29 $\pm$ 0.04 <sup>a</sup>	8.34 $\pm$ 1.39 <sup>c</sup>	166.52
	<b>D2:1</b>	0.16 $\pm$ 0.06 <sup>a</sup>	4.10 $\pm$ 0.84 <sup>a</sup>	313.99
	<b>D1:1</b>	0.88 $\pm$ 0.09 <sup>b</sup>	4.02 $\pm$ 0.71 <sup>b</sup>	300.06
	<b>D1:2</b>	0.80 $\pm$ 0.13 <sup>b</sup>	4.66 $\pm$ 0.89 <sup>a</sup>	592.27
	<b>CA</b>	0.73 $\pm$ 0.07 <sup>b,c</sup>	4.86 $\pm$ 1.28 <sup>a</sup>	711.44
<b>HS</b>	<b>TPS</b>	0.65 $\pm$ 0.06 <sup>a,b</sup>	51.74 $\pm$ 0.44 <sup>b</sup>	ND
	<b>OSA</b>	1.11 $\pm$ 0.52 <sup>b</sup>	51.24 $\pm$ 0.10 <sup>a</sup>	230.07
	<b>D2:1</b>	0.63 $\pm$ 0.15 <sup>a,b</sup>	51.24 $\pm$ 0.16 <sup>a</sup>	101.44
	<b>D1:1</b>	0.67 $\pm$ 0.13 <sup>a,b</sup>	51.17 $\pm$ 0.14 <sup>a</sup>	57.56
	<b>D1:2</b>	0.47 $\pm$ 0.17 <sup>a</sup>	51.39 $\pm$ 0.12 <sup>a,b</sup>	180.22
	<b>CA</b>	0.65 $\pm$ 0.07 <sup>a</sup>	51.09 $\pm$ 0.07 <sup>a</sup>	210.63

Las letras similares en un mismo tipo de almidón indican que no hay diferencias significativas entre los tratamientos con un nivel de significancia  $p < 0.05$ .

## VIII. CONCLUSIONES

Este proyecto tuvo como objetivo estudiar el efecto del contenido de amilosa y la modificación sobre las propiedades de las espumas a base de almidón: PVA y su relación con las propiedades de estas. Con base a los resultados se encontró que un mayor contenido de amilopectina provoca mayores grados de sustitución por la gran disponibilidad de los grupos hidroxilos formando enlaces esteres. Entre la esterificación con OSA y CA existen diferencias puesto que un mayor grado de sustitución es alcanzado con CA ya que este reactante permitió alcanzar hasta 5 veces más DS respecto a la modificación con OSA, lo cual también se observó en los almidones duales con mayor proporción de CA. Un incremento en el contenido de amilosa y la modificación química dan lugar a almidones menos cristalinos, debido a que la amilosa restringe la modificación del almidón por la formación de una masa más viscosa durante el fundido.

En la obtención de espumas a base de polímeros biodegradables mediante extrusión y debido a sus características intrínsecas como alta viscosidad y sensibilidad térmica a la degradación, es importante garantizar un diseño adecuado del dado, ya que en esta sección del extrusor se genera el diferencial de presión para que el material pueda expandir, controlar el tamaño de celdas y evitar el colapso de las espumas.

Durante el desarrollo de este proyecto y para poder comparar los tres almidones se consideró la misma cantidad de agua y aditivos dando como resultado que en WS, el agua actuó idealmente como agente plastificante y espumante, mientras que en PS el contenido de agua efectivamente favoreció la plastificación, pero poco al espumado, efecto contrario en HS puesto que el agua fue insuficiente para lograr la plastificación y por lo tanto insuficiente para la expansión de este material, lo que también ayuda a explicar las diferencias en la morfología alcanzada y las propiedades físicas. Por lo anterior, es importante establecer una cantidad de agua adecuada para cada contenido de amilosa que promueva la plastificación y el espumado del almidón.

Las propiedades físicas de las espumas variaron con respecto al contenido de amilosa debido a su estructura lineal y la formación de estructuras más rígidas. Altos contenidos de amilosa provocaron una mayor densidad aparente, una morfología no definida, con índices de expansión cercanas al sólido extruido dando estructuras compactas y rígidas. Por otro lado, bajos contenidos de amilosa generaron materiales con menor densidad, morfología definida,

paredes delgadas y mayor expansión, sin embargo, la esterificación provocó un aumento en la densidad y en la resistencia a la carga de compresión, obteniendo espumas rígidas.

Finalmente, con un contenido de amilosa medio (20-30% amilosa) a bajos grados de sustitución y la esterificación con OSA se obtuvieron espumas base almidón de densidad media, morfología establecida, paredes delgadas y flexibilidad. Este material tiene potencial de aplicación para la elaboración biodegradables mediante extrusión, por lo que podría ser una alternativa a los polímeros convencionales.

Con todo lo anterior mencionado, se estableció que la hipótesis se confirma, ya que la variación del tipo de agente químico permitió obtener distintos grados de sustitución que afectaron directamente las propiedades estructurales y de procesabilidad del almidón, que a su vez impactaron en las propiedades físicas, morfológicas y funcionales de las espumas a base de almidón: PVA.

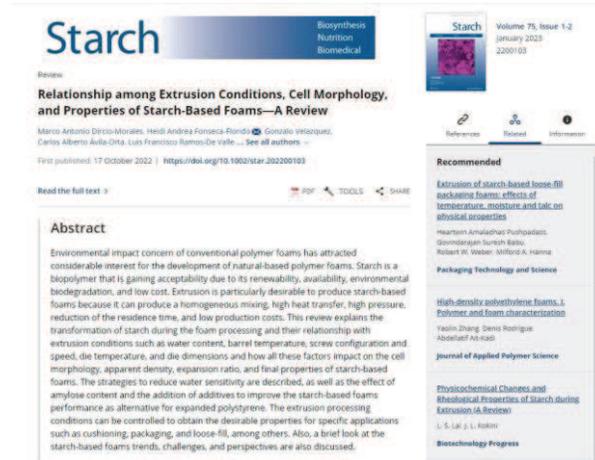
## IX. RECOMENDACIONES

En el presente trabajo, se buscó comparar las propiedades de espumas base almidón variando el contenido de amilosa, pero bajo las mismas condiciones de espumado incluido el contenido de agua. Debido a los requerimientos específicos de agua de cada almidón, en Hylon (alto en amilosa) se requiere adicionar mayor contenido de agua para lograr la fusión completa de los gránulos y pueda el agua actuar como agente plastificante y nucleante. Por lo que se recomienda para trabajos futuros, para cada contenido de amilosa adicionar el contenido de agua ideal para lograr un buen espumado.

La modificación química del almidón afecta significativamente la viscosidad, la procesabilidad, la estabilidad térmica y resistencia a la expansión. Es por ello que se recomienda que establecer el grado de sustitución y el tipo de agente reactante adecuado que favorezca la obtención de materiales con baja densidad, alto índice de expansión, resistencia a la compresión, pero con cierta flexibilidad.

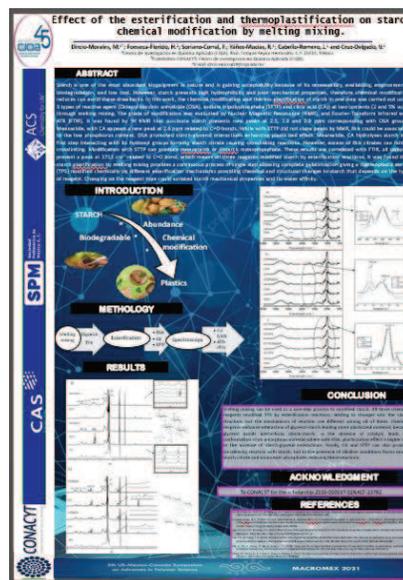
## X. ANEXOS

Anexo 1: se obtuvo como parte de los productos la publicación de un review, publicado en la revista Starch.



**Anexo 1.** Portada de la revista Starch donde se publicó Review acerca de las condiciones de extrusión sobre las propiedades de las espumas de almidón.

Anexo 2: se obtuvo además como parte de los productos la participación en un congreso MACROMEX 2021 presentando un cartel acerca del efecto de la modificación del almidón.



**Anexo 2.** Cartel presentado en el Congreso de Macromex 2021 en Playa del Carmen, Qroo.

## XI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abinader, G., Lacoste, C., Baillif, M. Le, Erre, D., & Copinet, A. (2015). Effect of the formulation of starch-based foam cushions on the morphology and mechanical properties. *Journal of Cellular Plastics*, 51(1), 31–44. <https://doi.org/10.1177/0021955X14527979>.
2. Agama-Acevedo, E., Pacheco-Vargas, G., Bello-Pérez, L. A., & Alvarez-Ramirez, J. (2018). Effect of drying method and hydrothermal treatment of pregelatinized Hylon VII starch on resistant starch content. *Food Hydrocolloids*, 77, 817-824.
3. Alcázar-Alay, S. C., & Meireles, M. A. A. (2015). Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. *Food Science and Technology*, 35(2), 215–236. <https://doi.org/10.1590/1678-457X.6749>
4. Ali, A., Wani, T. A., Wani, I. A. & Masoodi, F. A. (2016). Comparative study of the physico-chemical properties of rice and corn starches grown in Indian temperate climate. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 15 (1), 75-82.
5. Alimi, B. A., & Workneh, T. S. (2018). Structural and physicochemical properties of heat moisture treated and citric acid modified acha and iburu starches. *Food Hydrocolloids*, 81, 449-455.
6. Altan, M. (2018). Chapter 6: Thermoplastic foams: Processing, manufacturing, and characterization. *Polymerization. London: IntechOpen*, 6, 117-137.
7. Antunes, M., & Velasco, J. I. (2014). Multifunctional polymer foams with carbon nanoparticles. *Progress in Polymer Science*, 39(3), 486-509.
8. Bai, Y., Kaufman, R. C., Wilson, J. D., & Shi, Y. C. (2014). Position of modifying groups on starch chains of octenylsuccinic anhydride-modified waxy maize starch. *Food Chemistry*, 153, 193-199.
9. Banger, A., Jangid, N. K., Srivastava, A., & Srivastava, M. (2023). Polymeric Foams: Mechanisms and Properties. In *Polymeric Foams: Fundamentals and Types of Foams (Volume 1)* (pp. 43-61). American Chemical Society.
10. Baranwal, J., Barse, B., Fais, A., Delogu, G. L., & Kumar, A. (2022). Biopolymer: A sustainable material for food and medical applications. *Polymers*, 14(5), 983.
11. Barison, A., Biswas, R. G., Ning, P., Kock, F. V. C., Soong, R., Di Medeiros, M. C. B., Simpson, A. & Lião, L. M. (2022). Introducing comprehensive multiphase NMR for the

- analysis of food: Understanding the hydrothermal treatment of starch-based foods. *Food Chemistry*, 397, 133800.
12. Barmouz, M., & Behraves, A. H. (2019). The role of foaming process on shape memory behavior of polylactic acid-thermoplastic polyurethane-nano cellulose bio-nanocomposites. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 91, 266-277.
  13. Beech, D., Beech, J., Gould, J., & Hill, S. (2022). Effect of amylose/amylopectin ratio and extent of processing on the physical properties of expanded maize starches. *International Journal of Food Science & Technology*, 57(4), 2298-2309.
  14. Bénézet, J. C., Stanojlovic-Davidovic, A., Bergeret, A., Ferry, L., & Crespy, A. (2012). Mechanical and physical properties of expanded starch, reinforced by natural fibres. *Industrial Crops and Products*, 37(1), 435–440. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.001>
  15. Bertoft, E., Annor, G. A., Shen, X., Rumpagaporn, P., Seetharaman, K., & Hamaker, B. R. (2016). Small differences in amylopectin fine structure may explain large functional differences of starch. *Carbohydrate Polymers*, 140, 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.025>
  16. Blanche, S., & Sun, X. (2004). Physical characterization of starch extrudates as a function of melting transitions and extrusion conditions. *Advances in Polymer Technology*, 23(4), 277–290. <https://doi.org/10.1002/adv.20017>
  17. Bordes, P., Pollet, E., & Avérous, L. (2009). Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 34(2), 125–155. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.10.002>
  18. Cai, C., Wei, B., Tian, Y., Ma, R. Long, C., Qiu, L & Jin, Z. (2019). Structural changes of chemically modified rice starch by one-step reactive extrusion. *Food Chemistry*, 288, 354-360. DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2019.03.017
  19. Cai, M., Zhang, Y., Cao, H., Li, S., Zhang, Y., Huang, K., Song, H. & Guan, X. (2024). Exploring the remarkable effects of microwave treatment on starch modification: From structural evolution to changed physicochemical and digestive properties. *Carbohydrate Polymers*, 122412.
  20. Changyu, H., Junjia, B., Yugang, Z. & Lisong, D. Biodegradable carbon dioxide-epoxypropane copolymer foamed plastic and preparation method. (2012). CN102796361A

21. Chen, B., Yu, C., Liu, J., Yang, Y., Shen, X., Liu, S., & Tang, X. (2017). Physical properties and chemical forces of extruded corn starch fortified with soy protein isolate. *International Journal of Food Science and Technology*, 52(12), 2604–2613. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13547>
22. Chen, Q., Yu, H., Wang, L., Ul Abdin, Z., Chen, Y., Wang, J., Zhou, W., Yang, X., Khan, R. U., Zhang, H., & Chen, X. (2015). Recent progress in chemical modification of starch and its applications. *RSC Advances*, 5(83), 67459–67474. <https://doi.org/10.1039/c5ra10849g>
23. Cheng, G. A kind of starch foaming packaging material and preparation method thereof with complete biodegradable characteristics. (2019). CN109880183A
24. Cornejo-Ramírez, Y. I., Martínez-Cruz, O., Del Toro-Sánchez, C. L., Wong-Corral, F. J., Borboa-Flores, J., & Cinco-Moroyoqui, F. J. (2018). The structural characteristics of starches and their functional properties. *CyTA-Journal of Food*, 16(1), 1003-1017.
25. Cruz-Tirado, J. P., Vejarano, R., Tapia-Blácido, D. R., Barraza-Jáuregui, G. & Siche, R. (2019). Biodegradable foam tray based on starches isolated from different Peruvian species. *International Journal of Biological Macromolecules*, 125, 800-807. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.111
26. Cui, J., Li, F., Li, J., Li, J., & Zhang, C. (2019). Effects of magnesium hydroxide on the properties of starch / plant fiber composites with foam structure. *Royal Society of Chemistry*. 17405–17413. <https://doi.org/10.1039/c9ra01992h>
27. da Silva Figueiró, C., Trojaner, M. R., Calcagno, C. I. W., Santana, R. M. (2022). Rheological and structural characterization of cassava starches foam with low and high amylose contents. *Journal of polymer research*, 29 (1), 30. DOI: 10.1007/s10965-021-02782-w
28. Dircio-Morales, M. A., Fonseca-Florido, H. A., Velazquez, G., Ávila-Orta, C. A., Ramos-De Valle, L. F., Hernández-Gámez, F., Rivera-Salinas, J. E. & Soriano-Corral, F. Relationship among Extrusion Conditions, Cell Morphology, and Properties of Starch-Based Foams—A Review. *Starch*. 2022, 75, 2200103. <https://doi.org/10.1002/star.202200103>
29. Ditudompo, S. & Takhar, P. (2015). Hybrid Mixture Theory Based Modeling of Transport Mechanisms and Expansion-Thermomechanics of Starch During Extrusion. *American Institute of Chemical Engineers*, 61 (12), 4517-4532. DOI: 10.1002/aic.14936.

30. Dome, K., Podgorbunskikh, E., Bychkov, A., & Lomovsky, O. (2020). Changes in the crystallinity degree of starch having different types of crystal structure after mechanical pretreatment. *Polymers*, 12(3), 641.
31. Duque, A., Manzanares, P., & Ballesteros, M. (2017). Extrusion as a pretreatment for lignocellulosic biomass: Fundamentals and applications. *Renewable Energy*, 114, 1427–1441. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.050>
32. EPS Industry Alliance. (2020). *End-use applications*. [www.Jecomposites.Com](http://www.jecomposites.com).  
<http://www.jecomposites.com/knowledge/end-use-applications>
33. Fan, J., Mitchell, J. R., & Blanshard, J. M. V. (1996). A computer simulation of the dynamics of bubble growth and shrinkage during extrudate expansion. *Journal of Food Engineering*, 23(3), 337–356. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(94\)90058-2](https://doi.org/10.1016/0260-8774(94)90058-2)
34. Finkenstadt, V. L., Felker, F. C., Fanta, G. F., Kenar, J. A., Selling, G. W., Hornback, K. J., & Fisk, D. L. (2016). Extruded foams prepared from high amylose starch with sodium stearate to form amylose inclusion complexes. *Journal of Applied Polymer Science*, 43251, 1–10. <https://doi.org/10.1002/app.43251>
35. Flores-Hernández, C. G., Colín-Cruz, A., Velasco-Santos, C., Castaño, V. M., Almendarez-Camarillo, A., Olivas-Armendariz, I., & Martínez-Hernández, A. L. (2018). Chitosan–Starch–Keratin Composites: Improving Thermo-Mechanical and Degradation Properties Through Chemical Modification. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(5), 2182-2191. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1115-1>
36. Fuentes, C., Kang, I., Lee, J., Song, D., Sjöö, M., Choi, J., ... & Nilsson, L. (2019). Fractionation and characterization of starch granules using field-flow fractionation (FFF) and differential scanning calorimetry (DSC). *Analytical and bioanalytical chemistry*, 411, 3665-3674.
37. Gao, W., Sui, J., Liu, P., Cui, B., & Abd El-Aty, A. M. (2021). Synthetic mechanism of octenyl succinic anhydride modified corn starch based on shells separation pretreatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 172, 483-489.
38. García-Guzmán, L., Cabrera-Barjas, G., Soria-Hernández, C. G., Castaño, J., Guadarrama-Lezama, A. Y., & Rodríguez Llamazares, S. (2022). Progress in starch-based materials for food packaging applications. *Polysaccharides*, 3(1), 136-177.
39. Garg, S., & Jana, A. K. (2011). Effect of propylation on the characteristics of corn starch and variation of properties with different degrees of substitution. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(3), 1383-1392.

40. Georges, A., Lacoste, E. & Damien E. (2018). Effect of formulation and process on the extrudability of starch-based foam cushions. *Industrial Crops & Products*, 115, 306-314.
41. Ghanbari, A., Tabarsa, T., Ashori, A., Shakeri, A., & Mashkour, M. (2018a). Preparation and characterization of thermoplastic starch and cellulose nanofibers as green nanocomposites: Extrusion processing. *International Journal of Biological Macromolecules*, 112, 442–447. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.007>
42. Glenn, G. M., Imam, S. H., & Orts, W. J. (2011). Starch-based foam composite materials: Processing and bioproducts. *MRS Bulletin*, 36(9), 696–702. <https://doi.org/10.1557/mrs.2011.205>
43. Glenn, G. M., Orts, W. J., & Nobes, G. A. R. (2001). Starch, fiber and CaCo<sub>3</sub> effects on the physical properties of foams made by a baking process. *Industrial Crops and Products*, 14(3), 201–212. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(01\)00085-1](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(01)00085-1)
44. Hoover, R., Hughes, T., Chung, H. J., & Liu, Q. (2010). Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. *Food Research International*, 43(2), 399–413. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.09.001>
45. Hou, T. S., & Luo, Y. S. (2020). Water Stability of Light Weight Soil Amended with Expanded Polystyrene Beads. *Geotechnical and Geological Engineering*, 38, 2539-2550.
46. Hu, W., Niu, Y., Zhu, H., Dong, K., Wang, D., & Liu, F. (2021). Remediation of zinc-contaminated soils by using the two-step washing with citric acid and water-soluble chitosan. *Chemosphere*, 282, 131092.
47. Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., & Law, K. L. (2015). *Plastic waste inputs from land into the ocean*. *Science*, 347(6223), 768-771. <https://doi.org/10.1126/science.1260352>
48. Jin, F., Zhao, M., Park, M., & Par, S. (2019). Recent trends of foaming in polymer processing: A review. *Polymers*, 11(6), 953. <https://doi.org/10.3390/polym11060953>.
49. Kahvand, F., & Fasihi, M. (2020). Microstructure and physical properties of thermoplastic corn starch foams as influenced by polyvinyl alcohol and plasticizer contents. *International Journal of Biological Macromolecules*, 157, 359–367. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.222>
50. Kaisangsri, N., Kerdchoechuen, O., & Laohakunjit, N. (2014). Characterization of cassava starch based foam blended with plant proteins, kraft fiber, and palm oil. *Carbohydrate Polymers*, 110, 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.067>

51. Kallu, S., Kowalski, R. J., & Ganjyal, G. M. (2017). Impacts of cellulose fiber particle size and starch type on expansion during extrusion processing. *Journal of Food Science*, 82(7), 1647–1656. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13756>
52. Kapelko-Żeberska, M., Buksa, K., Szumny, A., Zięba, T., & Grysztyn, A. (2016). Analysis of molecular structure of starch citrate obtained by a well-established method. *LWT-Food Science and Technology*, 69, 334-341.
53. Kou, T., Song, J., Liu, M., & Fang, G. (2022). Effect of Amylose and Crystallinity Pattern on the Gelatinization Behavior of Cross-Linked Starches. *Polymers*, 14(14), 2870.
54. Kuska, R., Milovanovic, S., Frerich, S., & Ivanovic, J. (2019). Thermal analysis of polylactic acid under high CO<sub>2</sub> pressure applied in supercritical impregnation and foaming process design. *The Journal of Supercritical Fluids*, 144, 71-80.
55. Lambert, S. & Wagner, M. (2017). *Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: the road ahead*. 46 (22) 6855-6871
56. Lee, S. Y., Eskridge, K. M., & Hanna, M. A. (2009). Effects of extrusion variables on organoclay intercalation and properties of tapioca starch-poly(Lactic Acid) nanocomposite foams. *International Polymer Processing*, 24(1), 59–66. <https://doi.org/10.3139/217.2188>.
57. Li, Z., Jia, Y., & Bai, S. (2018). Polysulfone foam with high expansion ratio prepared by supercritical carbon dioxide assisted molding foaming method. *RSC advances*, 8(6), 2880-2886.
58. Liu, Y., Xie, H., & Shi, M. (2016). Effect of ethanol–water solution on the crystallization of short chain amylose from potato starch. *Starch/Staerke*, 68(7–8), 683–690. <https://doi.org/10.1002/star.201500300>
59. Liu, Y., Xiong, S., Wang, J., Jiao, X., Li, S., Zhang, C., ... & Song, J. (2019). Dendrite-free lithium metal anode enabled by separator engineering via uniform loading of lithiophilic nucleation sites. *Energy Storage Materials*, 19, 24-30.
60. Liu, D., Zhao, P., Chen, J., Yan, Y., & Wu, Z. (2022). Recent advances and applications in starch for intelligent active food packaging: A review. *Foods*, 11(18), 2879.
61. López-Silva, M., Bello-Pérez, L. A., Agama-Acevedo, E., & Álvarez-Ramírez, J. (2019). Effect of amylose content in morphological, functional and emulsification properties of OSA modified corn starch. *Food Hydrocolloids*, 97, 105212.
62. Ma, Z., Yin, X., Chang, D., Hu, X., & Boye, J. I. (2018). Long-and short-range structural characteristics of pea starch modified by autoclaving,  $\alpha$ -amylolysis, and pullulanase debranching. *International journal of biological macromolecules*, 120, 650-656.

63. Mao, T., Wang, H., Peng, Z., Ni, T., Jia, T., Lei, R., & Liu, W. (2021). Determination of Hexabromocyclododecane in Expanded Polystyrene and Extruded Polystyrene Foam by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Molecules*, 26(23), 7143.
64. Martínez, P., Peña, F., Bello-Pérez, L. A., Núñez-Santiago, C., Yee-Madeira, H., & Velezmoro, C. (2019). Physicochemical, functional and morphological characterization of starches isolated from three native potatoes of the Andean region. *Food chemistry: X*, 2, 100030.
65. Meng, L., Liu, H., Yu, L., Duan, Q., Chen, L., Liu, F., Shao, Z., Shi, K. & Lin, X. How water acting as both blowing agent and plasticizer affect on starch-based foam. *Industrial crops and products*, 134, 43-49. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.03.056.
66. Menzel, C., Olsson, E., Plivelic, T. S., Andersson, R., Johansson, C., Kuktaite, R., ... & Koch, K. (2013). Molecular structure of citric acid cross-linked starch films. *Carbohydrate polymers*, 96(1), 270-276.
67. Moad, G. (2011). Progress in Polymer Science Chemical modification of starch by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*, 36(2), 218–237. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.002>.
68. Mohamad Yazid, N. S., Abdullah, N., Muhammad, N. & Matias-Peralta, H. M. (2018). Application of starch and starch-based products in food industry. *Journal of Science and Technology*, 10 (2), 144-174.
69. Nabar, Y., Draybuck, R. & Narayan, R. (2004) Physicomechanical and hydrophobic properties of starch foams extruded with different biodegradable polymers. *Journal of applied polymer science*, 102 (1), 58-68. DOI: 10.1002/app.22127.
70. Nabar, Y. U., Draybuck, D., & Narayan, R. (2006). Physicomechanical and hydrophobic properties of starch foams extruded with different biodegradable polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(1), 58–68. <https://doi.org/10.1002/app.22127>
71. Nabar, Y., Narayan, R., & Schindler, M. (2006). Twin-screw extrusion production and characterization of starch foam products for use in cushioning and insulation applications. *Polymer Engineering and Science*, 46(4), 438–451. <https://doi.org/10.1002/pen.20292>
72. Nalawade, S. P., Picchioni, F., & Janssen, L. P. B. M. (2006). Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications. *Progress in polymer science*, 31(1), 19-43.

73. Neelam, K., Vijay, S., & Lalit, S. (2012). Various techniques for the modification of starch and the applications of its derivatives. *International Research Journal of Pharmacy*, 3(5), 25–31
74. Olivato, J. B., Müller, C. M. O., Carvalho, G. M., Yamashita, F., & Grossmann, M. V. E. (2014). Physical and structural characterisation of starch / polyester blends with tartaric acid. *Materials Science & Engineering C*, 39, 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.02.020>.
75. Olsson, E., Menzel, C., Johansson, C., Andersson, R., Koch, K., & Järnström, L. (2013). The effect of pH on hydrolysis, cross-linking and barrier properties of starch barriers containing citric acid. *Carbohydrate Polymers*, 98(2), 1505–1513. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.040>
76. Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura [UNESCO]. (08 de agosto de 2023). *Ocean plastic pollution an overview: data and statistics*. Intergovernmental Oceanographic Comission. <https://oceanliteracy.unesco.org/plastic-pollution-ocean/>
77. Pérez, N., Paul, G., Anguas, G., Salazar, A. P., Juárez, R., Federico, H., & Mondragón, C. (2016). Evaluación de las propiedades mecánicas del poliestireno expandido. *Publicación Técnica No. 476 Sanfandila, Qro*, 476, 79
78. Pushpadass, H. A., Babu, G. S., Weber, R. W., & Hanna, M. A. (2008). Extrusion of starch-based loose-fill packaging foams#: Effects of temperature, moisture and talc on physical properties. *Packaging Technology and Science*, 21(3), 171–183. <https://doi.org/10.1002/pts.809>.
79. Qin, Y., Zhang, H., Dai, Y., Hou, H., & Dong, H. (2019). Effect of alkali treatment on structure and properties of high amylose corn starch film. *Materials*, 12(10), 1705.
80. Raphaelides, S. N., Dimitreli, G., Exarhopoulos, S., Mintzas, D., & Lykidou, A. (2012). Effect of processing conditions on the physicochemical and structural characteristics of pregelatinised starch-fatty acid-glycerol extrudates. *Carbohydrate Polymers*, 88(1), 282–289. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.12.003>
81. Research/and/Markets. (2020). *Food Starch Market by Raw Material Type and End User: Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2019-2026*. [https://www.researchandmarkets.com/reports/5019905/food-starch-market-by-raw-material-type-and-end?utm\\_source=dynamic&utm\\_medium=BW&utm\\_code=vs3226&utm\\_campaign=1](https://www.researchandmarkets.com/reports/5019905/food-starch-market-by-raw-material-type-and-end?utm_source=dynamic&utm_medium=BW&utm_code=vs3226&utm_campaign=1)

- 384141+-+Global+Food+Starch+Market+(2019+to+2026)+-  
+Opportunity+Analysis+and+Industry+Forecas
82. Research/and/Markets. (2019). *Potato Starch Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2019-2024*.  
[https://www.researchandmarkets.com/reports/4763111/potato-starch-market-global-industry-trends?utm\\_source=PotatoPro](https://www.researchandmarkets.com/reports/4763111/potato-starch-market-global-industry-trends?utm_source=PotatoPro) target=
83. Rodriguez-Garcia, M. E., Hernandez-Landaverde, M. A., Delgado, J. M., Ramirez-Gutierrez, C. F., Ramirez-Cardona, M., Millan-Malo, B. M., & Londoño-Restrepo, S. M. (2021). Crystalline structures of the main components of starch. *Current Opinion in Food Science*, 37, 107-111.
84. Rudnik, E., & Zukowska, E. (2004). Studies on preparation of starch succinate by reactive extrusion. *Polymer*, 49(2), 132–134
85. Sandrin, R., Caon, T., Zibetti, A. W. & de Francisco, A. (2018). Effect of extrusion temperature and screw speed on properties of oat and rice flour extrudates. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98 (9), 3427- 3436. DOI: 10.1002/jsfa.8855.
86. Schmitt, H., Creton, N., Prashantha, K., Soulestin, J., Lacrampe, M. F., & Krawczak, P. (2014). Preparation and characterization of plasticized starch/halloysite porous nanocomposites possibly suitable for biomedical applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(4), 1–9. <https://doi.org/10.1002/app.41341>
87. Shi, C., Huang, Q., Zhang, R., Liang, X., Wang, F., Liu, Z., Liu, M., Hu, H. & Yin, Y. (2021). Preparation and catalytic behavior of antioxidant cassava starch with selenium active sites and hydrophobic microenvironments. *RSC advances*, 11(63), 39758-39767.
88. Sifuentes-Nieves, I., Velazquez, G., Flores-Silva, P. C., Hernández-Hernández, E., Neira-Velázquez, G., Gallardo-Vega, C., & Mendez-Montevalvo, G. (2020). HMDSO plasma treatment as alternative to modify structural properties of granular starch. *International journal of biological macromolecules*, 144, 682-689.
89. Sjöqvist, M., & Gatenholm, P. (2005). The Effect of Starch Composition on Structure of Foams Prepared by Microwave Treatment. *Journal of Polymers and the Environment*, 13(1), 29–37. <https://doi.org/10.1007/s10924-004-1213-8>.
90. Soler, A., Velazquez, G., Velazquez-Castillo, R., Morales-Sanchez, E., Osorio-Diaz, P., & Mendez-Montevalvo, G. (2020). Retrogradation of autoclaved corn starches: Effect of water content on the resistant starch formation and structure. *Carbohydrate Research*, 497, 108137.

91. Soykeabkaew, N., Supaphol, P., & Rujiravanit, R. (2004). Preparation and characterization of jute-and flax-reinforced starch-based composite foams. *Carbohydrate Polymers*, 58(1), 53–63. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.037>
92. Soykeabkaew, N., Thanomsilp, C., & Suwanton, O. (2015). A review: Starch-based composite foams. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 78, 246–263. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.014>
93. Taguchi, T., Onishi, M., Katsuno, N., Miwa, N., Oomoto, C., Sato, M., Sekita, M., Yamaguchi, H., Imaizumi, T. & Nishizu, T. (2023). Evaluation of starch retrogradation by X-ray diffraction using a water-addition method. *Lwt*, 173, 114341.
94. Tester, R. F., Karkalas, J., & Qi, X. (2004). Starch - Composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, 39(2), 151–165. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2003.12.001>.
95. Tomin, M., & Kmetty, A. (2021). Evaluating the cell structure-impact damping relation of cross-linked polyethylene foams by falling weight impact tests. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(11), 49999.
96. Tong, F., Deng, L., Sun, R., & Zhong, G. (2019). Effect of octenyl succinic anhydride starch ester by semi-dry method with vacuum-microwave assistant. *International journal of biological macromolecules*, 141, 1128-1136.
97. United Nations Environment program. (2018). Exploring the potential for adopting alternative materials to reduce marine plastic litter. In *United Nations Environment Programme (2017)*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.26075.87849>
98. Vamadevan, V., & Bertoft, E. (2015). Structure-function relationships of starch components. *Starch/Stärke*, 67(1–2), 55–68. <https://doi.org/10.1002/star.201400188>.
99. Van Crevel, R. (2016). Bio-based food packaging in sustainable development. *Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)*. Materials, 3, 69.
100. Vilpoux, O. F., & Junior, J. F. S. S. (2023). Global production and use of starch. In *Starchy crops morphology, extraction, properties and applications* (pp. 43-66). Academic Press.
101. Wang, J., Ren, F., Yu, J., Copeland, L., & Wang, S. (2021). Octenyl succinate modification of starch enhances the formation of starch–lipid complexes. *Journal of agricultural and food chemistry*, 69(49), 14938-14950.
102. Wang, S., Kowalski, R. J., Kang, Y., Kiszonas, A. M., Zhu, M. J., & Ganjyal, G. M. (2017). Impacts of the particle sizes and levels of inclusions of cherry pomace on

- the physical and structural properties of direct expanded corn starch. *Food and Bioprocess Technology*, 10, 394-406.
103. Wang, S., Li, C., Copeland, L., Niu, Q., & Wang, S. (2015). Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12143>
104. Willett, J. & Shogren, R. (2002). Processing and properties of extruded starch/polymer foams. *Polymer*, 43(22), 5935–5947. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00497-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00497-4).
105. Won, C., Jin, Y. I., Kim, M., Lee, Y., & Chang, Y. H. (2017). Structural and rheological properties of potato starch affected by degree of substitution by octenyl succinic anhydride. *International journal of food properties*, 20(12), 3076-3089.
106. Yang, Q. Y., Lu, X. X., Chen, Y. Z., Luo, Z. G., & Xiao, Z. G. (2019). Fine structure, crystalline and physicochemical properties of waxy corn starch treated by ultrasound irradiation. *Ultrasonics sonochemistry*, 51, 350-358.
107. Ye, J., Luo, S., Huang, A., Chen, J., Liu, C., & Julian, D. (2019). Synthesis and characterization of citric acid esterified rice starch by reactive extrusion: A new method of producing resistant starch. *Food Hydrocolloids*, 92(February), 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.01.064>
108. Yeh, S. K., Liao, Z. E., Wang, K. C., Ho, Y. T., Kurniawan, V., Tseng, P. C., & Tseng, T. W. (2020). Effect of molecular weight to the structure of nanocellular foams: Phase separation approach. *Polymer*, 191, 122275.
109. Yulianto, A., Kayati, F. N., Novariawan, B., & Supriyanti, A. (2020). The Effect of Extrusion Temperature on Changes of Characteristics of Partially Pregelatinized Cassava Starch. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 11(2), 67–70. <https://doi.org/10.18178/ijcea.2020.11.2.782>
110. Zhai, W., Yu, J., Wu, L., Ma, W., & He, J. (2006). Heterogeneous nucleation uniformizing cell size distribution in microcellular nanocomposites foams. *Polymer*, 47(21), 7580-7589.
111. Zhu, J., Lu, K., Liu, H., Bao, X., Yang, M., Chen, L., & Yu, L. (2021). Influence of Moisture Content on Starch Esterification by Solvent-Free Method. *Starch-Stärke*, 73(7-8), 2100009.
112. Zhu, J., Zhang, S., Zhang, B., Qiao, D., Pu, H., Liu, S., & Li, L. (2017). Structural features and thermal property of propionylated starches with different

amylose/amylopectin ratio. *International journal of biological macromolecules*, 97, 123-130.

113. Zimmermann MV, da Silva MP, Zattera AJ, Santana RM. Poly(lactic acid) foams reinforced with cellulose micro and nanofibers and foamed by chemical blowing agents. *Journal of Cellular Plastics*. 2018;54(3):577-596. doi:10.1177/0021955X17720155.