



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS
MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS

Efecto de la modificación química por acetilación de fibra de bagazo de caña y almidón de maíz utilizando extrusión reactiva para su posible aplicación en materiales biodegradables con mayor estabilidad al agua

T E S I S

Que presenta

LUIS ALEJANDRO FÉLIX SALAZAR

Para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIA

Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS

Directores

DR. ERNESTO AGUILAR PALAZUELOS

DR. FERNANDO MARTÍNEZ BUSTOS

Este trabajo fue realizado en el laboratorio de Caracterización Físicoquímica y Reológica del Posgrado en Ciencia y Tecnología de Alimentos de la Facultad de Ciencias Químico Biológicas de la Universidad Autónoma de Sinaloa, bajo la dirección del Dr. Ernesto Aguilar Palazuelos y del Dr. Fernando Martínez Bustos con la asesoría del Dr. José de Jesús Zazueta Morales. Luis Alejandro Félix Salazar recibió beca del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT.

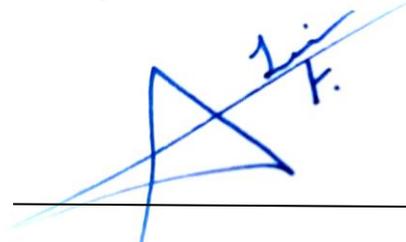


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de Culiacán Rosales, Sinaloa, el día 27 del mes marzo del año 2017, el (la) que suscribe Luis Alejandro Félix Salazar alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias con Orientación en Tecnología de Alimentos con número de cuenta 1466404-6, de la Unidad Académica Facultad de Ciencias Químico Biológicas manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Ernesto Aguilar Palazuelos y del Dr. Fernando Martínez Bustos y cede los derechos del trabajo titulado “Efecto de la modificación química por acetilación de fibra de bagazo de caña y almidón de maíz utilizando extrusión reactiva para su posible aplicación en materiales biodegradables con mayor estabilidad al agua”, a la Universidad Autónoma de Sinaloa para su difusión, con fines académicos y de investigación por medios impresos y digitales.

La Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México) protege el contenido de la presente tesis. Los usuarios de la información contenida en ella deberán citar obligatoriamente la tesis como fuente, dónde la obtuvo y mencionar al autor intelectual. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Luis Alejandro Félix Salazar

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, **Gema Patricia Salazar Quintero** y **Luis Félix Alarcón** por todo el apoyo brindado durante todo este tiempo, sin ellos nada de esto hubiera sido posible lograr esto y muchas cosas que me he propuesto. A mi Nina **Bertha Olivia Olguín Esquerra** que ha sido como una segunda madre para mí y me ha brindado su apoyo y comprensión cada que le es posible.

A mis hermanas **Gema** y **Paulina** por ser una parte muy importante de mi vida y su apoyo en lo que les ha sido posible. A mis Tías por su cariño y aguantarme durante estos años.

A mi novia **María Fernanda Sánchez Osuna** por estar ahí siempre para apoyarme en todo, soportando mis quejas, pero sobre todo darme su amor, cariño y paciencia.

A mi director de tesis **Dr. Ernesto Aguilar Palazuelos**, por dirigir este trabajo, enseñanzas, y por ser más aún que un director de tesis ser un amigo, le agradezco toda su ayuda y paciencia.

Al **Dr. Fernando Martínez Bustos** por recibirme con las puertas abiertas en CIVESTAV y las facilidades que se me dio para la utilización de los equipos, así como también a los técnicos que me ayudaron a hacer las técnicas.

Al programa de la **Maestría en Ciencia y Tecnología de Alimentos** de la Universidad Autónoma de Sinaloa por darme la oportunidad de ingresar, aprender y contribuir a mi desarrollo profesional.

A todos y a cada uno de los maestros de la maestría por su paciencia, enseñanzas, disponibilidad y amistad.

Al **Dr. José de Jesús Zazueta Morales, Dra. Irma Leticia Camacho Hernández, Dra. Noelia Jacobo Valenzuela, MC. Víctor Limón Valenzuela y Dr. Carlos Iván Delgado Niebla**, por todo su apoyo en lo que se requirió, su amistad y consejos.

Al **MC. Abraham Calderón Castro** por estar ahí en todo lo que se me ofrecía, por su ayuda incondicional, por preocuparse más que yo cuando no me salían las cosas, por ser una excelente persona y un gran amigo durante mi estancia en el laboratorio gracias por todo.

A **Enrique Valdez** por su ayuda con el extrusor ya sea enseñándome o ayudando a repararlo aun cuando ya no le correspondía. A la **MC. Karen Ruiz Beltrán** por su amistad, apoyo y consejera cuando se requería.

A la **MC. Perla Rosa Fitch Vargas y MC. Xóchitl Ariadna Ruiz Armenta** por su ayuda regaños y presiones cuando yo era demasiado relajado, por su amistad, apoyo en lo que tenía que hacer así como por sus consejos.

A mis compañeros de generación equipo de extrusión **Christian Valenzuela, Celeste Gámez, Alfa Ley y Jesús Ahumada Aguilar**, Por hacer más ameno y relajado nuestro pasó por la maestría, así como por su amistad.

A los integrantes de laboratorio: **Marco Sánchez, Amado Barraza, Miguel Urrea, Silveria Valenzuela, Jessica Sánchez, Agustín López y Luis Fernando** por hacer más amena mi estadía en el laboratorio, su ayuda y sus pláticas interminables cuando no teníamos trabajo que hacer.

Así como a todas las personas que han formado parte de mi vida, que me han motivado a superarme, a ser una mejor persona tanto académica como personalmente.

ÍNDICE

	Pág.
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE CUADROS	viii
I RESUMEN	1
ABSTRACT	3
II INTRODUCCIÓN	5
III REVISION BIBLIOGRÁFICA	7
A FIBRAS NATURALES	7
1 Caña de azúcar	8
a Producción de caña de azúcar	9
b Fibra de caña de azúcar	9
2 Modificación química de fibra	12
B Almidón	12
1 Usos del almidón	
a Características generales	16
2 Cambios estructurales en tratamientos térmicos	17
a Modificación química del almidón por métodos convencionales	19
b Modificación del almidón por extrusión reactiva	20
c Almidón acetilado	21
d almidones succinatados	24
C POLIMEROS BIODEGRADABLES	24
1 Factores que afectan la degradación de polímeros	27
2 Uso de almidón en materiales biodegradables	28
D Extrusión	30
1 Cambios de almidones durante el proceso de extrusión	33
E PROCESODE INYECCIÓN	34
IV JUSTIFICACIÓN	37

V HIPÓTESIS	38
VI OBJETIVOS	39
A OBJETIVO GENERAL	39
B OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
VII MATERIALES Y METODOS	40
A MATERIALES	40
B PREPARACIÓN DE MATERIA PRIMA, MODIFICACIÓN QUÍMICA, CARACTERIZACIÓN Y OPTIMIZACIÓN	40
1 Fibra	40
a Lavado de bagazo de caña	40
b Experimento preliminar para la obtención de parámetros de estudio en la modificación química de la fibra	41
c Proceso de modificación química de la fibra utilizando el método de acetilación	42
d Composición lignocelulósica	42
1) Fibra Neutro Detergente (FND)	42
2) Fibra Ácido Detergente (FAD)	44
3) Lignina	45
4) Análisis proximal	46
e Caracterización Fisicoquímica	46
1) Grado de sustitución en fibra	46
2) Índice de Absorción de Agua (IAA)	47
3) Índice de Solubilidad en Agua (ISA)	48
2 Almidón	48
a Experimento preliminar para la obtención de parámetros de estudio en la modificación química por acetilación en almidón	48
b Modificación química utilizando el proceso de extrusión	49
c Caracterización fisicoquímica	50
1) Grado de Sustitución en almidón	50
3 Obtención de pellets a partir de una mezcla de fibra y almidón modificado	50

4 Diseño Experimental	51
a Análisis Microestructural	55
1) Análisis de rayos X	55
2) Espectroscopia Infrarrojo (IR)	57
3) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	58
VII RESULTADOS Y DISCUSIONES	59
A Caracterización química de fibra de bagazo de caña	59
a Análisis proximal	59
b Composición lignocelulósica	61
1) Fibra Neutro-Detergente (FND)	61
2) Fibra Ácido-Detergente (FAD)	63
3) Hemicelulosa	64
4) Celulosa	64
5) Lignina	65
c Caracterización Fisicoquímica en fibra modificada	66
1) Índice de Absorción de Agua	66
2) Índice de Solubilidad en Agua	70
3) Grado de sustitución	74
d Optimización del proceso de modificación química para fibra de caña	76
B CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN MODIFICADO QUÍMICAMENTE UTILIZANDO EL PROCESO DE EXTRUSIÓN	80
a Análisis proximal	80
b Caracterización Fisicoquímica en almidón modificado	80
1) Índice de Absorción de Agua	83
2) Índice de Solubilidad en Agua	87
3) Grado de Sustitución	89
c Optimización	92
a Caracterización Fisicoquímica de los pellets de fibra, almidón modificados químicamente y glicerol obtenidos el proceso de extrusión	95

1) Índice de Solubilidad en Agua	98
2) Índice de Solubilidad en Agua	101
b Optimización del proceso de Elaboracion de pellets	104
almidón/fibra/plastificante	
C ANÁLISIS ESTRUCTURALES	106
a Rayos X	106
b Espectroscopia de infrarrojo	111
c Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	113
IX CONCLUSIONES	118
X BIBLIOGRAFIA	120
XI APENDICE	132
1 Abreviaturas	132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1	Estructura de la celulosa.	10
2	Componentes básicos del almidón; amilosa y amilopectina.	15
3	Reacciones químicas durante la acetilación del almidón.	23
4	Reacción química durante la succinatación de almidón.	25
5	Principales partes de un extrusor de tornillo simple.	32
6	Máquina de inyección y sus componentes.	35
7	Efecto de la temperatura y concentración de reactivo sobre el índice de absorción en agua en fibra de caña modificada químicamente.	71
8	Efecto de la temperatura y concentración de reactivo sobre el Índice de solubilidad en fibra de caña modificada químicamente.	73
9	Efecto de la temperatura y concentración de reactivo sobre el grado de sustitución en fibra de caña modificada químicamente.	75
10	Deseabilidad individual y global (combinada) de las variables de proceso y respuestas analizadas durante la optimización en fibra de caña modificada químicamente.	78
11	Efecto de la temperatura y concentración de reactivo sobre el índice de absorción en agua en almidones de maíz modificados químicamente.	86
12	Efecto de la temperatura y concentración de reactivo sobre el Índice de solubilidad en agua en almidones de maíz modificados químicamente.	88
13	Efecto de la temperatura y concentración de reactivo sobre el grado de sustitución en almidones de maíz modificados químicamente.	91
14	Deseabilidad individual y global (combinada) de las variables de proceso y respuestas analizadas durante la optimización en	94

almidones de maíz modificados químicamente.

15	Efecto de la concentración de fibra y glicerol sobre el índice de absorción en agua en la combinación de almidón de maíz y fibra de caña modificada químicamente.	100
16	Efecto de la concentración de fibra y glicerol sobre el índice de solubilidad en agua en la combinación de almidón de maíz y fibra de caña modificada químicamente.	102
17	Optimización Grafica de la combinación de almidón de maíz y fibra de caña modificada químicamente..	105
18	Cambio de los patrones de difracción de rayos X en almidón nativo, almidón acetilado, fibra sin procesar, Fibra lavada, Fibra acetilada y combinación almidón-fibra..	107
19	Cristalinidad relativa de las muestras de almidón de maíz (A), muestras de fibra de caña y combinación de ellas (B).	110
20	Cambio en los espectros de infrarrojo en almidón de maíz nativo, almidón acetilado, fibra sin procesar, fibra lavada y combinación almidón-fibra..	112
21	Microfotografía electrónica de barrido de almidon de maiz nativo (A), Almidon acetilado (B) y combinacion almidon acetilado, fibra y plastificante (C).	114
22	Microfotografía electrónica de barrido de bagazo de fibra (A), Fibra Lavada (B) y fibra modificada quimicamente (C).	116

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Descripción	Página
1	Diseño experimental empleado para obtener diferentes combinaciones de temperatura de extrusión, velocidad de tornillo y Concentración de reactivo para la elaboración almidones acetilados.	53
2	Diseño experimental empleado para obtener diferentes combinaciones de temperatura de extrusión y Concentración de reactivo para la elaboración de fibras acetiladas.	54
3	Diseño experimental empleado para obtener diferentes combinaciones de concentración de plastificante y concentración de fibra para la obtención de pellets de almidón/fibra/plastificante.	56
4	Composición proximal de fibras sin procesar, fibra lavada y fibra modificada.	60
5	Contenido de FAD, FND, lignina, celulosa, hemicelulosa de los materiales lignocelulósicos de caña de azúcar, caña lava y caña modificada químicamente.	62
6	Valores experimentales de las variables de respuesta evaluadas a fibra de caña modificada químicamente.	67
7	Análisis de varianza de las variables de respuesta evaluadas en fibra de caña modificada químicamente.	68
8	Modelo estadístico de las variables de respuesta evaluadas en fibra de caña modificada químicamente.	69
9	Criterios y límites para optimización para almidón de maíz.	77
10	Composición proximal de almidón de maíz nativo y modificado.	81
11	Valores experimentales de las variables de respuesta evaluadas a almidones de maíz modificados.	82
12	Análisis de varianza de las variables de respuesta evaluadas	83

en almidones de maíz modificados químicamente.

13	Modelo estadístico de las variables de respuesta evaluadas en almidones de maíz modificados químicamente.	85
14	Criterios y límites para optimización en almidones de maíz modificados químicamente.	93
15	Valores experimentales de las variables de respuesta evaluadas combinación de almidón de maíz y fibra de caña modificada químicamente.	96
16	Análisis de varianza de las variables de respuesta evaluadas combinación de almidón de maíz y fibra de caña modificada químicamente.	97
17	Modelo estadístico de las variables de respuesta evaluadas combinación de almidón de maíz y fibra de caña modificada químicamente.	99

I RESUMEN

En la industria alimentaria existen muchos ejemplos de subutilización, uno de ellos es en la industria de caña. Una alternativa es la utilización de estos subproductos como materia prima para la elaboración de materiales biodegradables utilizando las fibras del bagazo de caña. Estas fibras naturales de la industria de caña, han sido utilizadas como refuerzo en la elaboración de materiales biodegradables elaborados a partir de almidón de maíz nativo. Sin embargo, se ha encontrado en la literatura que las fibras naturales presentan una alta afinidad al agua obteniendo índice absorción de agua (IAA) e índice de solubilidad de agua (ISA) altos, lo cual reduce sus posibles aplicaciones. La modificación de la fibra de bagazo de caña y almidón por acetilación reduce la afinidad del almidón al agua por lo que un compósito de estos a partir de estos materiales modificados químicamente podría producir un material biodegradable con mejores propiedades funcionales que las reportadas hasta el momento en la literatura.

El objetivo principal del presente trabajo es estudiar la modificación química por acetilación de fibra de bagazo de caña y almidón de maíz por extrusión reactiva para su futura aplicación en materiales biodegradables. Se buscaron las mejores condiciones de los procesos de modificación química utilizando diseños de experimentos central compuesto rotatable de superficie de respuesta. Los factores de estudio para la modificación química por acetilación del almidón fueron: temperatura de extrusión (TE; 80 - 160 °C), velocidad de tornillo (VT, 100 - 200 rpm), así como la concentración de reactivo (anhídrido acético) (CR, 0 -13 %) y una alimentación constante de 35 g/min. Para la modificación química del bagazo de caña las condiciones de estudio fueron: temperatura de extrusión (65 - 85 °C), una

concentración de anhídrido acético (0 -13 %), a una velocidad de tornillo constante (70 rpm) y una velocidad de alimentación constante de 23 g/min. Las variables de respuesta para estos diseños fueron: índice de absorción en agua (IAA), índice de solubilidad en agua (ISA) y grado de sustitución (GS), buscando en estos un grado de sustitución no mayor de 0.2, el cual cumple con los límites del grado alimentario de la FDA. A partir del estudio de optimización se obtuvieron que las mejores condiciones de elaboración fueron, TE= 83 °C y VT=100 rpm mientras que la CR fue de 7.71 %, para el almidón; y TE= 88 °C y CR= 5.45 %, para fibra modificada. Una vez que se obtuvieron los tratamientos óptimos, se realizó un diseño para el estudio de la combinación de estos materiales con la integración de un plastificante donde los factores de estudio fueron: Contenido de fibra (0-20 %) y contenido de glicerol (0-20 %) con variables de respuesta IAA e ISA. A partir del estudio de optimización se obtuvieron las siguientes condiciones: contenido de glicerol de 17.07 % y fibra de 2.93 %. Una vez que se obtuvo los óptimos de cada uno de los procesos, estos fueron caracterizados en función de sus propiedades estructurales (Rayos X, IR y MEB). Los resultados obtenidos indican que la modificación química por acetilación en almidón y fibra utilizando el proceso de extrusión reduce los IAA e ISA, logrando así ser una alternativa para la elaboración de materiales biodegradables debido a su baja afinidad al agua.

ABSTRACT

In the food industry, there are a lot of examples of subutilization, one of them is the sugar cane industry. An alternative is to use these sub products as raw material to elaborate biodegradable materials using the sugar cane bagasse. These natural fibers from the sugar cane industry have been utilized as reinforcement in the elaboration of biodegradable materials based on native maize starch. However, it has been found in literature that the natural fibers have a high affinity to water, having high water absorption rates and high water solubility rates which reduces its possible applications.

The modification of the sugar cane bagasse and starch by acetylation reduces the affinity of starch to water hence a composite based on these materials modified chemically could produce a biodegradable material with better functional properties than the ones reported in literature until now.

The objective of the current research is to study the chemical modification by acetylation of sugar cane bagasse and corn starch through a reactive extrusion for its future application in biodegradable materials. The best conditions for the chemical modification process were sought, using a central composite design as the response surface design experiment. The study factors for starch were: extrusion temperature (80-160 °C), screw speed (100-200 rpm), as well as a concentration of acetylic anhydride (0 to 13 %) and a constant feed speed of 35 g/min. For the sugar cane bagasse: extrusion temperature (65-85 °C), screw speed (70 rpm), as well as a concentration of acetylic anhydride (0 to 13 %) and a constant feed speed of 23 g/min.

The response variables for this designs were: Water Absorption Rate, Water Solubility Rate and Grade Substitution, looking for a grade substitution no greater than 0.2, which complies with the FDA's food grade limit. From the optimization's study, it was concluded that the best elaboration conditions were: ET= 83 °C and SS of 100 rpm with a concentration of 7.71 % for the starch and ET=88 °C with a concentration of 5.45 % for the modified bagasse fiber. Once the optimal treatments were achieved, another design was built to study the combination of these materials integrating a plasticizer in which the study factors were: Fiber concentration (0-20 %) and glycerol concentration (0-20 %) with response variations of water absorption rate and water solubility rate, based on an optimization study the following conditions were achieved: Plasticizer of 17.07 % and Fiber of 2.93 %. Once the optimal conditions of each of these processes were achieved, these were characterized according to their structural properties (X Rays, IR and SEM). The obtained results show that the chemical modification by acetylation in starch and fiber helps reduce the Water Absorption Rate and Water Solubility Rate of these materials, allowing the elaboration of biodegradable materials with better functional properties.

II INTRODUCCIÓN

Existen muchos ejemplos de la subutilización de subproductos de la industria alimentaria, uno de estos es la industria de la caña. En nuestro país en 2015 se produjeron alrededor de 54 millones de toneladas de caña molida, obtenida de la industria azucarera, (Sagarpa 2016). Siendo una industria muy grande se puede utilizar los subproductos para diferentes fines y así ayudar a minimizar las pérdidas de dicha materia prima, ayudando a la industria de caña. Una alternativa para la utilización de estos subproductos es su empleo como materias primas para la elaboración de materiales biodegradables.

La elaboración de este tipo de productos ha ganado importancia, solo en México se generan alrededor de 3.8 millones de toneladas de basura plástica al año. Estos desechos van aumentando año con año, su alta resistencia al envejecimiento físico y ataques biológicos, ha sido un gran problema ya que estos materiales tardan alrededor de 150 años para su incorporación al medio ambiente. Por estos motivos se ha incrementado el interés para la elaboración de dichos materiales biodegradables, que puedan sustituir a estos materiales plásticos buscando características similares a la que el público está acostumbrado. Los materiales biodegradables son compuestos que se descomponen sin necesidad de químicos o procesos humanos, al ser expuestos al sol o al agua y/o al ser consumidos por las bacterias, hongos y demás organismos que van limpiando estos materiales de la tierra (Mohanty y col 2000).

Los biopolímeros son moléculas que pueden ser sintetizadas, ya sea por procesos biológicos o por vía química a partir de monómeros naturales. Como lo

puede ser el almidón, proteínas, celulosa, ácido poli-láctico entre otros. Sin embargo los materiales biodegradables elaborados a partir de biopolímeros generalmente presentan pobres propiedades fisicoquímicas tales como baja resistencia mecánica e inestabilidad en presencia de humedad. Debido a esto se han empleado mezclas de más de un tipo de ellos, conocidos como biocompositos (Amass y col 1998).

Fibras naturales como las obtenidas de la industria de la caña, han sido utilizadas como material de refuerzo en la elaboración de materiales biodegradables elaborados a partir de almidón de maíz nativo (Aguilar-Palazuelos, 2007), sin embargo se encontró una alta afinidad al agua obteniendo ISA y IAA altos, lo cual puede afectar la estabilidad del material en regiones de alta humedad.

Se ha reportado que la modificación de almidón por acetilación y succinación reduce la afinidad del almidón al agua (López y col, 2008) por lo que un composito de este almidón reforzado con fibras naturales podría producir un material biodegradable con mejores propiedades funcionales que las reportadas hasta el momento en la literatura.

Los procesos de extrusión y moldeo por inyección son tecnologías que se han venido empleando con buenos resultados para la industrialización de productos expandidos, texturizados espumados y acolchonados; además estas tecnologías son versátiles y reconocidas como excelentes reactores químicos para la realización de diversos tipos de reacciones de polimerización pudiendo ser utilizadas para el desarrollo de nuevos productos termoplásticos (Aguilar-Palazuelos y col, 2008).

III REVISION BIBLIOGRÁFICA

A FIBRAS NATURALES

Las fibras son estructuras Unidimensionales, largas y delgadas. Se doblan con facilidad y su propósito principal es la creación de tejidos. Las fibras presentan una longitud muy superior a la de su diámetro, están orientadas a lo largo de un solo eje; tienen gran cohesión molecular, lo que las hace resistentes a la tensión. Las fibras pueden dividirse en tres clases: fibras naturales, fibras celulósicas elaboradas por el hombre y fibras no celulósicas, también elaboradas por el hombre (Stevens 1990).

La mayor parte de los componentes de la fibra son polisacáridos vegetales: celulosa, hemicelulosas, pectinas, carrageninas, gomas, mucilagos, almidón resistentes (Faruk y col 2012).

Las propiedades de las fibras naturales como su fuerza y rigidez, las hacen materiales idóneos de reforzamiento en matrices poliméricas. Sin embargo, debido a la baja adhesión de las fibras en las matrices poliméricas, es necesario un tratamiento que permita modificarlas (Faruk y col 2012).

El uso de las fibras como reforzamiento, se remonta a la década de los cuarenta, siendo interesante su uso debido a que comparado con otras fibras como las fibras de kevlar, carbón y vidrio, tiene menor costo y una amplia disponibilidad (Majeed y col 2013).

Algunas de las propiedades que las fibras otorgan a los materiales son: una mayor resistencia al impacto, un menor peso, bajo costo, apariencia natural, bajo coeficiente de expansión térmica, mayor resistencia, menor encogimiento de molde, entre otros (Majeed y col 2013).

Existe una gran diversidad de fuentes de fibras naturales que actualmente son subprocesadas, tales como la cascarilla de trigo, fibra de caña de azúcar, yute, coco, o henequén. En algunas plantas, las fibras son el producto principal como es el caso del henequén y en otros solamente un residuo, como el bagazo de caña de azúcar, por eso la importancia de aprovechar este residuo (Aguilar-Palazuelos 2007).

1 Caña de azúcar

La caña de azúcar es originaria de Nueva Guinea. Los antiguos navegantes la llevaron a India, desde donde se extendió a China y a otras regiones de Oriente. Esto sucedió alrededor del año 4,500 a. C. Con el descubrimiento de América llegó el cultivo a nuestro continente y se expandió por todas las zonas cálidas. Su producción comenzó a cobrar importancia y se empezó a exportar a Europa (SIAP-SAGARPA 2015).

La caña de azúcar es una gramínea tropical. Es un pasto gigante que tiene un tallo macizo de dos a cinco metros de altura y entre cinco a seis centímetros de diámetro. El tallo contiene un jugo rico en azúcar (cuyo nombre científico es sacarosa), que para su consumo se extrae y cristaliza mediante un proceso químico. Las tierras en donde se cultiva tienen que ser lugares calientes y soleados para que el fenómeno de la fotosíntesis se oriente hacia la producción de carbohidratos, como la celulosa y otras materias que constituyen el follaje y el soporte fibroso del tallo. Durante su desarrollo, la siembra requiere de una adecuada cantidad de agua para que se permita la absorción, transporte y asimilación de los nutrientes. El periodo de crecimiento varía entre los 11 y 17 meses, dependiendo de la variedad de caña y de la zona. (SIAP-SAGARPA 2015).

La estructura de tallo de la caña se pueden dividir en dos partes: una región periférica externa o cáscara, y una sección de la médula interior suave, que se diferencian principalmente en las concentraciones relativas de células que contiene zumo (parénquima) y una masa fibrovascular. La corteza tiene una fuerte cutícula externa a menudo cubierta con una capa de cera, lo que impide la evaporación del agua de las células interiores y les da la protección contra daños mecánicos y ataque de microorganismos (Irvine 1999). En virtud de su alto contenido en fibra, esta es la parte más fuerte de la planta y que da el tallo gran parte de su resistencia característica y rigidez (Hoi y Martincigh 2013).

a Producción de caña de azúcar

El cultivo de la caña, ocupa una superficie de 790 mil hectáreas a nivel nacional. La superficie cosechada en el ciclo 2014/2015 fue de 790 mil hectáreas (CONADESUCA/SAGARPA, 2015). El cultivo de caña en México presenta gran relevancia económica, como social, y es la base de una gran industria que genera muchísimos empleos tanto directos como indirectos. Durante la zafra 2014/2015 el total de caña molida de azúcar fue de 52.2 millones de toneladas (CONADESUCA/SAGARPA, 2015).

b Fibra de caña de azúcar.

El bagazo de caña es un subproducto fibroso compuesto de lignina y celulosa (**Figura 1**) que se obtiene posterior a la extracción de azúcar de los tallos de la caña. Este material se obtiene a través de una serie de procesos mecánicos

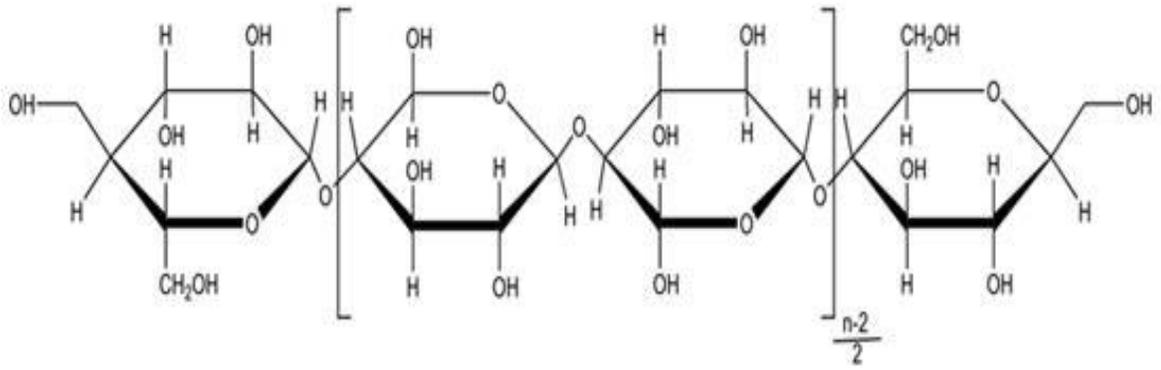


Figura 1. Estructura de la celulosa.

de corte longitudinal en los tallos de la caña, el cual es desfibrado por golpe, fricción o presión entre rodillos, que al final del proceso constituye en partículas de diferentes tamaños que oscilan entre 1 y 25mm de longitud y hasta 6mm de diámetro (Aguilar-Palazuelos 2007).

Las fibras presentan una longitud superior a la de su diámetro, tienen una gran cohesión molecular, lo que las hace más fuertes que los plásticos. Se ha designado como fibra a la fracción sólida orgánica insoluble en agua, presente en el tallo de la caña de azúcar que se caracteriza por su marcada heterogeneidad desde el punto de vista químico y morfológico. Esta fracción es la portadora de los elementos estructurales que permiten el uso del bagazo en la industria de los derivados (Hoi y Martincigh 2013).

Las fibras del bagazo se caracterizan por su rigidez, presentando una longitud menor que las usuales en especies maderables, lo cual es una limitante para algunos productos entre los cuales se encuentran los papeles de alta resistencia (Aguilar-Palazuelos, 2007).

Alguna de las fuentes naturales de fibra que actualmente son subprocesadas, como la cascarilla de trigo, fibra de caña, coco, cacahuate, etc. En algunas plantas, las fibras son el producto principal y en algunos otros como el bagazo de caña de azúcar solo son residuos, por lo que el bagazo de caña de azúcar puede ser un proveedor de fibra para la elaboración de estos materiales biodegradables, en conjunto con otros polímeros biodegradables, ya que la industria de azúcar de caña en México representa gran relevancia social y económica (Aguilar-Palazuelos, 2007).

Sin embargo Ochoa-López (2014) encontró una alta afinidad al agua en estos materiales por lo que una modificación química a estas puede reducirla y así lograr mejores propiedades a los materiales que refuerzan estas fibras.

2 Modificación química de fibra

Las modificaciones químicas en las fibras consisten en enlazar los grupos hidroxilos con otros compuestos que puedan disminuir su carácter hidrófilo (Arrakhiz y col 2012). Los tratamientos alcalinos llamados blanqueamientos, y los tratamientos oxidantes remueven la hemicelulosa y lignina adelgazando la fibra. (Ciannamea y col 2010).

De la misma manera se han utilizado agentes acoplantes para incrementar la adherencia de las fibras con la matriz (Ly y col 2010), copolímeros acoplantes y la acetilación de las fibras (Kalia y col 2009). Uno de los materiales que se pueden utilizar para la elaboración de dichas matrices con la unión de fibra como reforzamiento es el almidón (Aguilar-Palazuelos 2007).

B ALMIDÓN

El almidón ha sido parte fundamental de la dieta del hombre desde los tiempos prehistóricos, además de que se le ha dado un gran número de usos industriales. Después de la celulosa, es probablemente el polisacárido más abundante e importante desde el punto de vista comercial. El almidón se encuentra en los cereales, los tubérculos y en algunas frutas como polisacárido de reserva energética (Badui, 1999).

El almidón es el segundo componente en orden de abundancia en la naturaleza después de la celulosa y tiene aplicaciones en diversas industrias (alimenticia, textil y papelera). Los almidones constituyen, a su vez, un componente mayoritario en el

consumo humano, aportando entre el 75 y 80 % del consumo energético total (López 2011).

Dentro de los polímeros naturales podemos destacar, que los de mayor importancia son los derivados de azúcares (polisacáridos). De estos materiales el principal representante y el más utilizado es el almidón, este es un termoplástico de carácter fuertemente hidrofílico, de bajo costo y alta disponibilidad. El almidón es uno de los biopolímeros naturales más baratos, renovables y de fácil obtención de diversas fuentes, por lo que su uso en la sustitución de plásticos sintéticos en la producción de materiales biodegradables, podría al mismo tiempo reducir la dependencia sobre el petróleo y ayudar a disminuir el problema de los desechos plásticos (Canché-Escamilla y col 2005). El almidón tiene una gran disponibilidad en la naturaleza, se puede obtener de diferentes fuentes ya sea en cereales (maíz, trigo, arroz) o de tubérculos (papa, yuca), en raíces y algunos frutos y leguminosas. Este producto puede encontrarse en buena proporción y su contenido varía del 30 al 80 % en el caso de los cereales, en tubérculos entre 60-90 % y en leguminosa 25-50 % (Medina y Salas 2008).

El almidón nativo es parcialmente cristalino (semicristalino), con un porcentaje de cristalinidad del 20 al 45 % dependiendo de la fuente botánica. En los gránulos de almidón, la amilosa y los puntos de ramificación de la amilopectina, forman las regiones amorfas, mientras que las cadenas de la amilopectina constituyen las zonas cristalinas. Ambas regiones, se encuentran arregladas en dominios laminares intercalados (Medina y Salas 2008).

Biopolímeros a base de almidón pueden ser producidos por combinación, como por ejemplo diferentes polímeros Naturales como fibra. Mediante la variación de la

componente de la mezcla y las condiciones, su miscibilidad con el almidón, la morfología y por lo tanto el procesamiento, las propiedades funcionales y estructurales se pueden regular de manera eficiente, también, permite diseñar las propiedades mecánicas y funcionales más importantes de estos materiales mejorar la eficiencia de biodegradabilidad. (Galicia-Garcia 2011).

El almidón está compuesto esencialmente por D-glucosa, aunque puede contener otros constituyentes en bajos niveles como lípidos, minerales como fósforo y nitrógeno e inclusive trazas de proteínas, dependiendo de la fuente botánica usada para su extracción. Las unidades monoméricas de la D-glucosa se encuentran principalmente ligadas por enlaces α -(1-4) y por enlaces α -(1-6). Esta Fracción glucosídica es una mezcla de dos polímeros con estructuras primarias muy diferentes: Amilosa (**Figura 2**), que es una molécula lineal y amilopectina (**Figura 2**), una molécula ramificada, siendo la última el principal constituyente del almidón (70-80 %). (Aguilar-Palazuelos, 2007).

La amilosa es un polímero esencialmente lineal formada por moléculas de glucosa unidas por enlaces aproximadamente en un 99 % α -D (1-4), aunque se ha reportado un bajo grado de ramificación y de cadena de poca longitud unidas a la cadena central por enlaces α -(1-6). Las moléculas de amilosa tienden a formar estructuras helicoidales capaces de incluir a otras moléculas como ácidos grasos o hidrocarburos, a estos complejos se le denominan compuestos de inclusión (Ahmed y col 2015).

La amilopectina es mucho más larga que la molécula de amilosa, consiste de unidades de D-Glucosa unidas por enlaces 95 % α -(1-4) presentando un grado de ramificación localizadas cada 15 a 25 unidades lineales de glucosa y estas

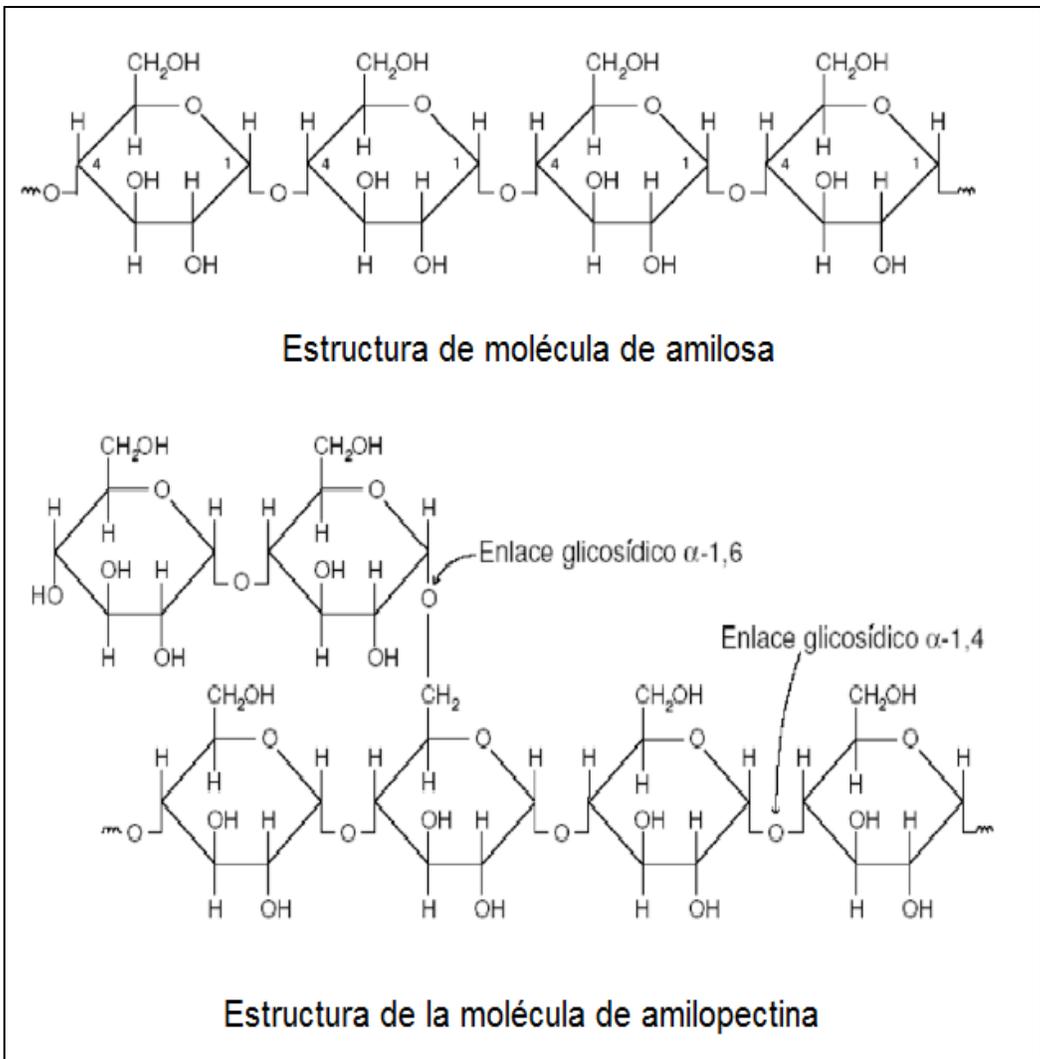


Figura 2. Componentes básicos del almidón; amilosa y amilopectina

cadena laterales están unidas a la cadena central por enlaces α -(1-6) (Wikman y col 2014).

1 Usos del Almidón

El maíz y papa dominan los mercados mundiales de almidones utilizados por la industria alimentaria y no alimentaria. Estos productos son con un valor agregado que en general presentan diversas aplicaciones muy específicas y son mucho menos susceptibles a las fluctuaciones del mercado respecto a otros productos. Como ingrediente principal o aditivo, el almidón nativo o modificado ha estado jugando un papel importante en la industria alimentaria (Liu 2005).

El valor energético que proporciona el almidón nativo y/o modificado desde el punto de vista nutritivo y debido a las propiedades funcionales que este posee como pegamento, estabilizador coloidal, agente de gelificación y retención de agua, ligante, floculante y adhesivo facilitan su uso extensivo en diversas áreas industriales en la industria alimentaria en donde se emplea para elaborar cereales, botanas, sopas, dulces, productos lácteos, repostería, etc. (van Milgen y col 2001)

En la industria del papel se utiliza como pegamento para sellos, etiquetas, sobres, etc (van Milgen y col 2001).

a Características generales

Los almidones nativos son un buen estabilizador de textura y regulador en sistemas alimentarios sin embargo estos representan muchas desventajas, como su baja resistencia al corte, resistencia térmica, la descomposición térmica, la alta tendencia a la retrogradación, insolubilidad en agua y alta viscosidad limitando sus amplias aplicaciones y uso industrial. Estas deficiencias del almidón se han podido superar, por ejempló, mediante la introducción de pequeñas cantidades de grupos

iónicos o hidrofóbicos en las moléculas de este polímero. Las propiedades funcionales de los almidones disponibles en el mercado comercial, normalmente obtenidos de maíz u otros cereales, son a veces productos de algún tipo modificación física (principalmente gelatinización) o por alguna simple modificación química para cubrir las necesidades de algunos alimentos o la industria (Waliszewski y col 2003). Las modificaciones del almidón alteran las propiedades del polímero, incluyendo viscosidad de la solución, el comportamiento de asociación, y la conservación en la vida en productos finales. Otro propósito de la modificación del almidón es estabilizar los gránulos de almidón durante el procesamiento y hacer el almidón adecuado para muchos alimentos y aplicaciones industriales

El almidón puede ser sometido a modificaciones químicas, físicas y enzimáticas o por una combinación entre estas, que pueden causar cambios en su estructura, para obtener así las características deseadas en un producto final (García-Tejeda y col 2011). Las modificaciones a los almidones nativos se realizan para alterar algunas de las siguientes propiedades: temperatura de empastado o de formación de pastas, relación de sólidos/viscosidad, resistencia de los almidones a la disminución de viscosidad por la adición de ácidos, calor, y acción mecánica (esfuerzo cortante), tendencia a la retrogradación y para aumentar o disminuir el carácter iónico hidrófilico o hidrofóbico (Rivas-González y col 2009).

2 Cambios estructurales en tratamientos térmicos

Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, pero se hidratan al calentarse en un medio acuoso, a este proceso se le conoce como gelatinización. Esto origina la pérdida del orden molecular (colapso molecular) que se manifiesta

dentro del gránulo, cambia de una forma semicristalina a una forma eventualmente amorfa (Tester y Debon 2000).

La gelatinización total del gránulo se produce normalmente dentro de un intervalo amplio de temperatura. Se ha postulado que son tres los procesos que constituyen a este fenómeno. Estos eventos son:

a) difusión del agua dentro del gránulo de almidón; cuando empieza a absorber agua, los puentes de hidrógeno de la región amorfa se rompen permitiendo que el agua se asocie a los grupos hidroxilos libres.

b) fusión de la región amorfa; se caracteriza por una transición hélice enrollamiento al azar que es facilitada por la hidratación, las cadenas de amilosa se difunden en medio acuoso y tienen una mayor movilización molecular dentro del gránulo, en este punto el hinchamiento es reversible.

c) desintegración de las zonas cristalinas cuando el calentamiento es continuo; en este punto el hinchamiento llega a ser irreversible debido a la disociación de las dobles hélices propias de la región cristalina hasta que finalmente pierde su estructura (Camire y col 1990, Fitch-Vargas 2014, Tester y Debon 2000).

La amilosa fuera del gránulo forma una red tridimensional y produce un gel (Biliaderis 1991).

En la solución acuosa gelatinizada del almidón, las moléculas de amilosa y amilopectina están dispersas. Después del enfriamiento, las porciones lineales de varias moléculas se colocan paralelamente debido a la formación de enlaces de hidrógeno, éste fenómeno se denomina retrogradación y obliga a las moléculas de agua a apartarse y a permitir que las moléculas cristalicen juntas. Cuando se disuelve el almidón en agua caliente, la estructura cristalina de las moléculas de

amilosa y amilopectina se pierde y éstas se hidratan formando un gel, es decir, se gelatiniza. Si se enfría este gel, e inclusive si se deja a temperatura ambiente por suficiente tiempo, las moléculas se reordenan, colocándose las cadenas lineales de forma paralela y formando puentes de hidrógeno. Cuando ocurre este reordenamiento, el agua retirada es expulsada fuera de la red (proceso conocido como sinéresis), es decir, se separa la fase sólida (cristales de amilosa y de amilopectina) y la fase acuosa (Rodríguez y col 2006).

a Modificación química del almidón por métodos convencionales

La modificación química del almidón implica la introducción de grupos funcionales en la molécula, dando como resultado la alteración de sus propiedades fisicoquímicas. Las modificaciones químicas más comunes del almidón incluyen: la oxidación, el entrecruzamiento, la esterificación y la eterificación (Demirgöz y col 2000).

Las reacciones químicas de almidón generalmente se llevan a cabo en un medio acuoso. Una suspensión de almidón en agua, generalmente 30-45 % en peso de sólidos, es tratada con un reactivo químico bajo condiciones adecuadas de agitación, temperatura y pH. Cuando la reacción se completa, el almidón se ajusta al pH deseado con un agente neutralizante y después es purificado mediante lavados con agua y recuperado con un polvo seco (Qi y col 2006). El grado de modificación química generalmente expresado como grado de sustitución (GS) cuando el grupo sustituyente (por ejemplo acetato o fosfato) reacciona con los grupos hidroxilo de las unidades D-Glucopiranosas. La sustitución molar (SM) es referida cuando el grupo sustituyente puede también reaccionar con el mismo reactivo para formar un sustituyente polimérico (Singh y col 2007).

b Modificación del almidón por extrusión reactiva

El almidón se utiliza ampliamente en la producción de productos alimentarios e industriales. La modificación química del almidón a menudo se requiere para mejorar sus propiedades para aplicaciones específicas. Tradicionalmente, los ésteres de almidón con bajo grado de sustitución (DS) se han preparado en medio acuoso mediante procesos convencionales (Xie y col 2006). La extrusión reactiva (REX por sus siglas en inglés) se ha definido como la reacción del proceso de extrusión de los polímeros en el extrusor (Xanthos 1992). La extrusión reactiva fue desarrollada en la década de los 80s, principalmente para la modificación de polímeros sintéticos. Desde entonces, la tecnología ha sido desarrollada rápidamente y se ha aplicado en diversas áreas. Extrusores de simple y doble tornillo han sido utilizados como reactores químicos para la modificación de almidón (Murúa-Pagola y col 2009). Aunque la extrusión no se utiliza ampliamente para las modificaciones de almidón, esta tiene un gran potencial.

Las reacciones se llevan a cabo de forma continua y rápidamente en el extrusor. El almidón se hace fluir mediante una fuente de alimentación, pasando por el extrusor ya sea de tornillo simple o doble, se dosifica el reactivo y neutraliza por dosificadores para finalmente salir en forma de pellets (Murúa-Pagola y col 2009).

Las moléculas de almidón poseen dos importantes grupos funcionales: el grupo –OH, susceptible a reacciones de sustitución; y los enlaces C-O-C susceptibles al rompimiento de cadenas. A través de reacciones con estos grupos pueden ser obtenidas modificaciones de varias propiedades, por lo cual las modificaciones químicas a estos es una alternativa viable para tener mejores propiedades en estos (Xie y col 2006).

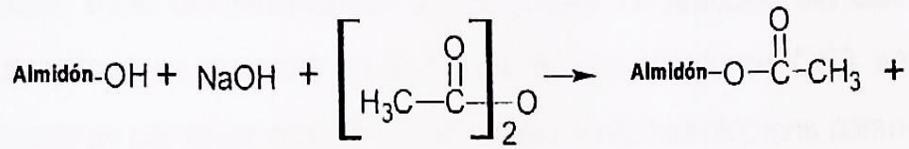
c Almidón acetilado

Los almidones nativos se utilizan porque regulan y estabilizan la textura de los alimentos y por sus propiedades espesantes y gelificantes; sin embargo, la estructura nativa del almidón puede ser menos eficiente debido a que las condiciones del proceso (ej.: temperatura, pH y presión) reducen su uso en otras aplicaciones industriales, por la baja resistencia al corte, descomposición térmica, alto nivel de retrogradación y la sinéresis (de Graaf y col 1998). Estas limitaciones se pueden superar modificando la estructura nativa por métodos químicos, físicos y enzimáticos, dando origen a numerosos derivados del almidón, los cuales pueden ampliar su aplicación. La modificación química del almidón es utilizada para mejorar su resistencia a las condiciones extremas y sus propiedades funcionales. El almidón acetilado se obtiene por esterificación con anhídrido acético y el número de grupos acetilo incorporados en la molécula depende de la fuente del almidón, concentración del reactivo, tiempo de reacción, proporción de amilosa/amilopectina, pH, y la presencia de catalizador (Xu y col 2004).

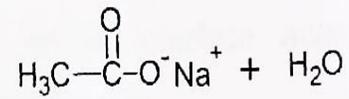
La acetilación del almidón en suspensión acuosa con anhídrido acético con un pH alcalino se usa comercialmente para producir acetatos de almidón de bajo grado de sustitución (**Figura 3**).

En investigaciones recientes, los acetatos de almidón (con bajo y alto Grado de Sustitución) han sido utilizados como materiales de empaque biodegradables en alimentos y aplicaciones farmacéuticas (Rutenberg y Solarek 1984). Se ha reportado que la introducción de grupos acetil reduce los puentes hidrogeno entre las moléculas de almidón, lo cual reduce la retrogradación por lo que confiere estabilidad durante el congelamiento y una posible reducción de su afinidad con el agua. El

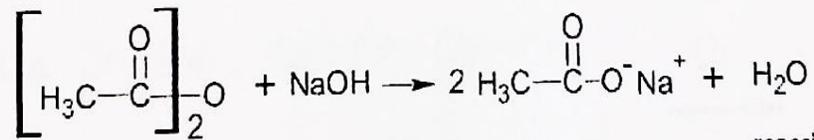
grado de cambios en las propiedades fisicoquímicas del almidón acetilado con respecto al almidón nativo o el grado de sustitución (GS) depende del grado de C=O sustituidos incorporados en la molécula de almidón. La FDA indica que no se debe exceder del 2.5 % de grupos acetil en almidones modificados para su aplicación en alimentos (Betancur y col 1997).



reacción (1)



reacción (2)



reacción (3)

Figura 3. Reacciones químicas durante la acetilación del almidón.

d Almidones succinatados

Los esterres de almidón succinatado son preparados comercialmente por la reacción básica de anhídridos succínico con el almidón granular en suspensión acuosa (Bhandari y col 2002). La sustitución puede ocurrir en las posiciones 2, 3 y 6 de los carbonos de la unidad de glucosa. El anhídrido más utilizado para esta modificación es el octenilsuccinato anhidro (OSA). La reacción del almidón con 1-octenil succinato se muestra en la **Figura 4**. Los almidones OSA son efectivos emulsificadores por tener grupos bifuncionales tanto hidrofóbicos como Hidrofílicos (Viswanathan 1999). La FDA establece hasta el 3 % en GS de anhídrido succínico para modificaciones con aplicaciones alimentarias.

C POLÍMEROS BIODEGRADABLES

Los polímeros biodegradables son una alternativa a los polímeros derivados del petróleo con los que se fabrican los plásticos tradicionales. Un gran número de polímeros han sido sintetizados recientemente (Mohanty y col 2000). El consumo mundial de polímeros biodegradables se ha incrementado en los últimos años. Estos materiales naturales y biodegradables incluyen materiales de embalaje (bolsas de basura, envoltorios, espuma de relleno suelto, envases de alimentos, envoltura de película, papel laminado), no tejidos desechables (telas de ingeniería) y productos de higiene (pañal de nuevo las hojas, hisopos de algodón), bienes de consumo (rápido vajilla -la comida, contenedores, cajas de huevos, manijas de afeitar, juguetes), y herramientas agrícolas (películas de mantillo, macetas) (Galicia-García y col, 2011).

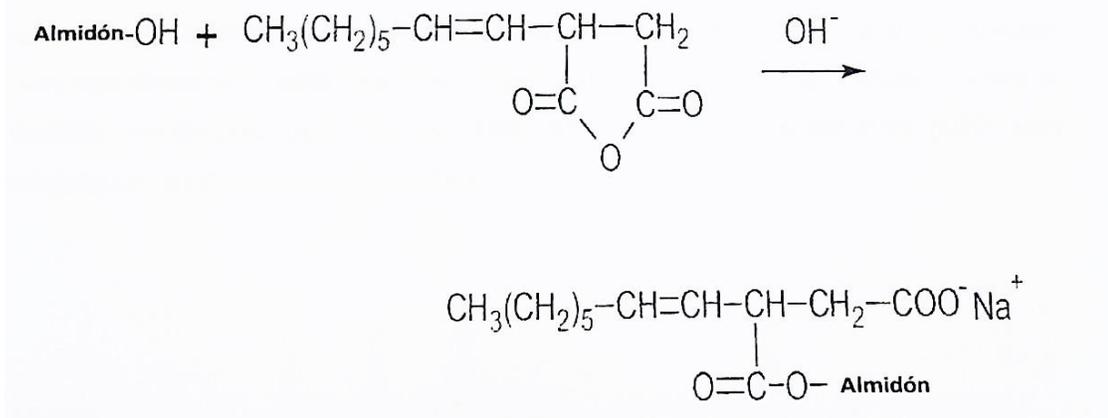


Figura 4. Reacción química durante la succinatación de almidón.

La biodegradación es un proceso natural en el cual los químicos en el ambiente son convertidos a componentes simples. Este solo puede ocurrir dentro de una biosfera, jugando los microorganismos un papel central en el proceso (Asgher y col 2008).

La biodegradación se puede definir como un proceso por el cual las bacterias, hongos, levaduras y sus enzimas consumen sustancias como fuente de alimento de manera que su forma original desaparece. Bajo condiciones adecuadas de humedad, temperatura y disponibilidad de oxígeno, la biodegradación es un proceso relativamente rápido. La meta razonable es tener una biodegradación en tiempos relativamente cortos, para la asimilación y desaparición de un artículo sin dejar residuos tóxicos o nocivos para el medio ambiente (Shimao 2001).

De acuerdo a los diferente estándares, los plásticos biodegradables se definen como plásticos diseñados para sufrir un cambio en su estructura química bajo determinadas condiciones; o bien polímeros que se transforman en materiales de un menor peso molecular por la acción de microorganismos y enzimas. (ISO 472:1988)

Los plásticos biodegradables naturales se basan sobre todo en recursos renovables, como el almidón que se puede producir o sintetizar naturalmente. Los productos plásticos comerciales deben cumplir con los requisitos básicos de funcionalidad tales como consistencia, elasticidad, forma adecuada, permeabilidad etc. Dependiendo el producto a elaborar (Amass y col 1998). Para lograr cumplir estos requisitos básicos de funcionalidad, algunos productos biodegradables se mezclan con polímeros sintéticos para producirlos. Para reducir el uso de polímeros sintéticos en estos materiales biodegradables y así aumentar la biodegradabilidad de estos productos plásticos amigables con el ambiente, se han buscado alternativas

como utilizar almidones modificados en conjunto con materiales que den una mayor estabilidad y funcionalidad (Demirgöz y col 2000). Como lo es el caso de las fibras naturales, para que estas ayuden al almidón modificado a darle una mayor firmeza a los diferentes productos elaborados por esta mezcla (Almidón-Fibra).

Los polímeros biodegradables pueden clasificarse básicamente en cuatro categorías principales:

- a) Polímeros naturales: como la celulosa, el almidón, fibras naturales y proteínas.
- b) Polímeros naturales modificados: como el acetato de celulosa o los polialcanoatos.
- c) Materiales compuestos que combinan partículas biodegradables (por ejemplo, el almidón, la celulosa regenerado o gomas naturales) con polímeros sintéticos (por ejemplo, mezclas de almidón y poliestireno, o almidón y policaprolactona).
- d) Polímeros sintéticos: como poliésteres, las poliesteramidas y los poliuretanos entre otros. (Aguilar-Palazuelos 2007).

1 Factores que afectan la degradación de polímeros

El criterio general para seleccionar un polímero como material biodegradable considera tanto las propiedades mecánicas requeridas, como el tiempo de degradación para la aplicación particular (Nair y Laurencin 2007). Dentro de los factores que influyen en la velocidad de degradación de los polímeros se encuentran las condiciones del medio ambiente (temperatura, humedad, pH), las características del polímero como la presencia de enlaces químicos susceptibles a la hidrólisis, hidrofobicidad, estereoquímica, peso molecular, cristalinidad, superficie específica, temperatura de transición vítrea y de fusión, presencia de monómeros residuales o

aditivos, distribución de la secuencia; y hasta el tipo de microorganismos utilizados para dicho propósito (Armelín 2002).

La degradación de un plástico se ha definido como un cambio en su estructura química que conlleva una modificación apreciable en sus propiedades. Actualmente se aceptan cinco mecanismos básicos de degradación que pueden interactuar entre sí produciendo un efecto sinérgico:

1) foto degradación; 2) oxidación mediante aditivos químicos; 3) degradación térmica; 4) degradación mecánica; 5) degradación mediante microorganismos (bacterias, hongos o algas). En el mejor de los casos, los materiales deben ser transformados en biomasa aerobia microbiana con producción de H₂O y CO₂ o en biomasa anaerobia con producción de compuestos hidrocarbonados, ácidos orgánicos y alcoholes (Armelín 2002).

2 Uso de almidón en materiales biodegradables

Principalmente, hay cuatro maneras en las cuales se utiliza el almidón para la producción de polímeros biodegradables. La primera es la preparación de compositos de almidón con plásticos comerciales (Ke y Sun 2000), los cuales se preparan añadiendo una baja cantidad de almidón para mejorar la biodegradabilidad de los materiales poliméricos tradicionales derivados de petróleo. El segundo es la preparación de compositos añadiendo un contenido de almidón mayor de la mitad de la masa total. Este material llamado almidón plastificado, exhibe propiedades similares a los plásticos convencionales (Bastioli 1998).

La tercera forma de utilización de almidón en fabricación de materiales biodegradables es combinándolo con otro polímero biodegradable comercial como el ácido poliláctico, PLA (Zhang y Sun 2004), la policaprolactona, PLC (Feas Rodríguez

2014) y con el polivinil alcohol, PVA, para aumentar la biodegradabilidad, sin embargo, los resultados de las pruebas mecánicas aun no tienen una aplicación industrial debido a la complejidad de las moléculas (Shah y col 2008).

Por otra parte se ha combinado el almidón con diversos polímeros naturales como proteína (Al-Hassan y Norziah 2012), glicerol, alginato, lignina, sustancias húmicas, urea, sacarosa, cloruro de amonio, etc, como plastificantes y fibras como refuerzos (Aguilar-Palazuelos, 2007).

El almidón ha sido ampliamente utilizado como materia prima en la producción de materiales biodegradables debido al incremento de los precios y disponibilidad de las resinas convencionales utilizadas para fabricar empaques (Shah y col 2008). Mientras que el proceso de extrusión, permite hacer la fabricación viable.

Se ha investigado el uso de distintos almidones para la elaboración de materiales biodegradables, como almidón de maíz, alto en amilosa, papa, de maíz waxy, tapioca, entre otros. (Lu y col 2009) siendo reportados diferentes resultados cuando son sometidos al proceso de extrusión.

Los almidones modificados también son utilizados para elaborar materiales biodegradables, los cuales son almidones nativos que son sometidos a tratamientos físicos, enzimáticos o químicos, originando una desorganización molecular, degradación del polímero y un arreglo molecular diferente (Demirgöz y col 2000). Las modificaciones químicas permiten incrementar la retención de agua porque disminuyen la transición vítrea, tal es el caso de la fosfatación y la acetilación (Landerito y Wang 2005).

En el caso de la fosfatación se han reportado que en el proceso de extrusión se producen almidones con mayor resistencia a cambios en condiciones extremas. Se

ha encontrado que los almidones fosfatados por extrusión presentan una menor temperatura de gelatinización, bajas entalpías, baja viscosidad y comportamientos similares a tratamientos térmicos de pH y grados de sustitución.

La acetilación por su parte disminuye la tendencia del almidón a formar estructuras ligadas por los enlaces de hidrogeno, y en el caso de las películas incrementan su flexibilidad. El uso de almidón acetilado mejora las propiedades mecánicas cuando se elaboran películas con un porcentaje de plastificante no mayor al 20 % (Larotonda y col 2004). También este tipo de almidones se ha utilizado mezclado con fibra para fabricar empaques, encontrándose una mejora en las propiedades mecánicas, también se reporta un incremento en el módulo de elasticidad de películas elaboradas cuando se incrementa el contenido de fibra en películas (Galicia-Garcia, 2010).

D EXTRUSIÓN

El proceso de extrusión es una tecnología comúnmente utilizada en la industria de los polímeros, misma que tiene más de 70 años de antigüedad (Fitch-Vargas 2014). También es aplicada en la industria alimentaria y farmacéutica para modificar microestructuras, química de los productos o forma macroscópica de estos (Wolf 2010).

Los extrusores ofrecen significativas ventajas, tales como una minimización del tiempo, energía y costos, una producción continua en gran escala, alta capacidad de producción por unidad de área y ausencia de efluentes (Aguilar-Palazuelos, 2007). La extrusión es una tecnología de procesamiento de los polímeros, mediante la cual el polímero se funde y por medio de un husillo se hace pasar por un barril, hasta llegar a un dado, en donde debido a la de presión generada, el polímero toma la

forma deseada y es enfriado (Singh y col 2007). Este procedimiento se utiliza en la fabricación de cualquier tipo de objeto con diversas formas, como moldeados, películas o pellets. Los componentes principales de un extrusor se muestran en la **Figura 5**.

El producto a extrudir puede llegar a ser afectado por diversas variables, tales como las características de la materia prima, velocidad y configuración de tornillo, velocidad de alimentación y temperatura de barril (Urraca 2000).

El principio fundamental del proceso de extrusión es convertir el material sólido en un fluido mediante la aplicación de calor y trabajo mecánico, promoviendo así la termoplastificación del mismo (Aguilar Palazuelos.2007).

Las condiciones de temperatura, presión y fuerzas cortantes a que se somete un producto alimenticio durante el proceso de extrusión pueden producir los siguientes fenómenos en su composición química:

- a) Modificaciones de la estructura nativa de las macromoléculas por gelatinización del almidón y la desnaturalización de las proteínas (Ilo y col 1996).
- b) Formación de enlaces cruzados intermoleculares.
- c) Formación de almidón resistente (Unlu y Faller 1998).

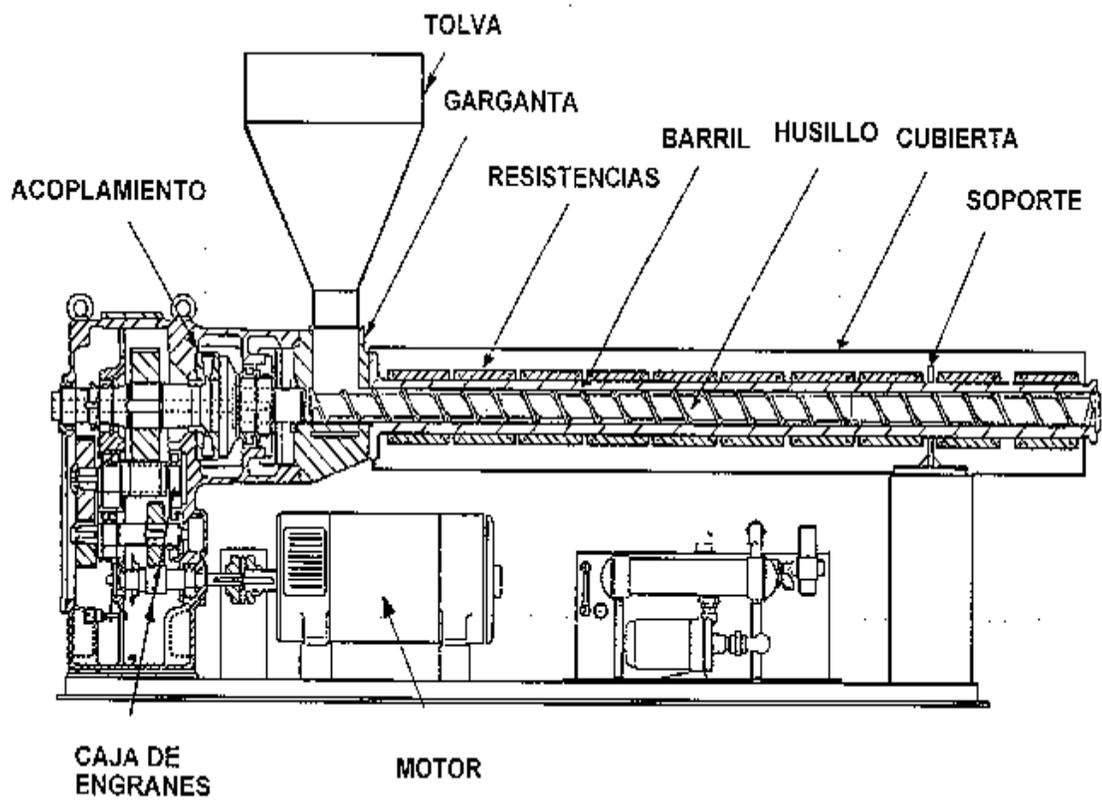


Figura 5. Principales partes de un extrusor de tornillo simple.

La extrusión es un proceso extremadamente versátil y el equipo puede desempeñar una función de reactor químico de procesamiento de numerosos materiales como alimentos y polímeros, en condiciones de altas presiones, altas temperaturas y tiempos cortos de residencia. También puede hacer de intercambiador de calor, debido a las chaquetas de calentamiento y/o enfriamiento que envuelve las paredes del cañón (Grafelman y Meagher 1995).

El proceso de extrusión es utilizado en la actualidad también para fabricar materiales biodegradables como películas: a partir de ácido poli láctico y de mezclas de polietileno de baja densidad con almidón (Gupta y col 2010), a partir de almidón (Galicia-García, 2010), a partir de almidón y fibra (Aguilar-Palazuelos, 2007) etc.

1 Cambios de almidones durante el proceso de extrusión

El almidón es el principal polímero natural empleado en la elaboración de materiales biodegradables, por lo que es necesario conocer el efecto del proceso de extrusión sobre sus propiedades. Se han reportado diferentes trabajos sobre el efecto del proceso de extrusión sobre el almidón y su gelatinización. El principio básico para la gelatinización y plastificación durante el proceso de extrusión, es el mismo: la conversión de un material sólido a un estado fluido por la aplicación de calor, seguido por el paso a través de un dado para formar un producto de características predeterminadas (Lai y Kokini 1991).

Durante la extrusión el almidón se expande y gelatiniza por medio de la cizalla, lo cual es parte fundamental de su conversión a almidón termoplástico (Xie y col 2012). Durante la gelatinización el almidón se hincha para absorber agua, para posteriormente perder cristalinidad. Con condiciones de cizalla y presión se presenta la gelatinización de almidón a bajas humedades.

La gelatinización de los almidones ocurre cuando el agua es absorbida por los gránulos de almidón resultando un cambio en la conformación de la estructura de los polímeros (Aguilar-Palazuelos, 2007). Como resultado de la gelatinización, los almidones son más susceptibles a la degradación mecánica, particularmente durante el proceso de extrusión y los gránulos pueden romperse para producir una mezcla homogénea de polímeros fragmentados.

E Proceso de inyección

En este proceso la materia se puede transformar en un producto terminado dando geometría al producto. El equipo principal utilizado en este proceso es conocido como máquina de inyección (Vinegar y col 1995).

Las características más importantes del proceso de inyección son las siguientes:

- a) La pieza se obtiene en un solo paso.
- b) se necesita poco trabajo final sobre la pieza obtenida.
- c) El proceso puede ser completamente automatizable.
- d) Las condiciones para la fabricación de las piezas pueden ser reproducibles.
- e) Las piezas terminadas logran ser de una gran calidad.

La máquina de inyección se puede dividir en 2 unidades principales: unidad de plastificación y unidad de cierre del proceso (**Figura 6**) (Urraca 2000). La unidad de inyección es la encargada de plastificar el material de inyección, homogenizarlo, transportarlo, dosificarlo e inyectarlo en el molde, esta máquina es muy similar a un extrusor teniendo un tornillo dentro de un cilindro caliente, el cual incorpora el material de la tolva (Sadeghi 2000).

La máquina de inyección cuenta con un cuadro de mandos, en este contiene todos los parámetros de operación importantes dentro del proceso de inyección.

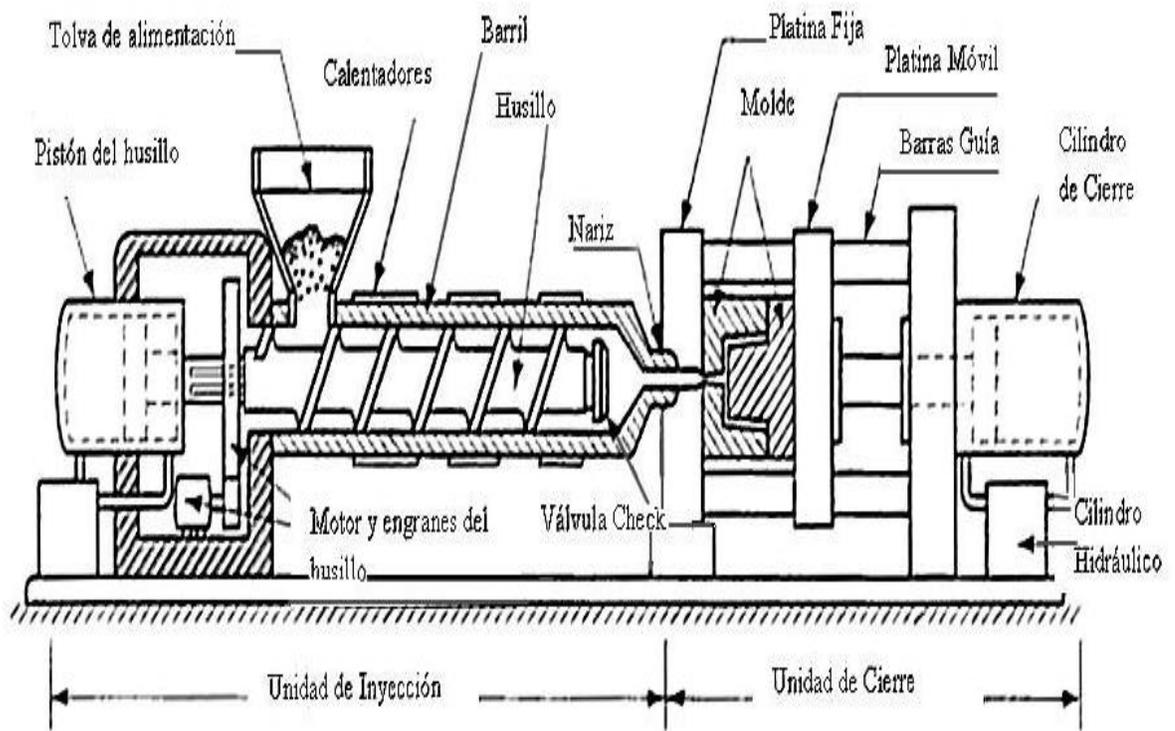


Figura 6. Máquina de inyección y sus componentes.

La unidad de cierre se encarga de aplicar la fuerza de cierre necesaria para mantener el molde cerrado durante la inyección del material; contrarrestando las altas presiones que se alcanzan dentro del molde y su otra función sería realizar los movimientos de apertura y cierre del molde, así como la expulsión de la pieza (Takizawa y Kato 1998).

El proceso de inyección ha sido empleado en la elaboración de diversos materiales biodegradables, además de que se ha reportado que puede ser utilizado de manera conjunta con el proceso de extrusión para la elaboración de diversos materiales biodegradables de buena calidad (Aguilar-Palazuelos, 2007).

IV JUSTIFICACIÓN

En la industria alimentaria existen muchos ejemplos de subutilización, uno de ellos es en la industria de caña, siendo esta una industria muy grande en la cual se genera una gran cantidad de subproductos. Una alternativa es la utilización de estos subproductos como materia prima para la elaboración de materiales biodegradables utilizando las fibras del bagazo de caña para este fin. Estas fibras naturales de la industria de caña, han sido utilizadas como refuerzo en la elaboración de materiales biodegradables elaborados a partir de almidón de maíz nativo (Aguilar-Palazuelos, 2008). Sin embargo se encontró una alta afinidad al agua obteniendo índice absorción de agua (IAA) e índice de solubilidad de agua (ISA) altos, lo cual puede afectar la estabilidad del material en regiones de alta humedad.

La modificación de almidón y fibra por acetilación reduce la afinidad de estos materiales al agua por lo que un composito de estos productos modificados químicamente podría producir un material biodegradable con mejores propiedades funcionales que las reportadas hasta el momento en la literatura. Ayudando a obtener así un material biodegradable más completo y con buenas propiedades funcionales similares a las de los polímeros convencionales. La elaboración de este tipo de productos ha ganado importancia, debido a que solo en México se generan alrededor de 3.8 millones de toneladas de basura plástica al año. Lo cual ha originado un gran problema por el manejo de los desechos sólidos no biodegradables, como lo son los plásticos a base de polímeros sintéticos de la industria petroquímica. Estos desechos han sido un gran problema ya que estos materiales tardan alrededor de 150 años para su incorporación al medio ambiente.

V HIPÓTESIS

La modificación química por acetilación utilizando extrusión reactiva, reduce la afinidad al agua de la fibra de bagazo de caña y almidón de maíz nativo para mejorar su posible aplicación como material biodegradable.

VI OBJETIVOS

A OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la modificación química por acetilación de fibra de bagazo de caña y almidón de maíz, utilizando la tecnología de extrusión termoplástica en la elaboración de pellets para futura aplicación en materiales biodegradables.

B OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Evaluar el efecto de las variables de proceso (temperatura de extrusión, velocidad de tornillo y contenido de reactivo) sobre el grado de sustitución e índices de absorción y solubilidad en agua del almidón de maíz acetilado por extrusión reactiva.
2. Evaluar el efecto de las variables de proceso (temperatura de extrusión y contenido de reactivo) sobre el grado de sustitución e índices de absorción y solubilidad en agua de fibra de caña acetilada por extrusión reactiva.
3. Seleccionar empleando la metodología de superficie de respuesta el mejor tratamiento a utilizar en la modificación química de almidón de maíz y fibra de caña de azúcar.
4. Estudiar el efecto del contenido de fibra y el contenido de glicerol sobre la afinidad al agua de pellets elaborados a partir de almidón de maíz y fibra de bagazo de caña modificada químicamente y seleccionar empleando la metodología de superficie de respuesta el mejor tratamiento a utilizar en la elaboración de materiales biodegradables.
5. Caracterizar micro estructuralmente los materiales obtenidos.

VII MATERIALES Y METODOS

A MATERIALES

Las materias primas que se utilizaron en el presente trabajo fueron almidón de maíz nativo obtenidos en la empresa Fabpsa S.A. de C.V. y bagazo de caña de azúcar obtenido de la industria azucarera del dorado, los cuales se modificaron químicamente, para la modificación química se utilizó anhídrido acético y glicerol como agente plastificante marca JT Baker.

B PREPARACIÓN DE MATERIA PRIMA, MODIFICACIÓN QUÍMICA, CARACTERIZACIÓN Y OPTIMIZACIÓN

1 Fibra

a Lavado de bagazo de caña

Se utilizó el método descrito por Rodríguez-Castellanos y col (2013) con modificaciones, el cual constó de tres pasos:

1. Tratamiento alcalino: Se utilizó una relación de 18:1 (solución de KOH: fibra). 5% p/v a temperatura ambiente por 13 horas. El pH final fue de 14.2, posterior a lo cual exprimó y lavo con agua destilada caliente la solución.

2. Deslignificación y blanqueamiento: Se realizó en dos etapas, en la primera utilizando ácido paracético al 5 % durante 2 horas a 75 °C y después utilizando peróxido de hidrógeno con 2 % de NaOH, 0.3 % MgSO₄ y 0.2 % DTPA (ácido dietilenotriaminoacético) en relación a la pulpa seca, agitando durante 3 horas a 90 °C. A continuación, se lavó con agua destilada y se exprimó y dejó en reposo 20 min. Después se repitió la operación (con ácido paracético y peróxido de hidrogeno) con lavados sucesivos.

3. Tratamiento alcalino: Se utilizó una solución de KOH al 5 % p/v con relación 1:2 respecto a la pulpa, dejándose 13 horas a temperatura ambiente (pH final 14.2).

Posterior a lo cual se lavó tres veces con agua destilada y se volvió a centrifugar a las condiciones mencionadas anteriormente. La pulpa lavada fue diluida en agua destilada y sometida a agitación mecánica, neutralizando con H₂SO₄ (4 %). La mezcla fue sometida a lavados sucesivos con agua destilada.

b Experimento preliminar para la obtención de parámetros de estudio en la modificación química de la fibra

El experimento preliminar se realizó en dos etapas. En la primera etapa se mezcló la fibra de caña con el anhídrido acético a diferentes porcentajes (0-13 %). Posteriormente se empleó la tecnología de extrusión con diferentes condiciones de proceso para así lograr la modificación química de las materias primas. Las condiciones del proceso que se estudiaron fueron: velocidad de tornillo (VT) de 50 a 100 rpm, temperatura de extrusión (TE) de 50 a 100 °C, concentración de reactivo (CR) de 0 a 20 % y humedad (H) de 20 a 30 %. Para hacer dicho estudio preliminar se combinaron todas las condiciones mencionadas en un diseño completamente al azar, donde la variable de respuesta fue el grado de modificación química.

De acuerdo a los resultados obtenidos se optó trabajar con los siguientes rangos: los siguientes rangos: VT= 85 rpm, TE= 60-90 °C, CR= 0-13 % y H= 25 % ya que la fibra fluyó mejor y tuvo mejor apariencia tanto física como de estructura a estas condiciones y además de obtener el GS deseables.

c Proceso de modificación química de la fibra utilizando el método de acetilación

La modificación por acetilación se realizó a través del proceso extrusión de acuerdo al método descrito por (Murúa-Pagola y col 2009) con algunas modificaciones empleando como reactivo anhídrido acético. Se adicionó el anhídrido acético en base seca con respecto a la fibra de caña. Se ajustó la humedad de la fibra, la solución fue asperjada en las muestras. Posteriormente se realizó una homogenización de cada una de las mezclas. Una vez agregado el reactivo, la fibra fue extrudida utilizando un extrusor de laboratorio de doble tornillo (Shandong Light M&E LT32L, China), las condiciones a evaluar para fibra de caña de azúcar se utilizaron las siguientes condiciones: concentración de anhídrido acético (0-13 %) y temperatura de extrusión (60-90 °C). Los materiales obtenidos por extrusión se secaron a 45 °C durante 24 horas, antes de molerse y tamizarse en malla de 250 µm para posteriores análisis.

d Composición lignocelulósica

1) Fibra Neutro-Detergente (FND)

El análisis del contenido de fibra neutro-detergente (FND) se llevó a cabo en un equipo (FibertecTM 2010 M6, Dinamarca) conforme a AOAC (2002) e ISO16472 (2005). El reactivo neutro-detergente se preparó mezclando 18.61 g de etilendiamino-tetraacetato de disodio dihidratado (disodio EDTA) y 6.81 g de tetraborato de sodio decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) en 150 mL de agua aplicando calor hasta disolver. Por otra parte, en 700 mL de agua caliente se disolvieron 30 g de lauril sulfato de sodio y 10 mL de 2-etoxietanol y se adicionaron a la primera solución. En 150 mL de agua caliente se disolvieron 4.56 g de disodio fosfato anhidro

(Na_2HPO_4) y se añadieron a la primera solución. Cuando fue necesario se ajustó el pH a 6.9-7.1 con H_3PO_4 .

La determinación se llevó a cabo pesando 1 g de muestra (W_1), los cuales fueron transferidos a crisoles del equipo Fibertec. Se añadieron 2 g de Celita, se utilizó un blanco para las muestras. Se llevaron los crisoles al equipo, se añadieron 0.5 g de sulfito de sodio (Na_2SO_3) a cada crisol, se llevaron a la unidad de extracción caliente y se añadieron 50 mL de la solución neutro detergente, se encendió el calentador y después de 5 min se adiciono la solución de amilasa. A continuación se dejó 60 min en reflujo se añadieron 5 gotas de n-octanol para prevenir espuma Se apagó el calentador después se dejó que las partículas se sedimentan durante 60 seg, se evacuó la solución sin permitir que los residuos se secan. Se llenaron los crisoles a la mitad con agua destilada caliente y se añadieron 2 mL de la solución de amilasa, se utilizó presión para mezclar y se filtró después de 2min de acción. Se añadió agua destilada caliente de 20-25 mL para hacer lavados, se dejó de 3-5 min y se filtró (esto se repitió 3 veces).

Se pasaron los crisoles a la unidad de extracción en frio para realizar los remojos con acetona, se rellenó el crisol de 20-25 mL y se dejó remojar durante 3 (esto se repitió 3 veces). Se secó la muestra a vacío durante 60 min. Se procedió a secar los crisoles a 105 °C por 5 hrs y se pesaron (W_2), después se pasó a la mufla a 525 °C durante 5 hrs se dejó enfriar y se pesaron (W_3) 200 μL de α -amilasa estable al calor (enzima específica para el almidón, estable en ebullición, insensible al EDTA). La solución fue calentada a ebullición hasta reducir a dos terceras partes su volumen, para posteriormente añadir 100 mL de reactivo neutro detergente, sometiéndolo a ebullición en reflujo durante 30 min. Se agregaron otros 100 mL de reactivo neutro

detergente y 200 μ L de α -amilasa, siendo recalentada a reflujo por 30 min adicionales. La ecuación que se utilizó para la determinación se presenta a continuación:

$$\text{FND} = \frac{W_2 - W_3 - b_2 - b_1}{W_1} (100)$$

Donde:

FND = Fibra neutro-detergente (%).

W_1 = Peso de la muestra (g)

W_2 = Muestra y crisol después de secador (g)

W_3 = Muestra y crisol después de cenizas (g)

b_1 = Crisol blanco después de secado (g)

b_2 = crisol blanco después de cenizas (g)

2) Fibra Ácido-Detergente (FAD)

Para el análisis de esta respuesta se utilizó el procedimiento de la ISO13906 (2008) y se siguieron sugerencias de Ochoa-López (2014). Para su determinación se utilizó un aparato FibertecTM 121 y 122 los crisoles se lavaron y trataron a cenizas (3 h, 550 °C), antes de usarlos. Estos fueron removidos de la mufla al alcanzar una temperatura aproximada de 100 °C, y fueron colocados en una estufa de convección a 100 °C durante 1 hr. Posteriormente, se ambientaron en un desecador y se pesaron (W_1). El reactivo ácido-detergente se preparó adicionando 20 g de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), a 1 L de H_2SO_4 1 N y se agitó hasta lograr la disolución.

Para la determinación de la fibra ácido-detergente (FAD) en las muestras, se pesó por cuadruplicado 1 g de muestra en los crisoles del equipo Fibertec y se pesó también 1 g de celita (W_2).

Se pasaron los crisoles a la unidad de extracción caliente y se añadieron 100 mL de la solución ácido-detergente y se añadieron 4 gotas de n-octanol para prevenir espuma. Se dejó calentando durante 60 min el tiempo empezó a contarse hasta que la solución empezó a ebulir. Se lavó 3 veces con 30 mL de agua destilada caliente. Se pasaron a la unidad de extracción en frío en el cual se lavó con 20-25 mL de acetona esto se dejó reposar durante 5 min (estos lavados se repitieron 3 veces). Después se dejó secar durante 1 hr y se pasó a la estufa a 105 °C durante 5hrs (W_3).

La ecuación que se utilizó para la terminación de dicha prueba fue la siguiente:

$$FAD = \frac{(W_3 - W_1) - (B_3 - B_1)}{W_2} (100)$$

Donde:

FAD = Fibra ácido-detergente (%).

W_1 = Peso inicial del crisol (g).

W_2 = Peso de la muestra (g).

W_3 = Peso de crisol después de secado (g)

B_1 = Peso del blanco inicial (g).

B_3 = Peso del blanco después de la extracción (g)

3) Lignina

La determinación de lignina fue realizada en una continuación del método de FAD. Después de secar a 105 °C, las muestras se llevaron a la unidad de extracción en frío se agregaron 25 mL de H_2SO_4 al 72 % enfriado a 15 °C y estos se agitaron

cada hora con una vara de vidrio, durante 3 hrs. Posteriormente se filtraron y se lavaron con agua destilada caliente 5 veces. Los crisoles se retiraron y se llevaron a una estufa donde se pusieron a 105 °C durante 2 hrs se dejó enfriar y se registró su peso (W_4). Después se pasaron las muestras a una mufla a 525 °C durante 5 hrs, se dejó enfriar y se registró el peso (W_5). Posteriormente se realizaron los siguientes cálculos para determinación de lignina:

$$\text{LAD} = \frac{(W_4 - W_5) - (B_4 - B_5)}{W_2}$$

Donde:

LAD= Lignina acido detergente (%)

W_2 = Peso de la muestra (g).

W_4 = Crisol más residuo después de la extracción (g)

W_5 = Crisol más residuo después de cenizas (g)

B_4 = Peso del blanco después de la extracción (g)

B_5 = Peso del blanco después de cenizas (g)

4) Análisis proximal

El análisis proximal se realizó de acuerdo con los métodos oficiales de la AOAC (2012) para proteína (979.09), grasas (923.05), cenizas (923.03), humedad (925.09), fibra cruda (962.09) y carbohidratos por diferencia.

e Caracterización Fisicoquímica

1) Grado de Sustitución en fibra

El grado de sustitución fue determinado por el método descrito por Teli y Valia (2013). Se pesó 1 g de la muestra y fue disuelta en 50 mL de etanol al 72 %. La mezcla se agito y se mantuvo a 50 °C durante 300 min. Posteriormente se dejó

enfriar y se le agregaron 40 mL de KOH a 0.5M se mezcló y se agregaron 5 gotas de fenolftaleína como indicador. Esta solución fue titulada usando una solución de Ácido Clorhídrico a 0.05 M hasta que viro. El grado de sustitución fue calculado utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ acetilación} = \frac{((\text{Blanco} - \text{muestra extrudida}) \times \text{molaridad de HCl} + 0.043 \times 100)}{\text{Peso de la muestra}}$$

$$GS = \frac{(162 \times \% \text{ acetilación})}{(4300 - (42 \times \% \text{ acetilación}))}$$

Donde:

162: Peso molecular de la anhídrido glucosa.

GS: Grado de sustitución

4300: 100 x peso molecular del grupo acetilo

42: peso molecular del grupo acetilo -1

2) Índice de Absorción de Agua (IAA)

Se realizó de acuerdo a la metodología descrita por la AACC (2010). Una muestra de harina de 0.25 g fue suspendida en agua y se homogenizó para ser centrifugada. El líquido sobrenadante se decantó cuidadosamente en un recipiente tarado de vidrio para la determinación del contenido de sólidos. Las determinaciones para cada uno de los tratamientos se realizaron por triplicado. El gel formado se pesó y el índice de adsorción de agua se calculó mediante la relación de g de agua absorbida por g de sólidos secos de la siguiente manera:

$$IAA = \frac{PG - PT}{PM}$$

Donde:

PG = Peso del gel

PT = peso del tubo

PM = Peso de la muestra

3) Índice de Solubilidad en Agua (ISA)

Se determinó de acuerdo al método reportado por Anderson y col (1969). Este parámetro se evaluó pesando los sólidos obtenidos después de evaporar en una estufa el sobrenadante de las muestras donde previamente se determinó el índice de absorción de agua. El ISA se expresaron como porcentaje de sólidos secos en 2.5 g de muestra. Las pruebas se realizaron por triplicado. El índice de solubilidad de en agua se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$ISA = \frac{PVS - PVV}{PM}$$

Donde:

PVS = Peso del vaso con sólidos

PVV = peso del vaso vacío

PM = Peso de la muestra

2 Almidón

a Experimento preliminar para la obtención de parámetros de estudio en la modificación química por acetilación en almidón

Con el objetivo de obtener los rangos de estudio del proceso de acetilación utilizando el proceso reactiva, se realizó el siguiente estudio preliminar que consistió en dos etapas. En la primera etapa se mezcló el almidón con el anhídrido acético a diferentes porcentajes (0-13 %). Después, se empleó la tecnología de extrusión con diferentes condiciones de proceso para así lograr la modificación química de las materias primas.

De acuerdo a ensayos previos, las condiciones del proceso que se estudiaron fueron: velocidad de tornillo (VT) de 80 a 200 rpm, temperatura de extrusión (TE) de 80 a 170 °C, concentración de reactivo (CR) de 0 a 20 % y humedad (H) de 20 a 30 %. Para hacer dicho estudio preliminar se combinaron todas las condiciones mencionadas en un diseño completamente al azar, donde la variable de respuesta fue el grado de modificación química.

De acuerdo a los resultados obtenidos se eligió trabajar con rangos de VT=100-200 rpm, TE= 80-160 °C, CR= 0-13 % y H= 20 % ya que entre estas condiciones presentó un mejor comportamiento, aspecto y además de obtener el GS requerido en el almidón modificado.

b Modificación química utilizando el proceso de extrusión

La modificación por acetilación se realizó a través del proceso extrusión de acuerdo al método descrito por (Murúa-Pagola y col 2009) con algunas modificaciones empleando como reactivo anhídrido acético. Se adicionó el anhídrido acético en base seca con respecto al almidón. Se ajustó la humedad del almidón, la

solución fue asperjada en las muestras. Posteriormente se realizó una homogenización de cada una de las mezclas. Una vez agregado el reactivo, el almidón se extruyó utilizando un extrusor de laboratorio de doble tornillo (Shandong Light M&E LT32L, China), las condiciones a evaluar fueron concentración de anhídrido acético (0-13 %), humedad (20 %) la temperatura del barril (80-160 °C) y velocidad de tornillo (100-200 rpm). Los materiales obtenidos por extrusión se secaron a 45 °C durante 24 horas, antes de molerse y tamizarse en malla de 250 µm para posteriores análisis.

c Caracterización fisicoquímica

A los almidones acetilados utilizando el proceso de extrusión se le realizó una caracterización fisicoquímica que incluía un análisis proximal, índice de absorción y solubilidad en agua, explicado anteriormente en la sección de fibra.

1) Grado de Sustitución en almidón

El grado de sustitución fue determinado por el método descrito por Murúa-Pagola y col (2009). Se pesó 1 g de la muestra y fue disuelta en 10 mL de dimetil sulfoxido. La mezcla se agitó y se mantuvo a 70 °C durante 10 min. Posteriormente se dejó enfriar y se le agregaron 5 gotas de fenolftaleína como indicador. Esta solución fue titulada usando una solución de NaOH 0.05 M hasta que viró. El grado de sustitución fue calculado utilizando la siguiente ecuación:

$$GS = \frac{0.162 \times (A \times M)/W}{1 - (0.102 \times (A \times M))/W}$$

Donde:

A: volumen de NaOH gastado en la titulación de la muestra (mL).

M: Molaridad de la solución de NaOH.

W: cantidad de muestra (g).

GS: grado de sustitución.

162: Peso molecular de la anhidroglucosa.

102: Peso molecular del anhídrido acético.

3 Obtención de pellets a partir de una mezcla de fibra y almidón modificado

Las variables a estudiar en el proceso de extrusión para la obtención de pellets, son el contenido de glicerol (0-20 %) y el contenido de fibra (0-20 %), lo restante fue almidón. Los procesos de extrusión se llevaron a cabo en un extrusor de doble tornillo. Con tres zonas de calentamiento. El calentamiento fue constante en las zonas de alimentación (primera), transición (segunda) y compresión (tercera), respectivamente. La velocidad de tornillo se mantuvo constante a 80 rpm. Los factores (temperatura de extrusión, velocidad de tornillo, relación de plastificante, humedad y materia prima) y rangos de estudio se determinaron en función a la calidad (buena apariencia, consistencia y afinidad al agua) de los pellets obtenidos.

A los pellets obtenidos a partir de la mezcla de fibra, almidón modificado y glicerol se les midió IAA e ISA.

4 Diseño Experimental

De acuerdo a lo obtenido en estudios preliminares, se formularon diferentes diseños experimentales para encontrar las mejores condiciones de los procesos de extrusión y la concentración de anhídrido acético en almidón de maíz y fibra de caña modificados químicamente, así como la concentración adecuada de la mezcla almidón/Fibra/plastificante, esto buscando las mejores propiedades hidrofóbicas. Para el diseño de la modificación química de almidón de maíz se empleó la metodología de superficie de respuesta, donde los factores de estudio fueron:

concentración de reactivo (CR), temperatura de Extrusión (TE) y velocidad de tornillo (VT), con cinco niveles cada uno. Las variables dependientes del proceso en este estudio fueron: Índice de solubilidad en agua (IAA), índice de solubilidad en agua (ISA) y Grado de sustitución (GS). El número de tratamientos fue establecido de acuerdo a las especificaciones de un diseño experimental central compuesto rotatable de segundo orden con tres factores con un α de 1.6818 (**Cuadro 1**).

Para el diseño de la modificación química de la fibra de caña se empleó la metodología de superficie de respuesta, donde los factores de estudio fueron: Concentración de reactivo (CR) y Temperatura de Extrusión (TE), con cinco niveles cada uno.

El número de tratamientos fue establecido de acuerdo a las especificaciones de un diseño experimental central compuesto rotatable de segundo orden con dos factores con un α de 1.414 (**Cuadro 2**).

Para el diseño de la combinación almidón/Fibra/plastificante se empleó la metodología de superficie de respuesta, donde los factores de estudio fueron: Concentración de plastificante (CP) y Concentración de fibra (CF), con cinco niveles cada uno. Los niveles de las variables independientes se determinaron con base a ensayos preliminares.

Cuadro 1. Diseño experimental empleado para obtener diferentes combinaciones de temperatura de extrusión, velocidad de tornillo y concentración de reactivo para la elaboración de almidón acetilado.

Tratamiento ^a	Variables independientes					
	Codificadas			Decodificadas		
	X1	X2	X3	TE (°C)	VT (rpm)	CR (%)
1	-1	-1	-1	96	120	2.64
2	1	-1	-1	144	120	2.64
3	-1	1	-1	96	180	2.64
4	1	1	-1	144	180	2.64
5	-1	-1	1	96	120	10.36
6	1	-1	1	144	120	10.36
7	-1	1	1	96	180	10.36
8	1	1	1	144	180	10.36
9	-1.6818	0	0	80	150	6.5
10	1.6818	0	0	160	150	6.5
11	0	-1.6818	0	120	100	6.5
12	0	1.6818	0	120	200	6.5
13	0	0	-1.6818	120	150	0
14	0	0	1.6818	120	150	13
15	0	0	0	120	150	6.5
16	0	0	0	120	150	6.5
17	0	0	0	120	150	6.5
18	0	0	0	120	150	6.5
19	0	0	0	120	150	6.5
20	0	0	0	120	150	6.5

^aEl orden de la tabla no corresponde al orden de corrida experimental

Cuadro 2. Diseño experimental empleado para obtener diferentes combinaciones de temperatura de extrusión y concentración de reactivo para la elaboración de fibras acetilada.

Tratamientos ^a	Variables Independientes			
	Codificadas		Decodificadas	
	X1	X2	TE (°C)	CR (%)
1	-1	-1	70	1.9
2	1	-1	85	1.9
3	-1	1	70	11
4	1	1	85	11
5	-1.414	0	67	6.5
6	1.414	0	88	6.5
7	0	-1.414	78	0
8	0	1.414	78	13
9	0	0	78	6.5
10	0	0	78	6.5
11	0	0	78	6.5
12	0	0	78	6.5
13	0	0	78	6.5

^aEl orden de la tabla no corresponde al orden de corrida experimental

El número de tratamientos fue establecido de acuerdo a las especificaciones de un diseño experimental central compuesto rotatable de segundo orden con dos factores con un α de 1.414 (**Cuadro 3**).

a Análisis Microestructural

1) Análisis de rayos X.

Esta determinación se realizó por duplicado con las muestras molidas a un tamaño de partícula menor a 420 μm (malla 40). En esta prueba solo se tomó el producto optimizado. Las muestras fueron empacadas en un porta muestras de vidrio y montada en un difractómetro de rayos X Rigaku (Modelo Ultima D/Max-2100, Rigaku Denki Co, Ltd, Japón), de acuerdo con los procedimientos y observaciones descritos por Martínez-Flores (1997) y Zazueta-Morales (2003). Los análisis se realizaron en las muestras sin procesar, en los pellets extruidos y en el material inyectado, con el fin de determinar el efecto del procesamiento sobre la cristalinidad de los almidones. Los difractogramas fueron obtenidos con un barrido de ángulo Bragg de 4 °-60 ° sobre una escala de 2θ , con intervalos de 0.02, operando a 30 KV y 16 mA, con radiación de $\text{CuK}\alpha$ y una longitud de onda $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$. La cristalinidad relativa fue calculada de acuerdo al método Hermen, descrito por Gomez y col (1989).

Cuadro 3. Diseño experimental empleado para obtener diferentes combinaciones de concentración de plastificante y concentración de fibra para la obtención de pellets de almidón/fibra/plastificante.

Tratamiento ^a	Variables Independientes			
	Codificadas		Decodificadas	
	X1	X2	CP (%)	CF (%)
1	-1	-1	2.93	2.93
2	1	-1	17.10	2.93
3	-1	1	2.93	17.10
4	1	1	17.10	17.10
5	-1.414	0	0.00	10.00
6	1.414	0	20.00	10.00
7	0	-1.414	10.00	0.00
8	0	1.414	10.00	20.0
9	0	0	10.00	10.0
10	0	0	10.00	10.0
11	0	0	10.00	10.0
12	0	0	10.00	10.0
13	0	0	10.00	10.0

^a El orden de la tabla no corresponde a la corrida experimental. CP = Concentración de plastificante, CF = Concentración de fibra.

El área de la fracción cristalina fue dividida por el área de difracción de la muestra control. El área de la fracción cristalina del difractograma presentado por la muestra no extrudida se consideró como la muestra control con 100 % de cristalinidad y la cristalinidad relativa fue calculada como:

$$Cr (\%) = \frac{(CP \times 100)}{CT} \times 100$$

Donde:

Cr= cristalinidad relativa (%),

CT= cristalinidad total

CP = cristalinidad de picos.

2) Espectroscopia Infrarrojo (IR).

Esta técnica se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por la absorción de la radiación infrarroja. Las muestras estudiadas en esta prueba fueron los materiales ya optimizados. Esta prueba comprende longitudes de onda (λ) entre el visible y el microondas, la región de infrarrojo medio (número de onda entre $4000-300 \text{ cm}^{-1}$) es la más empleada desde el punto de vista práctico. Durante la excitación es necesaria una variación del momento dipolar de la molécula para que se produzca una absorción en el IR que puede asociarse a vibraciones de tensión o de deformación. La detección de los grupos funcionales presentes es la principal aplicación de la técnica. Los espectros fueron registrados por un espectrofotómetro Spectrum GX modelo FT-IR, marca Perkin Elmer, utilizando un barrido de $4000-300 \text{ cm}^{-1}$ utilizando la técnica de reflejancia difusa.

3) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Los análisis de microscopía electrónica de barrido se realizaron en la harina de almidón modificado químicamente, fibra modificada químicamente y en los pellets en la región óptima de acuerdo al procedimiento descrito por Cárabez-Trejo y col (1989) y Zazueta-Morales (2003). Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido Philips[®], modelo XL30 Esem con microsonda de análisis químico elemental de EDC, empleando un detector de electrones secundarios y un campo de 15 KV. Las muestras fueron montadas sobre un porta muestras de aluminio de 12 mm de diámetro, tipo PIN, previamente preparado con cinta conductiva de carbón de doble cara y adhesivo de plata coloidal. Posteriormente fueron cubiertas con carbón evaporado (evaporadora marca JOEL[®], modelo JEE-4X) y con oro ionizado (ionizador marca POLARON[®] II HD), haciendo un recubrimiento total de 15 nm. En el caso de la película comestible, esta tuvo que ser previamente congelada con nitrógeno líquido para su análisis (corte transversal).

VIII RESULTADOS Y DISCUSIONES

A Caracterización química de fibra de bagazo de caña

a Análisis proximal

En el **Cuadro 4** se muestra la comparación de resultados obtenidos de la caracterización proximal para los diferentes tipos de fibra como lo fueron el bagazo de caña sin procesar, la fibra lavada y la modificada químicamente. Se encontraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre algunos de los componentes estudiados. El componente con mayor proporción es la fibra cruda, mostrando valores de 47 a 55 % los cuales son similares a lo reportado por Ochoa-López (2014) en fibra de la misma materia prima.

Se puede observar que hubo cambios en composición proximal, principalmente en fibra cruda y carbohidratos, por efecto del lavado y la modificación. El lavado pudo arrastrar una gran cantidad de azúcares solubles que permanecían como residuos del proceso de extracción de azúcar al cuál fue sometido la caña, lo cual se reflejó como un incremento aparente en el contenido de fibra y cenizas y una reducción en carbohidratos en la fibra lavada. Por otro lado al modificar la fibra, el proceso de acetilación por extrusión, pudo llevar a la conversión de fibra cruda y componentes solubles. Martínez-Bustos y col (2011), indicaron que estos procesos, tales como la extrusión termoplástica, promueve a la redistribución de la fibra dietética soluble como insoluble aumentando el contenido de ceniza, lípidos y proteínas. Así mismo se ha reportado que tratamientos de lavado de fibras y modificaciones por extrusión pueden promover cambios en composición, ya que estos pueden remover ciertos compuestos(Ochoa-López,2014).

Cuadro 4: Composición proximal de fibras sin procesar, fibra lavada y fibra modificada.

	Humedad (%)	Ceniza (%)	Extracto etéreo (%)	Fibra Cruda (%)	Proteína cruda (%)	Carbohidratos (%)**
Fibra*	5.19 ± 0.66 ^a	4.92 ± 0.10 ^a	0.25 ± 0.14 ^a	53.23 ± 2.46 ^a	0.7 ± 0.04 ^a	35.71
Fibra lavada*	6.42 ± 0.02 ^b	10.75 ± 0.23 ^b	0.13 ± 0.00 ^b	55.75 ± 0.30 ^a	0.55 ± 0.04 ^b	26.4
Fibra modificada*	6.85 ± 0.06 ^c	9.34 ± 0.12 ^c	0.25 ± 0.10 ^a	47.97 ± 0.39 ^b	0.55 ± 0.04 ^b	35.04

Letras diferentes (a, b, c) en la misma columna indican diferencia significativa entre tipo de muestra (fibra, fibra lavada, fibra modificada),

$\alpha = 0.05$. *Media ± Desviación estándar, ** por diferencia

b Composición lignocelulósica

1) Fibra Neutro-Detergente (FND)

La FND está conformada por celulosa, hemicelulosa y lignina los cuales son los principales constituyentes de la pared celular de fibras en plantas. La morfología de estas mismas depende principalmente de la composición y la organización estructural de estos constituyentes.

El contenido de FND para la fibra de caña, fibra lavada y fibra modificada químicamente se muestran en el **Cuadro 5**, presentando porcentajes de 87.68 ± 0.86 , 75.10 ± 0.53 y 55.86 ± 0.23 respectivamente, siendo la fibra modificada la que presentó menor valor, debido a que fue la que más procesos se le aplicaron. Se encontraron diferencias estadísticas ($p < 0.05$) en los valores encontrados para FND entre los 3 materiales lignocelulósicos analizado. Por otro lado, podemos observar que los procesos de lavado y modificación ayudaron a eliminar FND presente en el material estudiando removiendo hasta un 30 %.

Deschamps y col (1996), encontraron valores similares en fibra de caña con 87 % de FND similar al encontrado en FND en el presente estudio. Así mismo, Pedroso y col (2005) encontraron que mientras más fresca la caña estudiada, menor FND se presentaba.

Cuadro 5: Contenido de FAD, FND, lignina, celulosa, hemicelulosa de los materiales lignocelulósicos de caña de azúcar, caña lava y caña modificada químicamente

	FND* (%)	FAD* (%)	Hemicelulosa ** (%)	Celulosa* (%)	Lignina* (%)
Fibra	87.68 ± 0.86 ^a	62.87 ± 0.22 ^a	25.37	49.69 ± 0.43 ^a	13.17 ± 0.27 ^a
Fibra lavada	75.10 ± 0.53 ^b	59.27 ± 0.52 ^b	15.99	50.59 ± 0.19 ^b	9.49 ± 0.44 ^b
Fibra modificada	55.86 ± 0.23 ^c	55.98 ± 0.52 ^c	5	46.49 ± 0.07 ^c	8.37 ± 0.21 ^c

Letras diferentes (a, b, c) en la misma columna indican diferencia significativa entre tipo de muestra (fibra, fibra lavada, fibra modificada), $\alpha = 0.05$. *Media \pm Desviación estándar, ** por diferencia.

2) Fibra Ácido-Detergente (FAD)

La fracción de fibra ácido-detergente se conforma por la celulosa y lignina, su cuantificación tiene gran importancia para saber que pre tratamiento se debe aplicar al material. El contenido FAD para fibra de caña, fibra lavada y fibra modificada se muestran en el **Cuadro 5**, presentando valores de 62.87 ± 0.22 , 59.27 ± 0.52 , 55.98 ± 0.52 respectivamente, mostrando remoción de esta en cada uno de los procesos demostrando así que el lavado, así como el proceso de extrusión, ayudaron a la remoción de celulosa y lignina en las fibras. El análisis de rangos múltiples de Fisher, mostró diferencia estadística ($p < 0.05$) en los valores encontrados en FAD entre los 3 materiales analizados. Esto se debe a los procesos que se aplicaron y que removieron FAD, ya que en el principio se utilizaron reactivos para remoción de alguno de estos materiales y posteriormente el proceso de extrusión ayudó a eliminar algunos mediante daño mecánico y las altas temperaturas utilizadas (Kalia y col 2009).

Ochoa-López (2014) encontró valores similares de FAD en fibra de caña encontrando valores de (65 %), así mismo, Deschamps y col (1996), analizó FAD también en caña y encontró valores menores (53 %) esto se puede deber al proceso por el que pasó el bagazo de caña antes de su análisis en la industria. Pedroso y col (2005) reportan aumentos en FAD mientras aumenta el almacenaje de está empezando de 32.5 % en caña fresca hasta 45.5 % a 120 días almacenadas por lo cual la variación en FAD también puede atribuirse a los días que tenga almacenado este material.

3) Hemicelulosa

El contenido de hemicelulosa para los materiales analizados se muestra en el **Cuadro 5**, presentando valores de 25.37, 15.99 y 5 % para fibra, fibra lavada y fibra modificada respectivamente, presentado remoción de esta misma con cada proceso (lavado y modificación química) en un 10 %. En el caso de los lavados puede deberse al efecto de los reactivos utilizados, y en la modificación química por el daño mecánico y altas temperaturas en este proceso ayudando así a la remoción de hemicelulosa (Ochoa-López, 2014). El análisis de rangos múltiples de Fisher mostró diferencia estadística ($p \leq 0.05$) en los valores encontrados para hemicelulosa en los materiales estudiados. Hoareau y col (2004) encontraron valores menores de hemicelulosa (16.8 %) al encontrado en este trabajo y Deschamps y col (1996) mayores (34 %). Estos cambios en la composición se pueden deber al material escogido ya que esto puede variar dependiendo del tipo de caña utilizada, dónde se cultivó, así como de los procesos que se le aplicaron a la misma antes de su utilización en los diferentes estudios. Pernalet y col (2008) sugieren una mayor solubilización de la hemicelulosa debido al tratamiento alcalino al que se aplica el bagazo de caña.

4) Celulosa

El contenido de celulosa para los materiales estudiados es observado en el **Cuadro 5**. Se cuantificó en base al contenido de FAD (celulosa y lignina). Se observa que en el contenido de celulosa fueron similares entre cada uno de los procesos estudiados, sin embargo, presentaron diferencia estadística ($p < 0.05$) entre cada uno de los procesos. Los pequeños cambios encontrados en el contenido de celulosa puede estar asociado a las modificaciones internas de la misma ya que el

tratamiento puede hacer más propensa a que la hidrólisis se lleve a cabo (Pernalet y col 2008).

El motivo por el cual no exista gran variación entre los procesos se puede deber a que los tratamientos hechos a este material no ayudaron a remover satisfactoriamente la celulosa, solo el proceso de extrusión ayudó a remover en un 4 % los valores de celulosa esto debido al daño mecánico, altas temperaturas y presiones en este procesos. Hoareau y col (2004) encontraron valores similares de celulosa en fibra de caña (55 %).

5) Lignina

La lignina se determinó con el método en base seca junto con FAD. Los contenidos de lignina para fibra, fibra lavada y fibra modificada presentaron valores de 13.17 % \pm 0.27, 9.49 % \pm 0.44 y 8.37 % \pm 0.21 respectivamente, los cuales se muestran en el **Cuadro 5**, presentando valores máximos en la fibra sin tratamiento. La lignina es un material esponjoso el cual puede interferir en la formación de productos plásticos ya que les restaría fuerza y flexibilidad a estos, por lo cual es importante una remoción de este compuesto (Aguilar-Palazuelos2007). El análisis de rangos múltiples de Fisher, mostró diferencia estadística ($p \leq 0.05$) en los valores encontrados de lignina entre los 3 materiales analizados, esto se debe a los procesos a los que se trató la fibra (lavados y su posterior extrusión para su modificación química), ya que el proceso de extrusión maneja daño mecánico ayudando a la redistribución de la fibra en el material ayudando a la disminución en el contenido de lignina en el material (Martínez-Bustos y col 2011). Aunque es posible que la lignina del bagazo este unida a la hemicelulosa principalmente por enlaces éteres, por lo que el lavado de esta tendría poca efectividad en la solubilización de la misma, por lo

que el proceso de extrusión ayudaría de mejor manera a la hidrólisis y solubilización de la lignina (Pernalet y col 2008) Ochoa-López (2014) encontró valores más altos en fibra de lignina (31 %), esto puede deberse al material que utilizó ya que la fibra de caña utilizada por éste puede haber recibido un proceso más noble al triturar, por ello la diferencia entre estos.

La fibra modificada químicamente por acetilación presentó diferentes propiedades de solubilidad y absorción al agua, así como también diferente grado de sustitución. En el **Cuadro 6** se observan los valores experimentales obtenidos para cada una de las variables estudiadas. Los valores máximos y mínimos fueron Grado de Sustitución (GS)= 0-0.82, Índice de Absorción en Agua (IAA)= $1.46-7.31 \frac{g \text{ H}_2\text{O}}{g \text{ Sólidos}}$ e Índice de Solubilidad en Agua (ISA)= 8.54-16.81 %.

En el **Cuadro 7** se muestra el análisis de varianza para GS, IAA e ISA. Los datos mostraron un modelo de regresión significativo, con valores de R^2 ajustada ≥ 0.74 , coeficientes de variación (CV) ≤ 15.10 % y p de F < 0.01 .

c Caracterización Fisicoquímica en fibra modificada

1) Índice de Absorción de Agua

En el **Cuadro 8** se observan los coeficientes utilizados para cada una de las variables de respuesta, se puede apreciar que el factor que tuvo mayor efecto significativo sobre el índice de solubilidad de agua (IAA) fue la concentración de reactivo (CR) ($p < 0.0001$). Por su parte la temperatura de extrusión y la velocidad de tornillo no presentaron efecto significativo. El modelo matemático presentó valores de $R^2 = 0.83$, CV= 13.21 % y una probabilidad de ajuste significativa ($p < 0.01$).

Cuadro 6. Valores experimentales de las variables de respuesta evaluadas a fibra de caña modificada químicamente.

Tratamiento ^a	TE (°C) ^b	CR (%) ^b	GS ^c	IAA <i>$\frac{g\ H2O}{g\ Sólidos}$</i> ^c	ISA % ^c
1	70	1.90	0.3322	5.1210	12.583
2	85	1.90	0.4304	6.8056	12.9696
3	70	11	0.8010	3.9715	15.2559
4	85	11	0.7665	3.8891	15.112
5	67	6.50	0.5870	4.0137	10.2733
6	88	6.50	0.6607	4.8621	8.5467
7	78	0	0	7.3155	13.6237
8	78	13	0.8213	1.4671	16.8169
9	78	6.50	0.1325	4.4437	12.243
10	78	6.50	0.1535	4.5736	12.7568
11	78	6.50	0.1558	4.9220	12.1713
12	78	6.50	0.1477	5.1836	13.9219
13	78	6.50	0.1345	5.2735	12.3253

^a El orden de la tabla no corresponde al orden de la corrida experimental; ^b Factores: TE= temperatura de extrusión, CR= Concentración de reactivo. ^{b*} la CR está en función al anhídrido acético. ^c Variables de respuesta: GS= Grado de sustitución, IAA=Índice de absorción en agua, ISA= Índice de solubilidad en agua

Cuadro 7. Análisis de varianza de las variables de respuesta evaluadas en fibra de caña modificada químicamente.

Respuesta	R²	R² Ajustada	R² Predicción	CV (%)	Valor F	p de F (modelo)	Falta de ajuste
GS	0.97	0.95	0.83	15.10	58.10	0.0001	<0.05
IAA	0.83	0.79	0.75	13.21	23.52	0.0001	0.079
ISA	0.85	0.74	0.85	8.54	7.5	0.0091	0.1049

*CV = Coeficiente de Variación

Cuadro 8. Modelo estadístico de las variables de respuesta evaluadas en fibra de caña modificada químicamente.

	GS	IAA	ISA
Intercepto	0.14	4.76	12.68
Lineal			
TE	0.021 (>0.05)	0.35 (>0.05)	-0.27(>0.05)
CR	0.25 (<0.05)	-1.55 (<0.05)	1.17 (<0.05)
Cuadrático			
TE	0.26 (<0.05)	NS	-1.22 (<0.05)
CR	NS	NS	1.68 (<0.05)
Interacción			
TE-CR	NS	NS	NS

GS= Grado de sustitución, IAA= índice de absorción en agua, ISA= índice de solubilidad en Agua, NS= No significativo

En la **Figura 7** se aprecia el comportamiento de IAA ante el efecto de la concentración de reactivo y la temperatura de extrusión. Se observa que, al incrementar el contenido de anhídrido acético, la absorción en agua disminuye. Esto se observó del 0 a 13 % que fue lo utilizado mientras más reactivo un menor IAA. Así mismo cuando la temperatura aumentó se obtuvieron mayores índices de IAA. Por lo tanto, la combinación de temperaturas bajas y concentraciones moderadas de reactivo, ayudó a tener IAA menores en fibra modificada químicamente. Martínez-Bustos y col (2011) encontraron que conforme se aumentaba la temperatura de extrusión el índice de absorción en agua aumentaba, ya que estas condiciones extremas permite que abrir la estructura porosa de la fibra permitiendo que el agua entre en contacto más fácilmente con los grupos hidrófilos. Ochoa-López (2014) presentó IAA en fibra de caña extrudida lavada con NaOH de entre 8.5-12 %, resultados mayores a lo encontrado en fibra de caña modificada químicamente con anhídrido acético, esto nos indica que la acetilación de la fibra ayuda a disminuir el IAA en estos materiales, ya que la integración de los grupos acetilos al material ayuda a hacerlo más hidrofóbico (Luz y col 2008), tal como se puede observar en el presente diseño de experimentos, notándose un mayor IAA en la muestra que no se le adicionó reactivo.

2) Índice de Solubilidad en Agua

Se encontró que la concentración de reactivo en su término lineal ($p=0.02$) y cuadrático ($p=0.0051$), fue el factor que tuvo mayor efecto sobre el índice de solubilidad en agua (ISA) de la fibra modificada químicamente. Mientras que la temperatura de extrusión solo tuvo efecto significativo en su término cuadrático ($p=0.02$) (Cuadro).

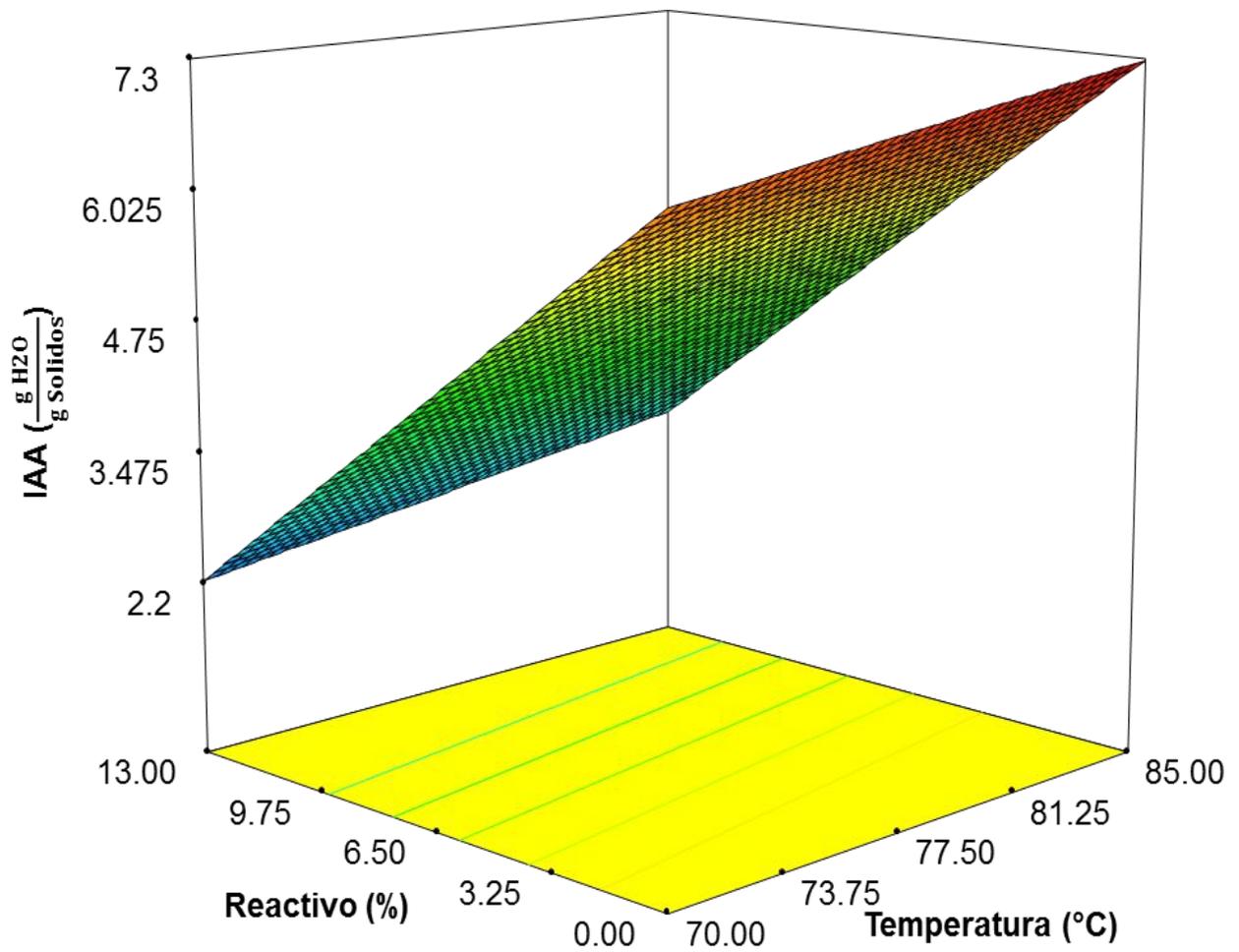


Figura 7. Efecto de la temperatura y concentración de reactivo sobre el índice de absorción en agua en fibra de caña modificada químicamente.

El modelo de esta variable de respuesta mostro R^2 ajustada= 0.85 y CV= 8.54 %.

En la **Figura 8** se observa el comportamiento del índice de solubilidad en agua ante el efecto de la concentración de reactivo y temperatura de extrusión. Se logra apreciar que conforme va aumentando el contenido de reactivo en la fibra, el ISA disminuye, sin embargo, se distingue que esto ocurre solo a concentraciones entre 3 y 7 % ya que al seguir aumentado el reactivo el ISA tiende a subir nuevamente. Finalmente se observa que la temperatura de extrusión tuvo un efecto similar ya que a temperaturas entre 75 y 80 °C el ISA aumentó, y al contrario, cuando la temperatura aumentó este disminuyó. Por lo mencionado anteriormente se encontró que una concentración de reactivo media y temperatura de extrusión más alta estudiada genera fibra de caña modificada con un bajo ISA.

Martínez-Bustos y col (2011) encontraron resultados similares en bagazo de caña extrudido, mencionando que el incremento en el índice de solubilidad puede deberse al efecto de corte y baja humedad de los materiales debido a que las severas condiciones de extrusión pueden dañar la superficie de la fibra. Xu y col (2004) reportaron que un incremento en la concentración de anhídrido acético, ayudaba a la disminución de solubilidad en agua, ya que la incorporación de grupos hidrofóbicos acetilos ayuda a hacer menos soluble la fibra de caña. Ochoa-López (2014) encontró un ISA más alto al encontrado al presente estudio, en fibra de caña sin modificar químicamente, solo con un tratamiento de lavado.

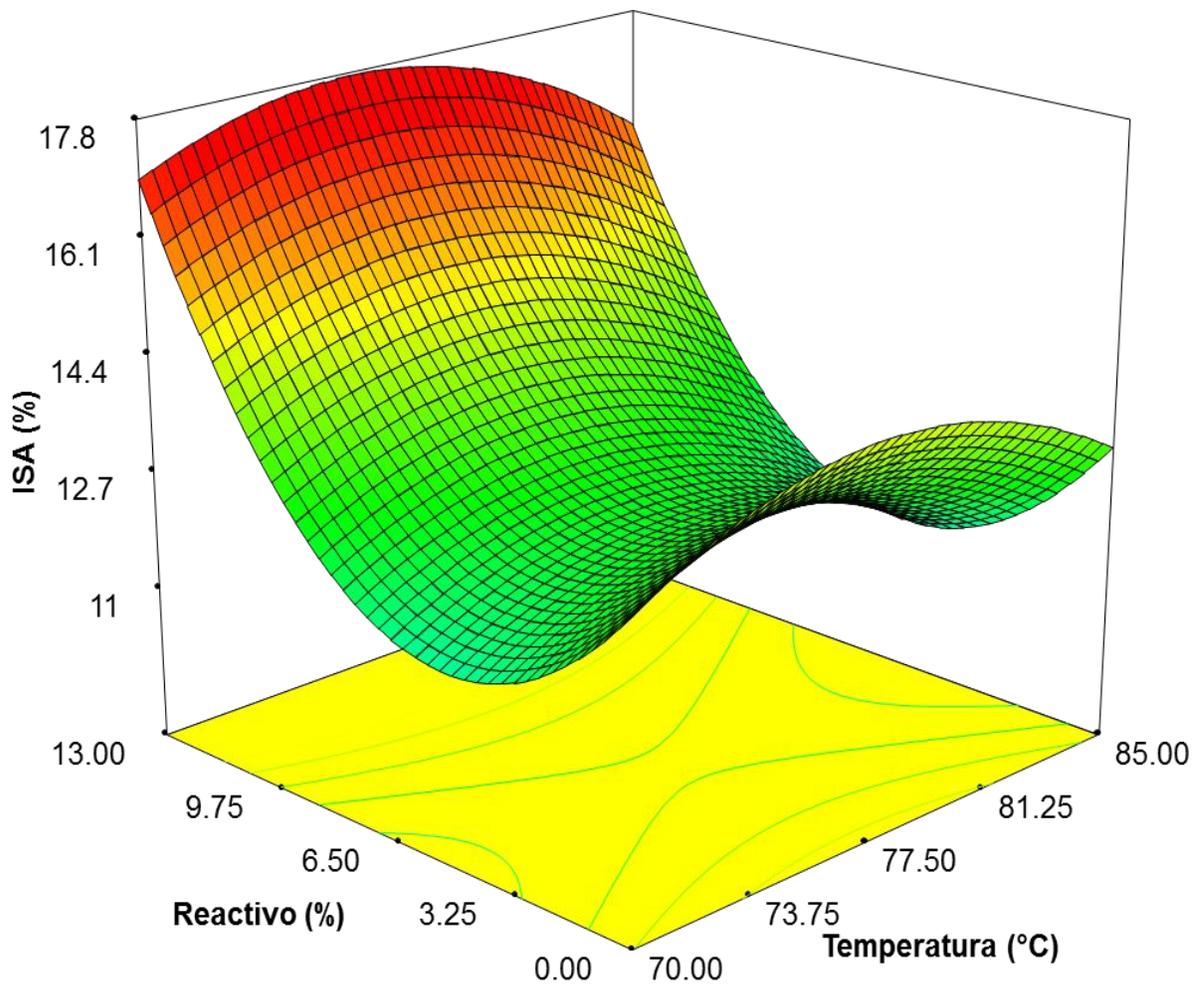


Figura 8. Efecto de la temperatura y concentración de reactivo sobre el Índice de solubilidad en agua en almidones de maíz modificados químicamente.

3) Grado de Sustitución

Los factores que tuvieron efecto significativo en el grado de sustitución (GS) en los almidones modificados químicamente fue la concentración de reactivo en su término lineal ($p < 0.0001$) y cuadrático ($p = 0.003$), la temperatura de extrusión tuvo efecto significativo en su término cuadrático ($p < 0.0001$). El modelo de esta variable presentó una R^2 ajustada = 0.97, CV= 15 % y p de F = < 0.0001, lo cual explica un buen ajuste a los datos experimentales.

En la **Figura 9** se puede observar el comportamiento del grado de sustitución con respecto a la concentración de reactivo y temperatura de extrusión. Se aprecia que conforme incrementa el contenido de reactivo, el grado de sustitución aumenta. Por otro lado, se observa que a bajas y altas temperaturas se obtuvieron mejores valores en el grado de sustitución. Por lo tanto, a contenidos altos de anhídrido acético y temperaturas bajas o altas, el GS aumenta en la fibra de caña.

Xu y col (2004) reportaron que un incremento en la concentración de anhídrido acético, ayudaba a incrementar el grado de sustitución esto debido a una mayor disponibilidad de los grupos acetilos para interactuar con los grupos hidroxilos libres en la fibra.

Guerra-DellaValle y col (2008) modificaron fibra de plátano con altas concentraciones de reactivo (15 g de muestra en 120 mL de reactivo), durante 6 hrs y analizaron el GS cada hora, encontrando resultados de 0-3 en el GS. Así como Teli y Valia (2013) encontrando GS de 0.6 en condiciones de altas concentraciones de reactivos. Por lo anterior se encuentra a la modificación química por extrusión reactiva para fibras un método rápido y eficaz para lograr dicha modificación.

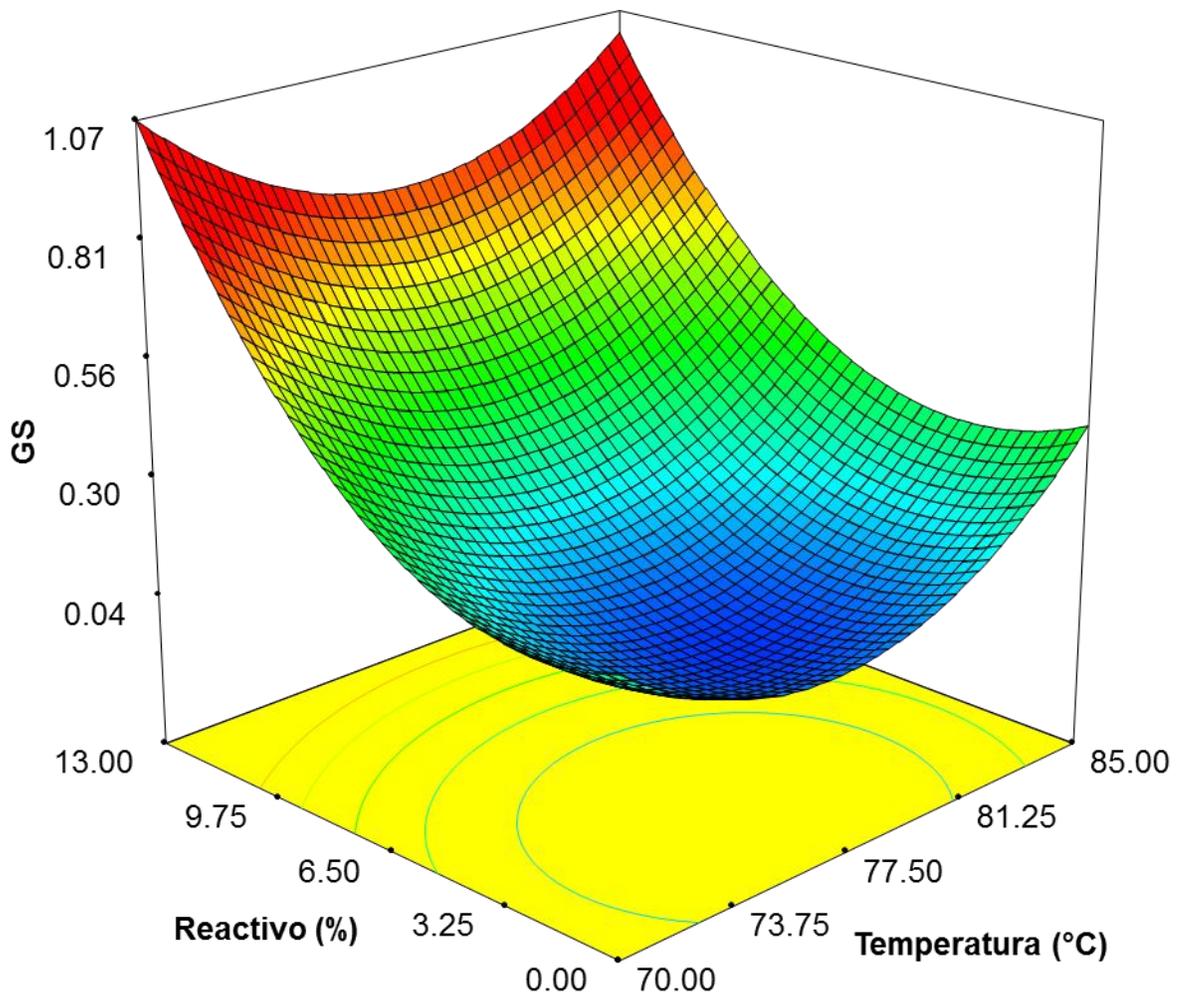


Figura 9. Efecto de la temperatura y concentración de reactivo sobre el grado de sustitución en almidones de maíz modificados químicamente.

d Optimización del proceso de modificación química para fibra de caña

Se llevó a cabo una optimización para determinar las mejores condiciones del proceso con el objetivo de obtener fibra de caña modificada químicamente con buenas propiedades hidrofóbicas y un grado de sustitución no mayor a 0.2, que es lo permitido por la FDA en alimentos. Para este procedimiento se utilizó el método numérico y se establecieron diferentes criterios para cada una de las variables de respuesta (**Cuadro 9**): para los Índices de absorción y solubilidad en agua se esperan valores bajos, mientras que para el grado de sustitución se desea no más de 0.2. Se eligieron estas variables para optimizar ya que la calidad que se desea en este almidón modificado depende en gran medida de bajos índices de absorción y solubilidad en agua.

La **Figura 10** muestra las gráficas de barras de deseabilidad individual de cada una de las variables de respuesta y la deseabilidad global o combinada del proceso. La deseabilidad máxima es de 1 y la deseabilidad mínima es de 0. Se puede observar que la deseabilidad individual tanto de la temperatura de extrusión y concentración de reactivo fue de 1, debido a que sus criterios se les asignaron como objetivo rango, lo que indica que siempre darán deseabilidad de 1. El IAA mostró una deseabilidad de 0.88, indicando que alcanzó aproximadamente el 88 % de la diferencia del límite superior con el límite inferior de IAA. El ISA mostró una deseabilidad de 0.85, lo cual representa aproximadamente el 85 % de la diferencia

Cuadro 9. Criterios y límites para optimización para almidón de maíz.

Nombre	TE^a	CR	GS^b	IAA	ISA
Objetivo	Rango	Rango	Máximo	Mínimo	Mínimo
Límite Inferior	70	0	0	1.46	8.54
Limite Superior	85	13	0.2	7.31	16.81
Importancia	3	3	3	3	3
Peso	1	1	1	1	1

^aFactores: Temperatura de extrusión (TE), Concentración de reactivo (CR).

^bVariables de respuesta: Grado de sustitución (GS), Índice de absorción en agua (IAA), Índice de solubilidad en agua (ISA).

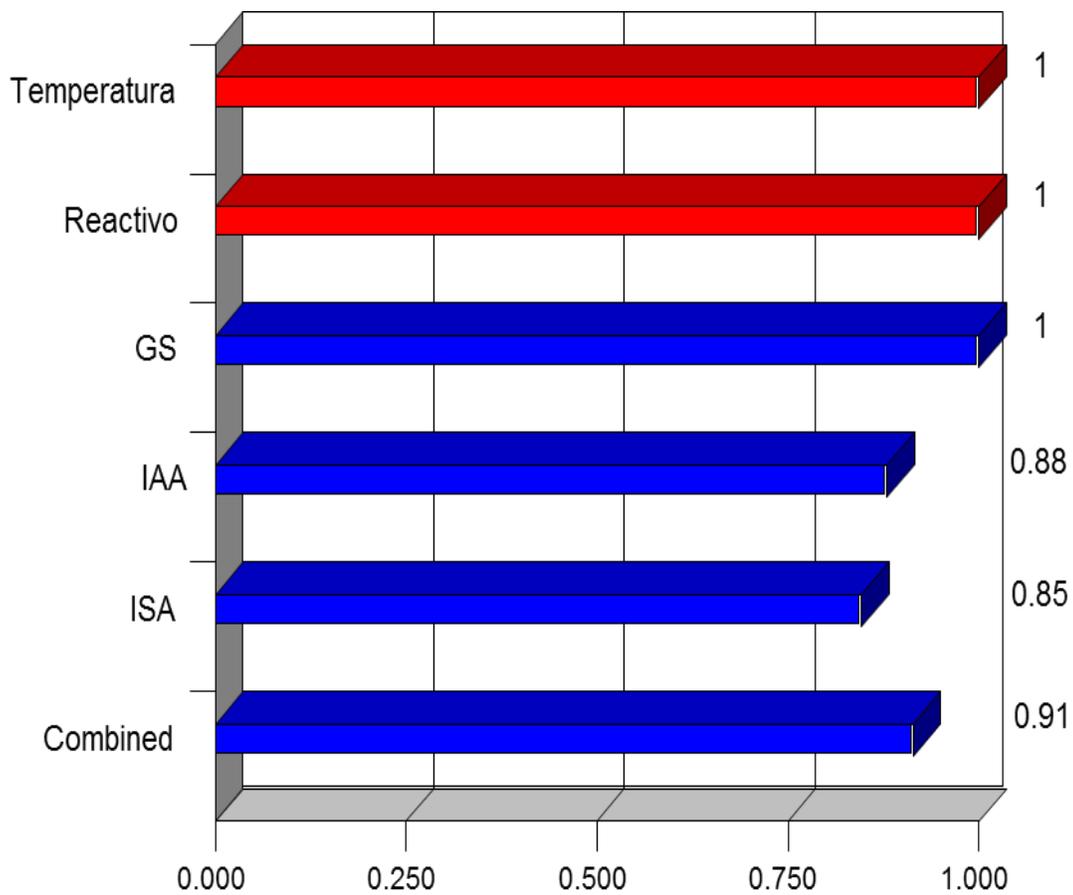


Figura 10. Deseabilidad individual y global (combinada) de las variables de proceso y respuestas analizadas durante la optimización en fibra de caña modificada químicamente.

del límite superior con el límite inferior. La respuesta en el GS presentó una deseabilidad de 1, indicando con ello que abarcó el 100 % de la diferencia del límite superior menos el límite inferior. La deseabilidad global (DG) o combinada está representada por la siguiente fórmula: $DG = (d_1 d_2 \dots d_m)^{1/m}$. donde: d_1 representa el valor de deseabilidad de la respuesta independientes y m es el número de respuestas. $DG = (0.88 * 0.85 * 1.00)^{1/3}$, $DG = 0.91$

De acuerdo a la optimización numérica, las mejores condiciones del proceso fueron: TE de 88 °C y CR 5.45 %. Con estas condiciones óptimas se obtuvieron los siguientes valores predichos por cada uno de los modelos matemáticos correspondientes: GS= 0.2, IAA= $5.62 \frac{g \text{ H}_2\text{O}}{g \text{ Sólidos}}$, ISA= 9.77 %.

Para corroborar los modelos empleados se extruyó la formulación de fibra y anhídrido acético utilizando las condiciones óptimas del proceso. A partir de la formulación óptima se elaboró fibra modificada químicamente óptima y se caracterizaron para comprobar los valores predichos. De la caracterización de fibra modificada químicamente se obtuvieron los siguientes valores predichos y sus desviaciones estándar: GS= 0.21 ± 0.74 , IAA= $6.12 \pm 0.62 \frac{g \text{ H}_2\text{O}}{g \text{ Sólidos}}$, ISA= 10.11 ± 1.11 %. Al comparar los valores experimentales contra los valores predichos por los modelos matemáticos, se observó que no hubo diferencia significativa entre ellos ($p < 0.05$). Por lo tanto, el modelo empleado demostró experimentalmente tener un buen ajuste para encontrar las mejores condiciones de proceso de extrusión para la elaboración de fibra de caña modificada químicamente por acetilación con buenas propiedades hidrofóbicas.

B CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN MODIFICADO QUÍMICAMENTE UTILIZANDO EL PROCESO DE EXTRUSIÓN

a Análisis proximal

En el **cuadro 10** se muestran los resultados obtenidos de la caracterización proximal de almidón de maíz nativo y del modificado químicamente por extrusión. Diversos investigadores presentaron valores similares. Fitch-Vargas (2014) obtuvo un menor contenido de humedad en almidón de maíz, esto se puede deberse a las diferentes condiciones ambientales a las que se mantuvo la muestra, mientras que la fracción de fibra, cenizas y fracción de lípidos que se obtuvieron fueron similares a las reportadas por este trabajo. Por su parte Abo-El-Fetoh y col (2010), reportaron un menor contenido de proteína en almidón de maíz, el cual se atribuye a la solubilidad que presentan las proteínas bajo las condiciones empleadas en el método de aislamiento de almidón. Por último, el contenido de carbohidratos totales fue similar al obtenido por ellos.

b Caracterización Fisicoquímica en almidón modificado

Los almidones modificados químicamente por acetilación presentaron diferentes propiedades de solubilidad y absorción al agua, así como también diferentes grados de sustitución. En el **Cuadro 11** se observan los valores experimentales obtenidos para cada una de las variables estudiadas. Los valores presentaron los siguientes rangos: Grado de Sustitución (GS)=0.0104-0.2408, Índice de Absorción en Agua (IAA): $7.67-12.78 \frac{g \text{ H}_2\text{O}}{g \text{ Sólidos}}$ e Índice de Solubilidad en Agua (ISA): 7.08-13.92 %.

Cuadro 10: Composición proximal de almidón de maíz nativo y modificado.

Fracción	Almidón nativo	Almidón modificado
Humedad	10.19	6.24
Cenizas	0.12 ± 0.05	0.14± 0.07
Extracto etéreo	0.07 ± 0.05	1.70± 0.10
Proteína cruda	0.94 ± 0.33	0.12± 0.25
Fibra cruda	0.002 ± 0.001	0.002± 0.0001
Carbohidratos*	98.85	98.01

*Carbohidratos obtenidos por diferencia. Resultados expresados en base seca

Cuadro 11. Valores experimentales de las variables de respuesta evaluadas a almidones de maíz modificados

Tratamiento ^a	TE (°C) ^b	VT (rpm) ^b	CR (%) ^{b*}	GS ^c	IAA $\frac{g\ H_2O}{g\ Sólidos}$ ^c	ISA % ^c
1	96	120	2.64	0.0654	7.67	12.12
2	144	120	2.64	0.0691	7.70	11.09
3	96	180	2.64	0.0665	8.05	14.47
4	144	180	2.64	0.0990	8.10	11.29
5	96	120	10.36	0.2295	10.10	8.06
6	144	120	10.36	0.2084	11.41	8.85
7	96	180	10.36	0.2188	11.32	8.11
8	144	180	10.36	0.2215	11.60	7.76
9	80	150	6.5	0.1524	10.14	8.89
10	160	150	6.5	0.1347	9.58	10.63
11	120	100	6.5	0.1554	8.53	10.22
12	120	200	6.5	0.1648	9.81	9.93
13	120	150	0	0.0104	7.79	14.37
14	120	150	13	0.2408	12.78	7.08
15	120	150	6.5	0.1571	10.05	13.92
16	120	150	6.5	0.1572	9.93	10.94
17	120	150	6.5	0.1534	11.90	12.68
18	120	150	6.5	0.1491	11.40	12.91
19	120	150	6.5	0.1560	11.29	12.78
20	120	150	6.5	0.1494	10.83	13.08

^a El orden de la tabla no corresponde al orden de la corrida experimental; ^b Factores: TE= temperatura de extrusión, VT= Velocidad de tornillo, CR= Concentración de reactivo. ^{b*} la CR está en función al anhídrido acético. ^c Variables de respuesta: GS= Grado de sustitución, IAA= Índice de absorción en agua, ISA= Índice de solubilidad en agua.

En el **Cuadro 12** se muestra el análisis de varianza para GS, IAA e ISA. Los datos mostraron un modelo de regresión significativo, con valores de R^2 ajustada ≥ 0.87 , coeficientes de variación (CV) $< 7.05\%$ y p de F < 0.01 .

1) Índice de Absorción de Agua

En el **Cuadro 13** se observan los coeficientes utilizados para cada una de las variables de respuesta, donde se puede apreciar que el valor que tuvo mayor efecto significativo sobre el índice de solubilidad de agua (IAA) fue la concentración de reactivo (CR) ($p < 0.0001$). Por su parte la temperatura de extrusión y la velocidad de tornillo no presentaron efecto significativo. El modelo matemático presentó valores de $R^2 = 0.91$, CV = 5.63% y una probabilidad de ajuste significativa ($p < 0.01$).

En la **Figura 11** se aprecia el comportamiento de IAA ante el efecto de la concentración de reactivo y la temperatura de extrusión.

Se observa que al incrementar el contenido de anhídrido acético, la absorción en agua aumenta, este efecto es más notorio a altas temperaturas, ya que a medida que se aumentaban las concentraciones de reactivo el IAA aumento. Así mismo cuando la temperatura y el contenido de reactivo aumentaron se obtuvieron los mayores índices de IAA. Por lo tanto la combinación de temperaturas bajas y concentraciones moderadas de reactivo, ayudo a tener IAA menores en almidones modificados.

Comportamientos similares han sido reportados por varios investigadores. (Diop y col 2011, García-Tejeda y col 2015) informaron un aumento en el índice de absorción de agua en almidón de maíz nativo conforme aumentaba la concentración de anhídrido acético, debido a la introducción de los grupos acetilos en la molécula de almidón, impidiendo la interacción de acetato con el almidón, así un aumento al

Cuadro 12. Análisis de varianza de las variables de respuesta evaluadas en almidones de maíz modificados químicamente.

Respuesta	R²	R² Ajustada	R² Predicción	CV (%)	Valor F	p de F (modelo)	Falta de ajuste
GS	0.99	0.99	0.96	4.21	203.3	< 0.01	0.061
IAA	0.91	0.87	0.84	5.63	22.73	< 0.01	0.972
ISA	0.92	0.89	0.83	7.02	23.82	< 0.01	0.897

*CV = Coeficiente de Variación

Cuadro 13. Modelo estadístico de las variables de respuesta evaluadas en almidones de maíz modificados químicamente.

	GS	IAA	ISA
Intercepto	0.15	10.91	12.72
Lineal			
TE	-8.77x10 ⁻⁴ (>0.05)	0.054 (>0.05)	NS
VT	3.58x10 ⁻³ (>0.05)	0.32 (>0.05)	NS
CR	0.071 (<0.05)	1.56 (<0.05)	-2.08 (<0.05)
Cuadrático			
TE	NS	-0.41 (<0.05)	-1.01 (<0.05)
VT	NS	-0.66 (<0.05)	-0.090 (<0.05)
CR	-8.66x10 ⁻⁷ (<0.05)	NS	-0.66 (<0.05)
Interacción			
TE-VT	6.58x10 ⁻³ (<0.05)	NS	NS
TE-CR	-6.80x10 ⁻³ (<0.05)	NS	NS
VT-CR	NS	NS	NS

GS= Grado de sustitución, IAA= índice de absorción en agua, ISA= índice de solubilidad en Agua, NS= No significativo

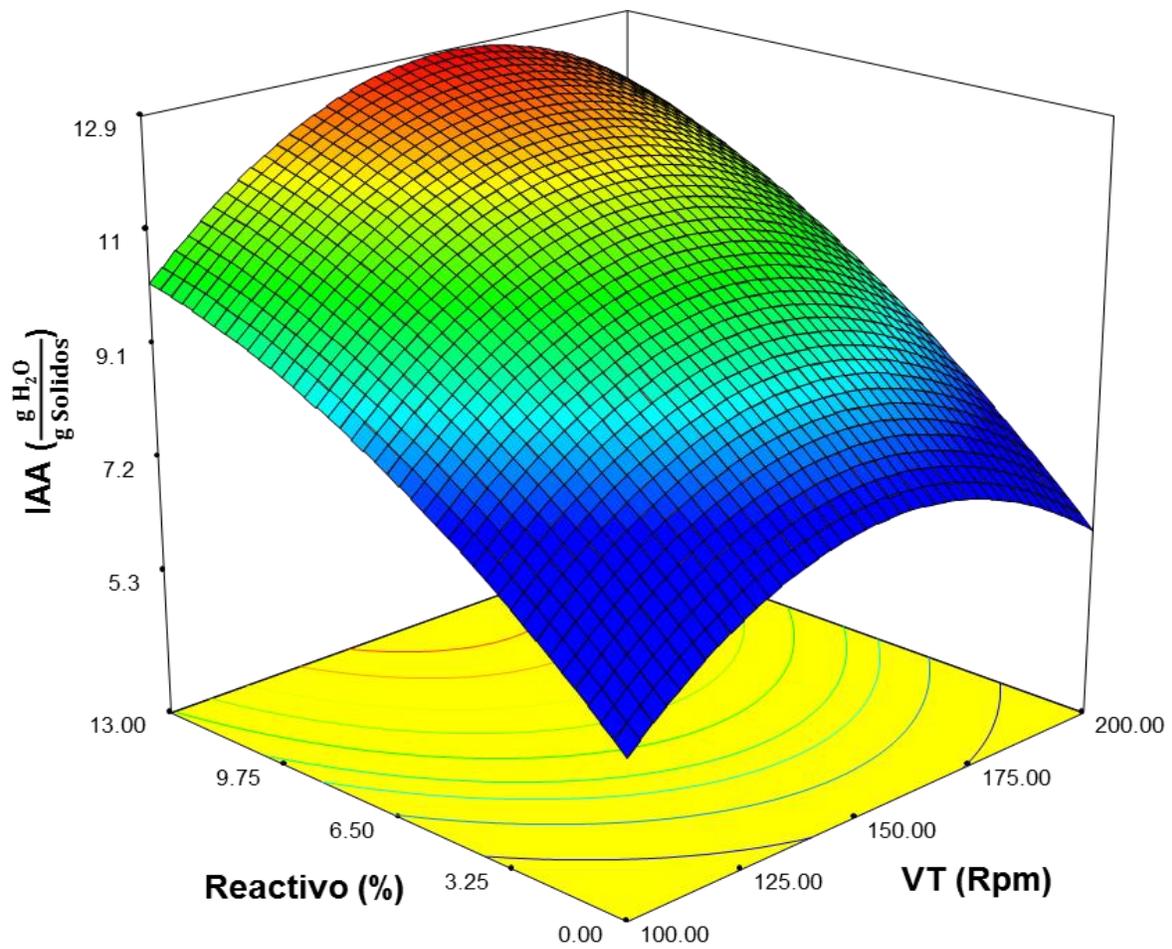


Figura 11. Efecto de la temperatura y concentración de reactivo sobre el índice de absorción en agua en almidones de maíz modificados químicamente.

acceso de agua en la zona amorfa, esto aumentaría la hidratación y el comportamiento de hinchamiento en el granulo de almidón. Por otro lado, con el efecto de la temperatura de extrusión y el esfuerzo de corte aplicados en este proceso para almidones puede ayudar al aumento del índice de absorción en agua debido a que durante el proceso de extrusión, los gránulos de almidón se rompen por efecto del esfuerzo de corte y altas temperaturas (Sarifudin y Assiry 2014). Por lo tanto, los gránulos de almidón fragmentados presentaron más grupos hidroxilo que retienen más moléculas de agua por medio de enlaces hidrogeno lo que aumenta el índice de absorción en agua de los almidones (Sandhu y Singh 2007).

2) Índice de Solubilidad en Agua

Se encontró que la concentración de reactivo en su término lineal ($p < 0.0001$) y cuadrático ($p = 0.013$), fue el factor que tuvo mayor efecto sobre el índice de solubilidad en agua (ISA) de almidón modificado químicamente. Mientras que la temperatura de extrusión y la velocidad de tornillo no generaron ningún efecto significativo. El modelo de esta variable de respuesta mostró R^2 ajustada = 0.89 y $CV = 7.02\%$. En la **Figura 12** se observa el comportamiento del índice de solubilidad en agua ante el efecto de la concentración de reactivo y temperatura de extrusión. Se logra apreciar que conforme va aumentando el contenido de reactivo en el almidón, el ISA disminuye. Finalmente se observa que la temperatura de extrusión no generó un efecto significativo en la variable de ISA. Por lo mencionado anteriormente se encontró que una concentración de reactivo alta genera almidón modificado con un bajo ISA. Diferentes autores han estudiado el proceso de extrusión en la solubilidad de almidón (Fakhouri y col 2013, Mehyar y Han 2004) estos autores indican que un bajo contenido de humedad y alta temperatura de extrusión ayuda a aumentar la

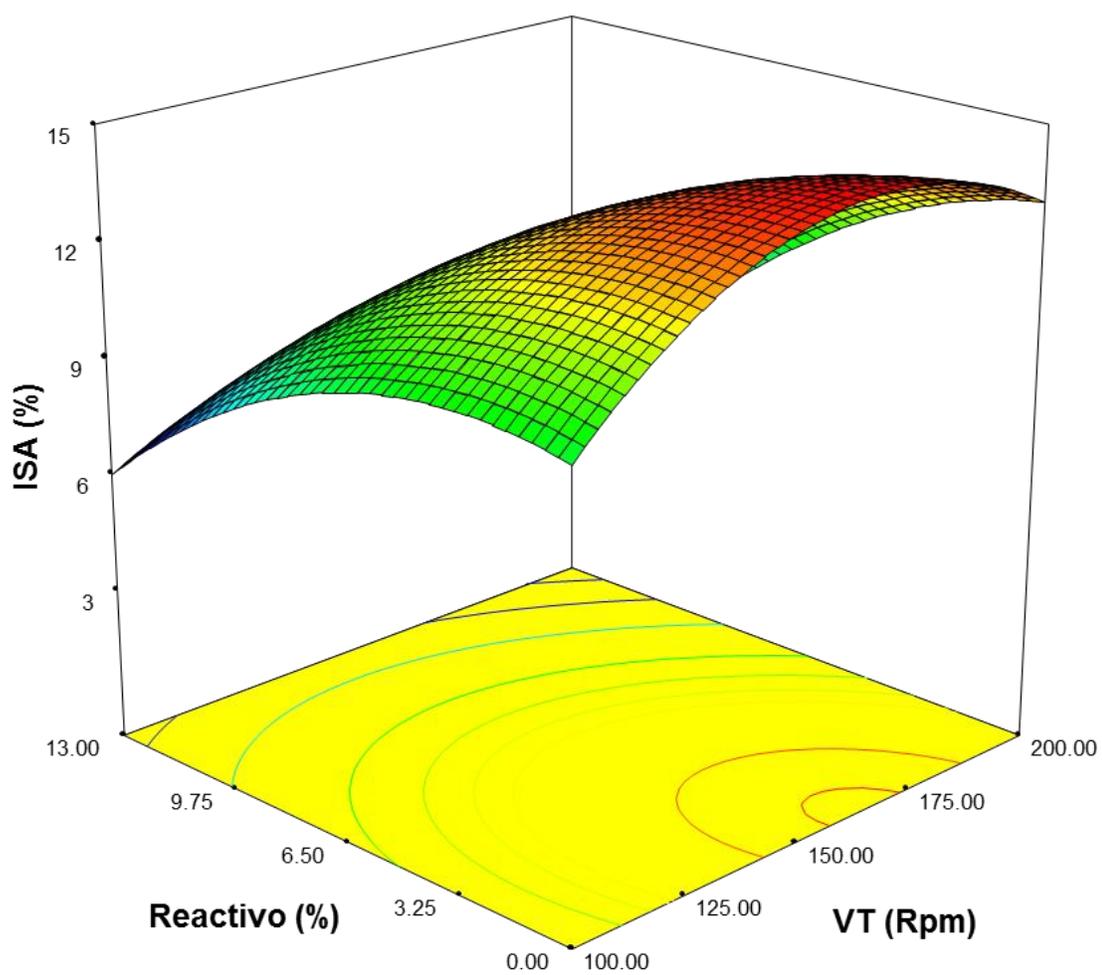


Figura 12. Efecto de la temperatura y concentración de reactivo sobre el Índice de solubilidad en agua en almidones de maíz modificados químicamente.

solubilidad en agua, debido a que las severas condiciones de extrusión pueden causar una dextrinización del almidón, dando como resultado una mayor formación de productos solubles en agua. Xu y col (2004) informaron que el almidón se vuelve resistente al agua después de la acetilación y la hidrofobicidad aumenta conforme se incrementa la concentración de reactivo, lo que puede mejorar para su uso en materiales de envasado. Diop y col (2011) reportaron almidones con diferentes grados de sustitución, encontrando un aumento en la solubilidad en agua a temperatura ambiente en comparación con el almidón nativo, esto debido a un aumento en el grado de acetilación, la cantidad de grupos hidroxilo y el movimiento de las moléculas de agua dentro de los almidones se redujeron, en consecuencia el índice de solubilidad en agua en el almidón acetilado disminuyó haciéndolos más hidrófobos. En otro estudio a almidón acetilado Shogren y Biswas (2006) informaron que al aumentar la concentración de ácido acético ayudo a disminuir la solubilidad en agua, este fenómeno se atribuyó a la hidrofobicidad creciente. Debido incorporación de los grupos acetilo

3) Grado de Sustitución

Los factores que tuvieron efecto significativo en el grado de sustitución (GS) en los almidones modificados químicamente fue la concentración de reactivo en su término lineal ($p < 0.0001$) y cuadrático ($p < 0.0004$). La temperatura de extrusión y la velocidad de tornillo no tuvieron efecto significativo. El modelo de esta variable presentó una R^2 ajustada = 0.99, CV= 4.21 % y p de F = < 0.01, lo cual explica un buen ajuste a los datos experimentales.

En la **Figura 13** se puede observar el comportamiento del grado de sustitución con respecto a la concentración de reactivo y temperatura de extrusión. Se aprecia que conforme incrementa el contenido de reactivo, el grado de sustitución aumenta. Por otro lado, se aprecia que la temperatura no tiene efecto en el grado de sustitución por lo cual se pueden utilizar temperaturas entre 80 y 160 °C.

El aumento en el grado de sustitución durante la acetilación por extrusión puede deberse a los grupos hidroxilos libres en la unidad de anhidroglucosa de la molécula de almidón estos pueden ser reemplazados por los grupos acetilo (Diop y col 2011, Soetaredjo y col 2012).

(Murúa-Pagola y col 2009) elaboraron almidón modificado por extrusión, utilizando 2.5 % del reactivo anhídrido acético, encontrando un GS menor (0.03) al de este trabajo (0.06), a esas concentraciones de reactivo. Colussi y col (2015) evaluaron los efectos de la concentración de anhídrido acético en una solución acuosa sobre el grado de acetilación del almidón de arroz, ellos informaron que los almidones acetilados con las mayores concentraciones de anhídrido acético presentaron un grado de sustitución más alto. Por otro lado, el aumento del grado de sustitución observado a medida que se incrementa la temperatura de la reacción puede atribuirse a una mayor proporción de moléculas con suficiente energía para reaccionar. Además las altas temperaturas contribuyen a aumentar la capacidad de hinchamiento del almidón, así como la difusión del anhídrido acético (Tupa Valencia 2015). Estos resultados coincidieron con el presente trabajo por lo que se puede observar que el proceso de extrusión reactiva para modificaciones de almidón, ayuda a modificar almidones rápidamente y con un buen GS.

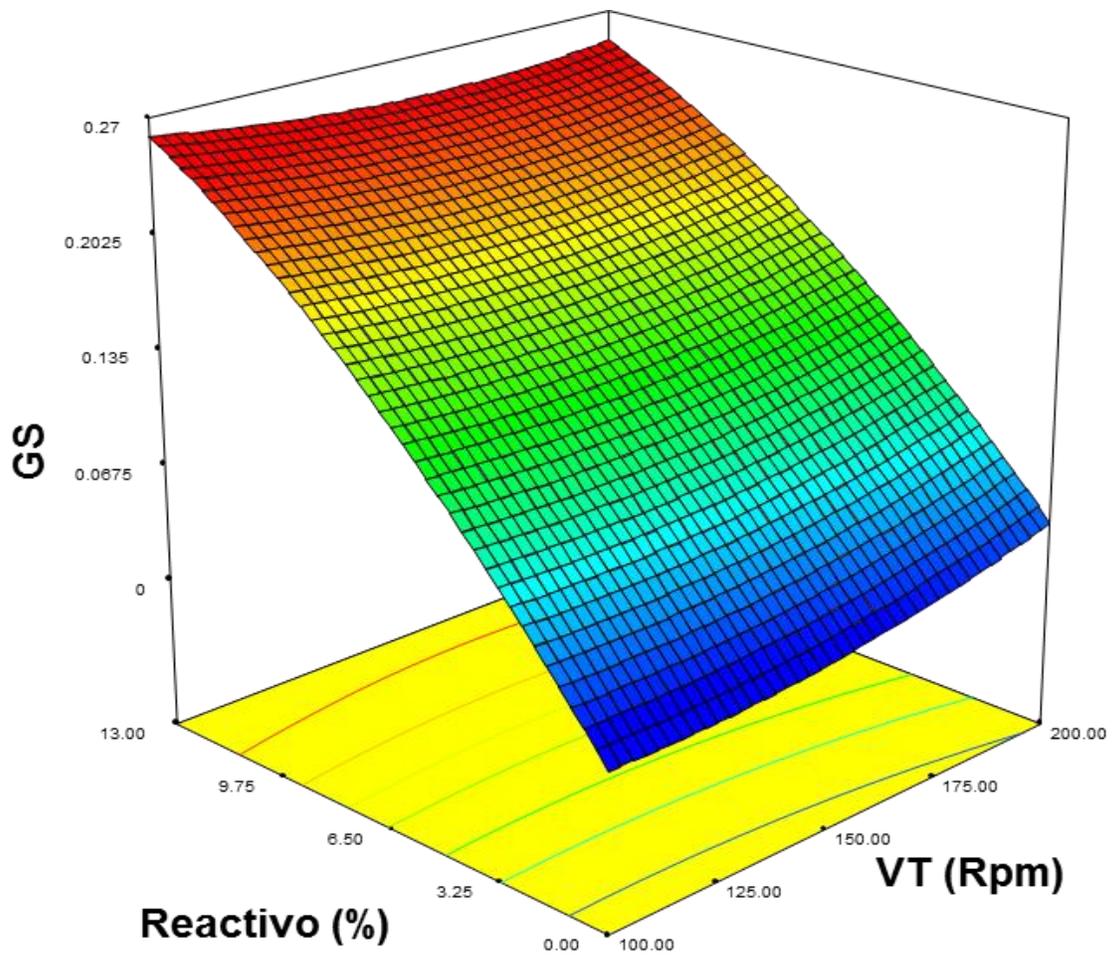


Figura 13: Efecto de la temperatura y concentración de reactivo sobre el grado de sustitución en almidones de maíz modificados químicamente.

c Optimización

Se llevó a cabo una optimización para determinar las mejores condiciones del proceso con el objetivo de obtener almidones modificados químicamente con buenas propiedades hidrofóbicas y un grado de sustitución no mayor a 0.2, que es lo permitido por la FDA en alimentos. Para este procedimiento se utilizó el método numérico y se establecieron diferentes criterios para cada una de las variables de respuesta (**Cuadro 14**), para los Índices de absorción y solubilidad en agua se esperan valores bajos, mientras que para el grado de sustitución se desea no más de 0.2. Se eligieron estas variables para optimizar ya que la calidad que se desea en este almidón modificado depende en gran medida de bajos índices de absorción y solubilidad en agua.

La **Figura 14** muestra las gráficas de barras de deseabilidad individual de cada una de las variables de respuesta y la deseabilidad global o combinada del proceso. Se puede observar que las deseabilidades del proceso en general son de 1, indicando que alcanzaron el 100 % de la diferencia del límite superior con el límite inferior en función de condiciones fijadas en el método de optimización realizado. De acuerdo a los resultados arrojados en la optimización numérica, las mejores condiciones del proceso fueron: TE= 83 °C y VT = 100 rpm mientras que la CR= 7.71 %. Con estas condiciones óptimas se obtuvieron los siguientes valores predichos por cada uno de los modelos matemáticos correspondientes: GS= 0.2, IAA= $7.52 \frac{g \text{ H}_2\text{O}}{g \text{ Sólidos}}$, ISA= 7.07 %.

Cuadro 14: Criterios y límites para optimización en almidones de maíz modificados

Nombre	TE^a	VT^a	CR^a	GS^b	IAA^b	ISA^b
Objetivo	Rango	Rango	Rango	Máximo	Mínimo	Mínimo
Límite Inferior	80	100	0	0	7.67	7.08
Límite Superior	160	200	13	0.2	12.78	14.47
Importancia	3	3	3	3	3	3
Peso	1	1	1	1	1	1

químicamente.

^a Factores: Temperatura de extrusión (TE), Velocidad de tornillo (VT), Concentración de reactivo (CR). ^b Variables de respuesta: Grado de sustitución (GS), Índice de absorción en agua (IAA), Índice de solubilidad en agua (ISA)

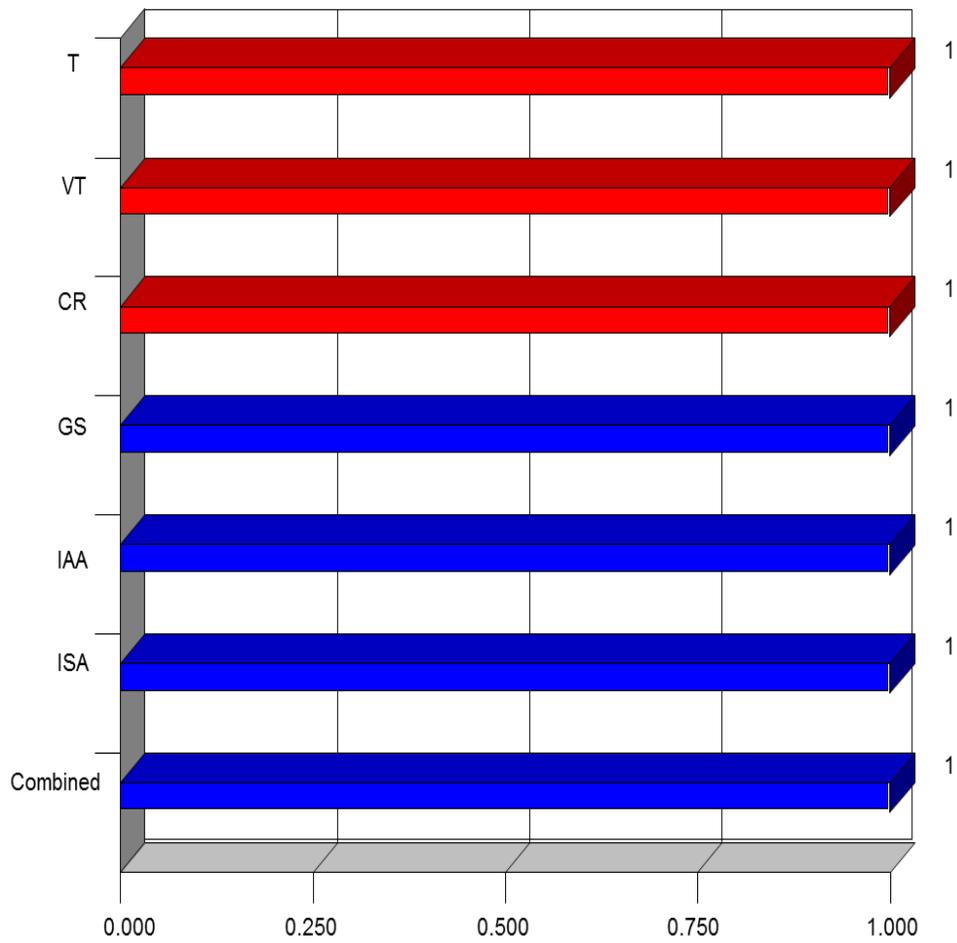


Figura 14. Deseabilidad individual y global (combinada) de las variables de proceso y respuestas analizadas durante la optimización en almidones de maíz modificados químicamente.

Para corroborar los modelos empleados se extruyó la formulación almidón y anhídrido acético utilizando las condiciones óptimas del proceso mencionadas anteriormente.

A partir de la formulación óptima se elaboraron almidones modificados químicamente óptimos y se caracterizaron para comprobar los valores predichos.

De la caracterización de almidones modificados químicamente se obtuvieron los siguientes valores predichos y sus desviaciones estándar: GS= 0.19 ± 0.02 , IAA= $7.67 \pm 0.12 \frac{g \text{ H}_2\text{O}}{g \text{ Sólidos}}$, ISA= $7.15 \pm 0.20 \%$. Al comparar los valores experimentales contra los valores predichos por los modelos matemáticos, se observó que no hubo diferencia significativa entre ellos ($p < 0.05$). Por lo tanto, el modelo empleado demostró experimentalmente tener un buen ajuste para encontrar las mejores condiciones de proceso de extrusión para la elaboración de almidones modificados químicamente por acetilación con buenas propiedades hidrofóbicas.

a Caracterización Físicoquímica de los pellets de fibra, almidón modificados químicamente y glicerol obtenidos el proceso de extrusión

Los pellets elaborados a partir de una mezcla de almidón de maíz, fibra de caña y glicerol presentaron diferentes propiedades de solubilidad y absorción al agua. En el **Cuadro 15** se observan los valores experimentales obtenidos para cada una de las variables estudiadas. Los valores máximos y mínimos fueron: Índice de Absorción de Agua (IAA): 5.07-10.58 $\frac{g \text{ H}_2\text{O}}{g \text{ Sólidos}}$ e Índice de Solubilidad en Agua (ISA): 17.95-28.69 %.

En el **Cuadro 16** se muestra el análisis de varianza para IAA e ISA. Los datos mostraron un modelo de regresión significativo, con valores de R^2 ajustada ≥ 0.77 , coeficientes de variación (CV) $\leq 10.63 \%$ y p de F < 0.0

Cuadro 15. Valores experimentales de las variables de respuesta evaluadas combinación de almidón de maíz y fibra de caña modificada químicamente.

Tratamiento ^a	Plastificante (%)	Fibra (%)	IAA $\frac{g\ H_2O}{g\ Sólidos}$ ^b	ISA % ^b
1	3	3	7.23652059	28.6074124
2	17	3	5.07969653	17.9507139
3	3	17	5.618147	26.5876994
4	17	17	7.20307361	28.6972878
5	0	10	5.89593097	23.9274465
6	20	10	7.31643731	28.5973347
7	10	0	8.63126401	24.3501481
8	10	20	8.29327483	25.7558534
9	10	10	9.83750889	21.8311549
10	10	10	9.1749252	20.930052
11	10	10	10.5804056	22.2646581
12	10	10	9.7593	21.9803
13	10	10	10.1144	20.9874

^a El orden de la tabla no corresponde al orden de la corrida experimental ^b Variables de respuesta: IAA=Índice de absorción en agua, ISA= Índice de solubilidad en agua.

Cuadro 16. Análisis de varianza de las variables de respuesta evaluadas combinación de almidón de maíz y fibra de caña modificada químicamente.

Respuesta	R²	R² Ajustada	R² Predicción	CV (%)	Valor F	p de F (modelo)	Falta de ajuste
IAA	0.87	0.77	0.67	10.63	9.43	0.0051	0.0739
ISA	0.98	0.97	0.94	2.31	64.72	0.0001	0.6692

*CV = Coeficiente de Variación

1) Índice de absorción en agua

En el **Cuadro 17** se observan los coeficientes utilizados para cada una de las variables de respuesta, se puede apreciar que el parámetro que tuvo mayor efecto significativo sobre el índice de solubilidad en agua (IAA) fue la relación de plastificante en su término cuadrático ($p=0.0005$). El modelo matemático presentó valores de $R^2= 0.87$, $CV= 10.63 \%$ y una probabilidad de ajuste significativa ($p<0.01$).

En la **Figura 15** se aprecia el comportamiento de IAA con respecto al contenido de glicerol, concordando con lo encontrado en el análisis estadístico. Se puede observar que un incremento en el contenido de fibra 0-10% incremento los valores de IAA esto posiblemente a un incremento en la severidad del proceso, sin embargo al incrementar los valores de fibra de 10-20% los valores de IAA disminuyeron, lo anterior puede ser debido tanto a un incremento en la severidad del proceso así como a una disminución de la misma. Algo similar sucedió con el plastificante, un incremento en el contenido de plastificante hasta 10 % provocó un incremento en los valores de IAA de 8 a 10. Sin embargo, un incremento de 10 a 20 % de plastificante produjo una disminución de IAA. Se ha reportado que el uso de fibras y plastificantes en matrices poliméricas puede incrementar o disminuir la severidad del proceso, esto debido a las interacciones físicas y químicas que suceden entre los componentes (Aguilar Palazuelos, 2007). El tipo de cambio depende en gran medida de los materiales involucrados así como de las condiciones del proceso (Nair y Laurencin 2007).

Aguilar-Palazuelos (2007) encontró resultados mayores en el comportamiento de IAA, en pellets extrudidos con mezcla almidón/fibra/glicerol, esto nos indica que la

modificación química de almidón y fibra que se realizó en el presente trabajo ayudó a disminuir el IAA logrando así un pellet con mejores características hidrofóbicas.

Cuadro 17. Modelo estadístico de las variables de respuesta evaluadas combinación de almidón de maíz y fibra de caña modificada químicamente.

	IAA	ISA
Intercepto	9.89	21.60
Lineal		
RP	NS	1.65 (<0.05)
FC	NS	0.50 (>0.05)
Cuadrático		
RP	-1.96 (<0.05)	2.28 (<0.05)
FC	-1.03 (<0.05)	1.68 (<0.05)
Interacción		
RP-FC	0.94(>0.05)	3.19 (<0.05)

GS= Grado de sustitución, IAA= índice de absorción en agua, ISA= índice de solubilidad en Agua, NS= No significativo

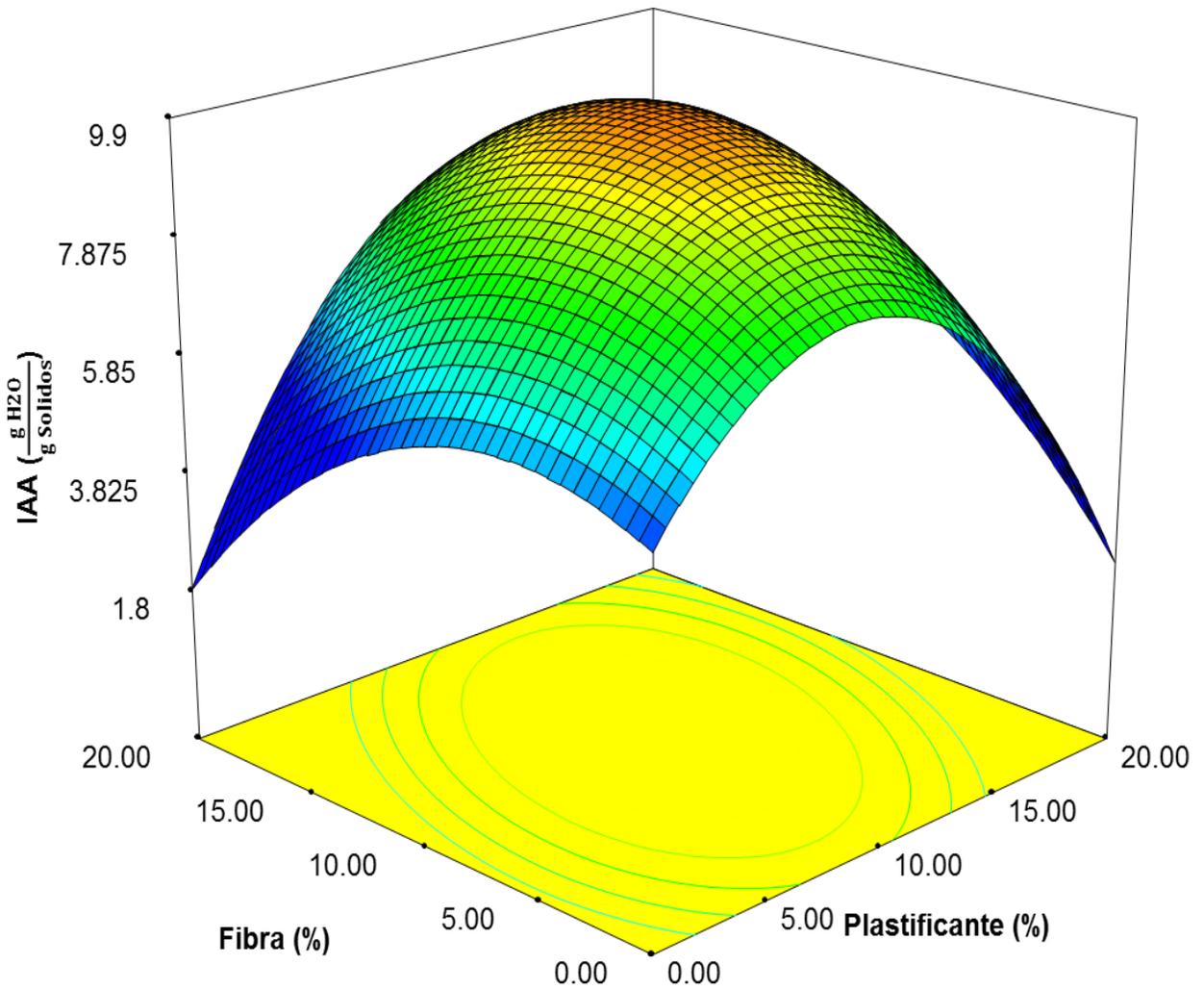


Figura 15. Efecto de la concentración de fibra y glicerol sobre el índice de absorción en agua en la combinación de almidón de maíz y fibra de caña modificada químicamente.

2) Índice de Solubilidad en Agua

Se encontró que el contenido de plastificante en su término lineal ($p=0.0019$) y cuadrático ($p=0.0001$), así como el contenido de fibra en su término cuadrático ($p=0.0005$) y de igual manera la interacción de ambos factores, presentó un efecto significativo sobre dicha respuesta ($p=0.0001$). El modelo de esta variable de respuesta mostro R^2 ajustada= 0.97 y CV= 2.31 %.

En la **Figura 16** se observa el comportamiento del ISA con respecto al contenido de plastificante y fibra. Ambos factores presentaron un efecto considerable sobre la respuesta. A bajos contenidos de glicerol y fibra se obtuvieron altos valores de ISA, los cuales se redujeron al incrementar el contenido de fibra, sin embargo a altos contenidos de glicerol y bajos contenidos de fibra se obtuvieron valores bajos de ISA, los cuales incrementaron, esto mismo se observa en el plastificante al incrementar el contenido de fibra. Por lo mencionado anteriormente, se encontró que una concentración de plastificante alta y una baja concentración de fibra ayudan a obtener un bajo ISA.

En el presente estudio se observó un efecto de interacción entre el contenido de fibra y el contenido de glicerol, resultando que a bajos contenidos de glicerol, un incremento de fibra produjo una disminución en los valores de ISA esto posiblemente debido a que la fibra es insoluble y disminuyo los valores de ISA al incrementar su contenido, sin embargo a altos valores de contenido de glicerol un incremento en el contenido de fibra incremento los valores de ISA, esto último puede ser atribuido a que el plastificante favoreció las interacciones entre la matriz polimérica y la fibra, lo cual conllevó a tener una muestra más viscosa durante el procesamiento, incrementando la resistencia al flujo, el esfuerzo mecánico, los tiempos de residencia

la fricción . y con ello favoreciendo la formación de azúcares que son altamente solubles en agua, dando como resultado altos valores de ISA

Las propiedades de absorción y solubilidad en agua de materiales biodegradables elaborados a partir de almidón son importantes, sobre todo si estos se pretenden utilizar como material de empaque en productos que sean transportados o manipulados en climas de alta humedad. Cuando los productos elaborados a partir de almidón absorben agua suelen ocurrir cambios significativos en sus propiedades mecánicas (Guan y Hanna, 2004).

Aguilar-Palazuelos (2007) encontró resultado en ISA para materiales similares, pero sin modificación química, de 9-63 %, resultados mayores al presente estudio (8-40 %) logrando así pellets con mejores condiciones hidrofóbicas.

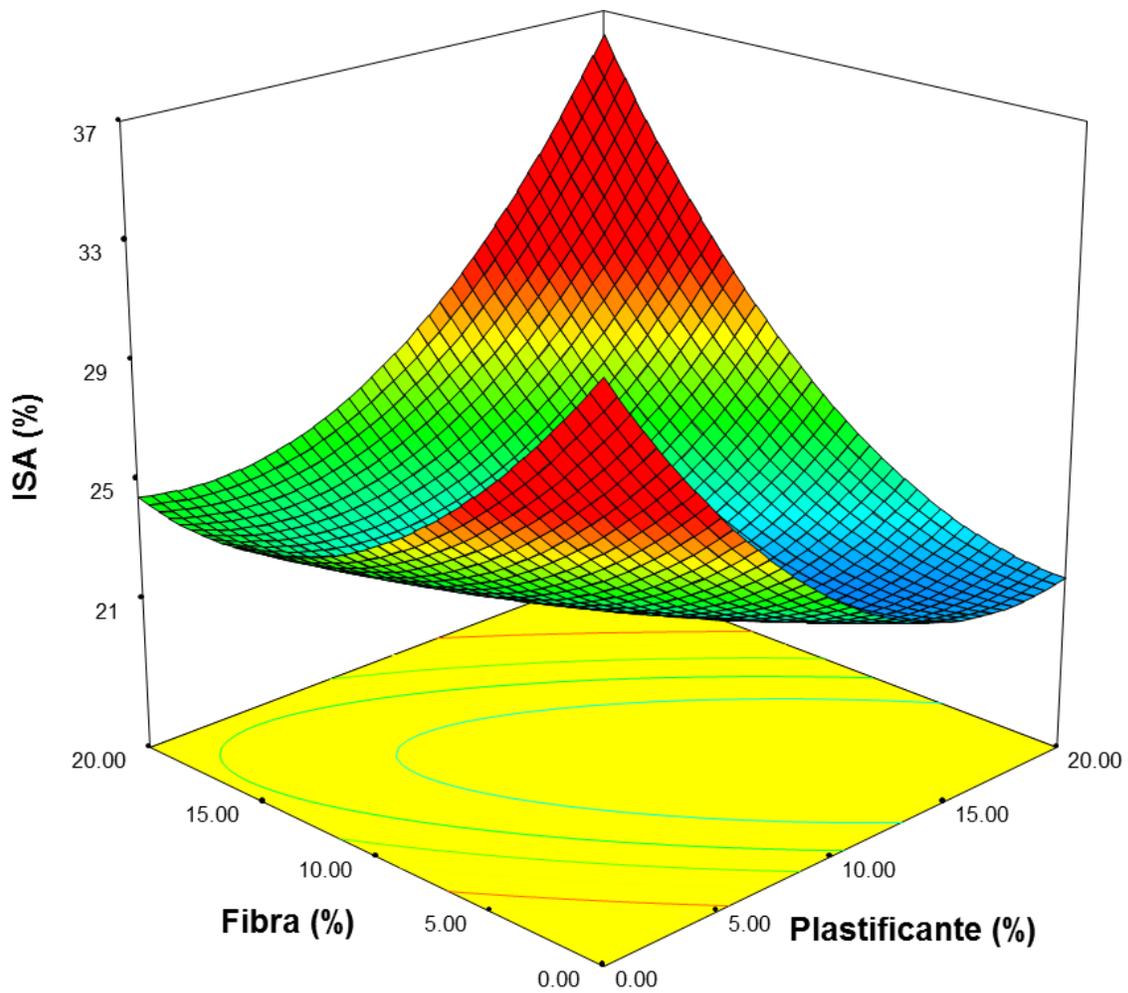


Figura 16. Efecto de la concentración de fibra y glicerol sobre el índice de solubilidad en agua en la combinación de almidón de maíz y fibra de caña modificada químicamente.

b Optimización del proceso de combinación almidón/fibra/plastificante

Se llevó a cabo una optimización para determinar las mejores condiciones del proceso con el objetivo de obtener pellets con una combinación almidón/fibra/plastificante con buenas propiedades. Para este procedimiento se utilizó el método gráfico y se establecieron diferentes criterios para cada una de las variables de respuesta; para los Índices de absorción y solubilidad en agua se esperan valores bajos. Se eligieron estas variables para optimizar ya que la calidad que se desea en los pellets de almidón/fibra/plastificante depende en gran medida de bajos índices de absorción y solubilidad en agua.

La **Figura 17** muestra la optimización por método gráfico en ella se puede apreciar la zona de optimización en el proceso en el cual se obtuvieron los menores valores de IAA e ISA.

El IAA mostro una deseabilidad de 1.00, indicando que alcanzo aproximadamente el 100 % de la diferencia del límite superior menos el límite inferior de IAA. El ISA mostro una deseabilidad de 0.85. De acuerdo a la optimización gráfica, las mejores condiciones del proceso fueron: Plastificante 17.07 % y Fibra 2.93 %. Con estas condiciones óptimas se obtuvieron los siguientes valores predichos por cada uno de los modelos matemáticos correspondientes: IAA= 5.97

$\frac{g \text{ H}_2\text{O}}{g \text{ Sólidos}}$, ISA= 21.35 %.

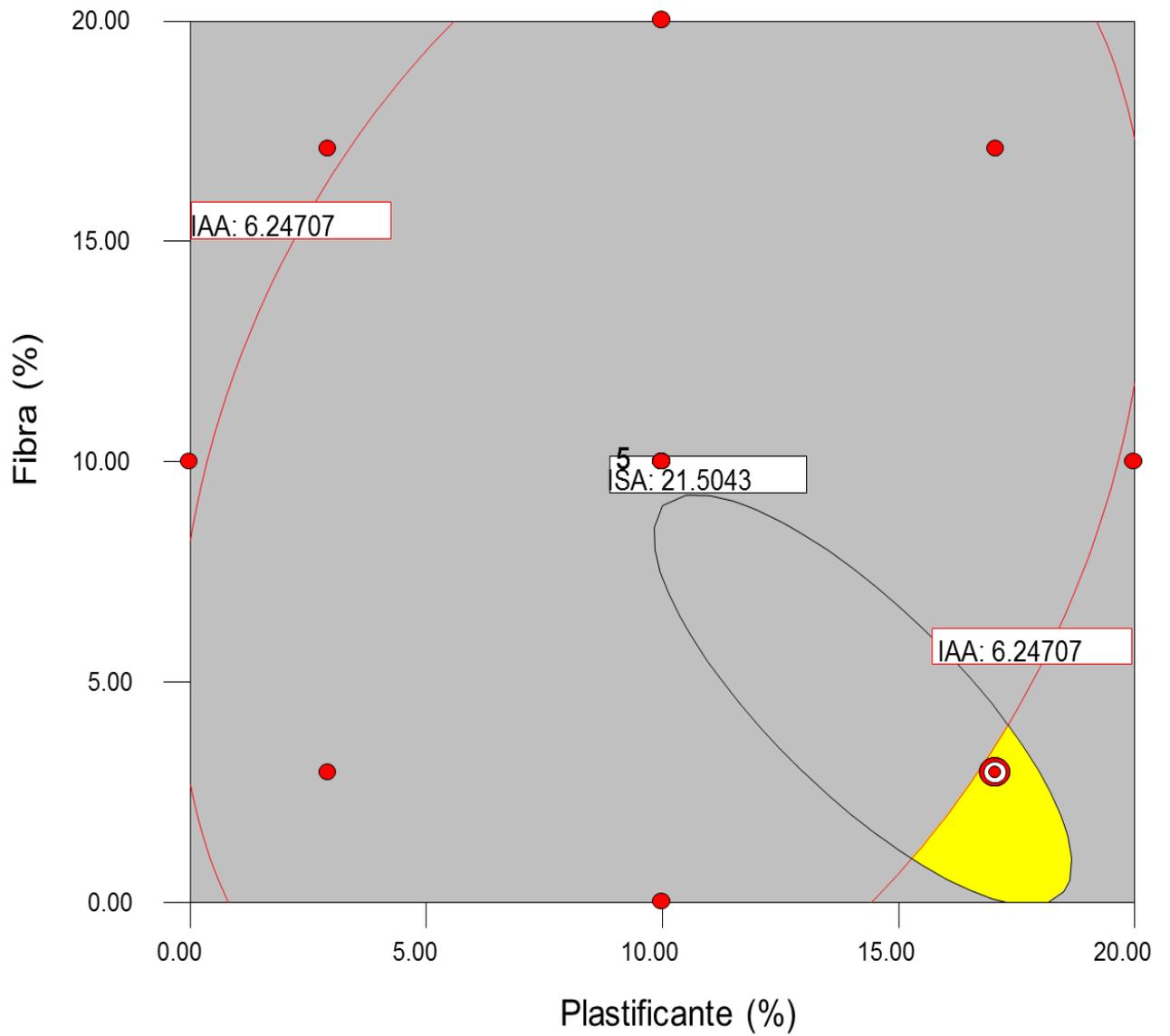


Figura 17. Optimización Grafica de la combinación de almidón de maíz y fibra de caña modificada químicamente.

Para corroborar los modelos empleados se extruyó la formulación almidón/fibra/plastificante utilizando las condiciones óptimas del proceso. A partir de la formulación óptima se elaboraron pellets óptimos y se caracterizaron para comprobar los valores predichos de la caracterización de la combinación almidón/fibra/plastificante se obtuvieron los siguientes valores predichos y sus desviaciones estándar: $IAA= 5.07 \frac{g H_2O}{g Sólidos}$, $ISA= 21.35 \%$. Al comparar los valores experimentales contra los valores predichos por los modelos matemáticos, se observó que no hubo diferencia significativa entre ellos ($p < 0.05$). Por lo tanto, el modelo empleado demostró experimentalmente tener un buen ajuste para encontrar las mejores condiciones de proceso de extrusión para la elaboración pellet con una combinación de almidón/fibra/plastificante.

C ANÁLISIS ESTRUCTURALES

Obtenido el tratamiento óptimo se procedió a evaluar los cambios en las características estructurales de los materiales en las distintas etapas de procesamiento utilizando análisis de Rayos X, Espectroscopia infrarroja y microscopía electrónica de barrido.

a Rayos X

La **Figura 18** muestra los patrones de difracción de rayos X como efecto de la fibra sin procesar, fibra lavada y fibra modificada químicamente, así como también una combinación de almidón acetilado/fibra modificada/glicerol. La fibra presentó un patrón de difracción Amorfo en todos sus tratamientos con dos picos principales a valores 2θ de ≈ 15.4 y $\approx 21.5^\circ$. Estos resultados son similares a los de Aguilar-Palazuelos (2007), quien reportó valores de 2θ de ≈ 15.1 y $\approx 21.2^\circ$ para fibra de caña.

Por su parte, la fibra lavada y modificada químicamente registraron una menor intensidad en sus picos característicos, con valores 2θ de ≈ 15.4 y $\approx 21.4^\circ$.

Por lo tanto, se puede concluir que el proceso de extrusión pudo haber provocado la fragmentación parcial de la fibra de caña por efecto de la temperatura y daño mecánico. De los diferentes difractogramas se determinó la cristalinidad relativa (Cr) de cada uno de los tratamientos en fibra (**Figura 19**) en los cuales se puede observar un valor más alto en la fibra lavada con respecto a la fibra y fibra modificada, esto se puede atribuir que cuando se realizó el lavado removi6 algún compuesto que no era parte de fibra solamente.

Por otro lado en la **Figura 18** muestran los patrones de difracción de rayos X del almid6n de ma6z nativo y de almid6n de ma6z acetilado por el proceso extrusi6n. El almid6n de ma6z present6 un patr6n de difracci6n tipo A característico de cereales con dos picos principales a valores 2θ de ≈ 15.2 y $\approx 18.4^\circ$. Estos resultados son similares a Fitch-Vargas (2014), quien report6 valores de 2θ de ≈ 18.5 y $\approx 23.2^\circ$, y Aguilar-Palazuelos (2007), quien report6 valores de 2θ de ≈ 15.1 y $\approx 19.2^\circ$ para almid6n de ma6z. Por su parte el almid6n acetilado present6 evidencia de formaci6n de un patr6n de difracci6n de rayos tipo Vh t6pica de almidones procesados esto posiblemente debido a la formaci6n de complejos amilosa-lipidos, registrando menor intensidad en sus picos de cristalinidad, con valores 2θ de ≈ 14.1 y $\approx 19.9^\circ$, sin embargo tambi6n se logra observar ciertos rastros de los picos de difracci6n de un patr6n tipo A, lo cual indica que el material a6n no se encuentra degradado pos completo.. Por lo tanto, se puede concluir que el proceso de extrusi6n pudo haber provocado la fragmentaci6n parcial de los gr6nulos de almid6n por efecto de la temperatura y da6o mec6nico, formando nuevas estructuras. Colonna y col (1998)

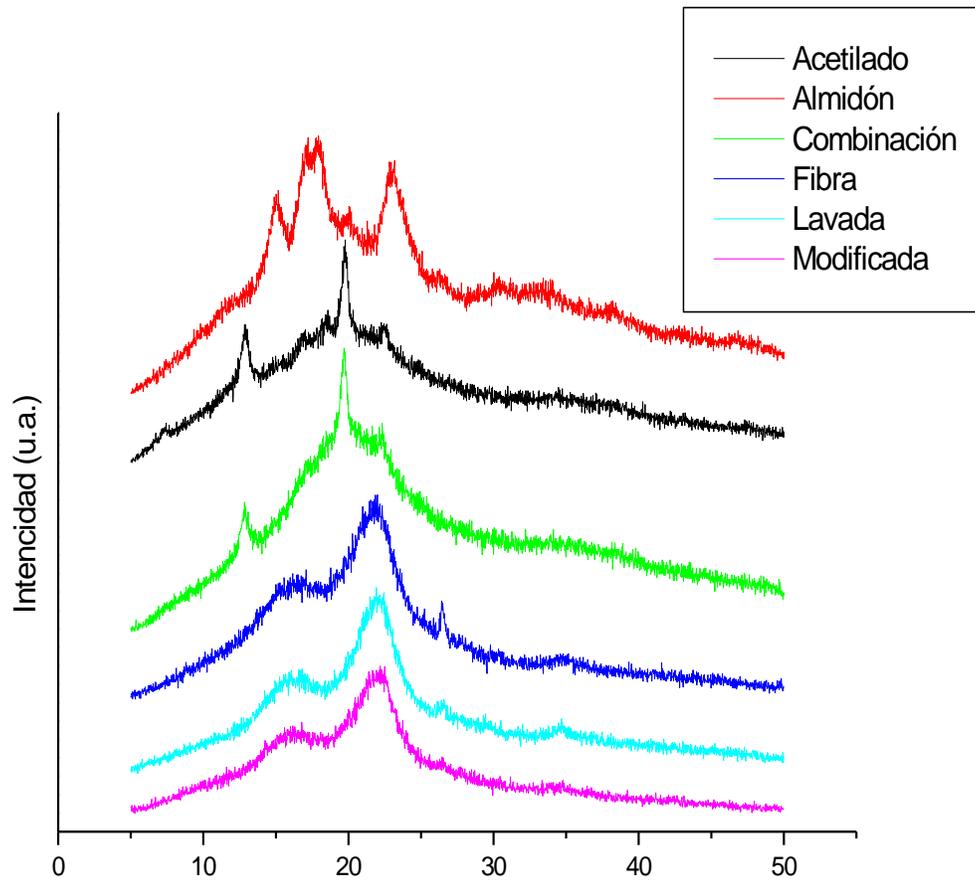


Figura 18 Cambio de los patrones de difracción de rayos X en almidón nativo, almidón acetilado, fibra sin procesar, Fibra lavada, Fibra acetilada y combinación almidón-fibra.

Han reportado que, en condiciones severas de procesamiento, la estructura original del almidón es modificada completamente, conduciendo a la formación de un difractograma de rayos X típico de un estado amorfo o bien ser inducida la formación de nuevas estructuras.

El proceso de extrusión destruye la estructura cristalina de los almidones, ya sea parcial o totalmente, dependiendo de la relación amilosa-amilopectina y de las condiciones de proceso como contenido de humedad, esfuerzo de corte, temperatura entre otros (Singh y col. 1998).

Lo anterior puede corroborarse al observar los valores de cristalinidad de relativa de los materiales estudiados. La **Figura 19** muestra que la cristalinidad del almidón de maíz nativo (14.1 %) fue mayor al almidón acetilado (4.17 %).

Por otro lado los pellets de almidón y fibra presentaron un patrón de difracción V_h con dos picos principales a valores 2θ de ≈ 12.5 y $\approx 19.8^\circ$. Se puede observar que el procesamiento fue disminuyendo los valores de cristalinidad. Esto concuerda con lo dicho anteriormente, encontrando que posiblemente el proceso de extrusión destruyó la estructura cristalina de la matriz de almidón y fibra. Sin embargo, se puede apreciar un patrón de difracción muy similar al almidón modificado, esto debido a que el material estudiado era en gran porcentaje almidón y muy poca fibra, por lo cual se refleja en una cristalinidad muy similar al almidón modificado, lo que significa que el proceso de gelatinización y la adición de plastificante no alteran el patrón de rayos X, ya que el almidón tiene mayor proporción en esta formulación. De igual forma, la adición de plastificantes puede bloquear el reordenamiento de las moléculas de almidón previniendo el crecimiento de cristales (Rodriguez-Castellanos. 2014).

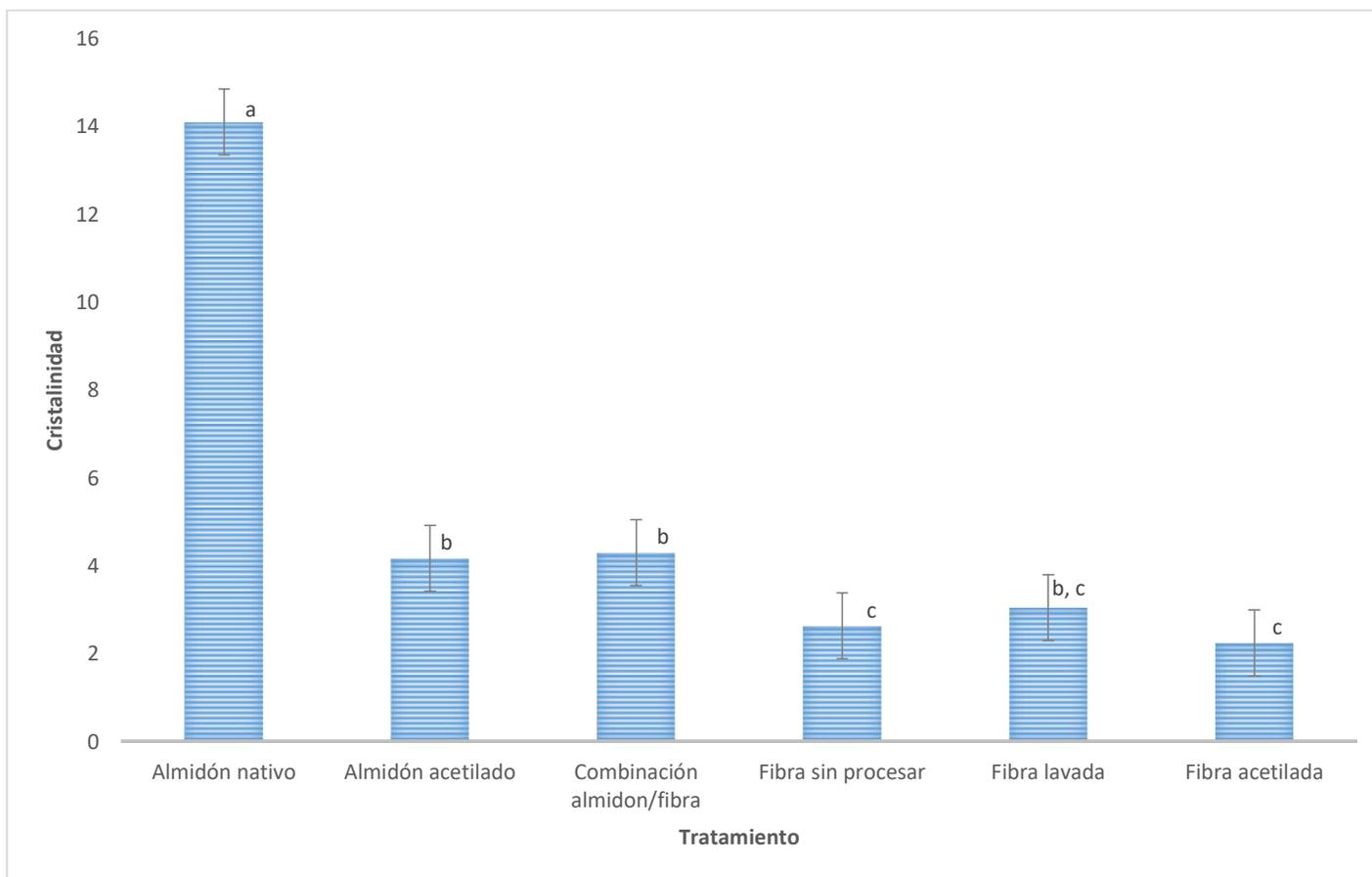


Figura 19. Cristalinidad relativa de las muestras de almidón de maíz (A), muestras de fibra de caña y combinación de ellas (B) *Letras diferentes indican diferencias entre los tratamientos.

b Espectroscopia de infrarrojo

La **Figura 20** muestra los distintos espectros infrarrojos de las materias primas y de los diferentes tratamientos, fibra lavada, modificada químicamente, almidón acetilado y una combinación almidón acetilado/fibra modificada/ glicerol. Tanto la fibra y almidón mostraron picos característicos de la mayoría de los polisacáridos con picos de absorción comprendidos entre 800 a 1200 cm^{-1} , correspondiendo a los modos de vibración de los enlaces C-C, C-O una mezcla con los modos de vibración de enlace C-H, únicamente con una diferencia evidente debido a la presencia de un doblete en el rango entre 1600 a 1800 cm^{-1} que corresponden a enlaces C=C similar a lo reportado por Mousia y col (2001). Toda el área comprendida entre 1900 a 3000 cm^{-1} corresponde a distintos tipos de vibraciones de enlaces C-H, de acuerdo a Aguilar-Palazuelos (2007).

Estos resultados fueron fuertemente influenciados por la glucosa, que es el monómero principal que constituye tanto la fibra como el almidón. Por otro lado, se encontró una reducción de intensidad de los picos en los materiales procesados, esta reducción puede ser atribuida al posible rompimiento de los enlaces por efecto del procesamiento. A su vez se pudo observar un cambio en los picos ente 1600 y 1750 cm^{-1} en los materiales modificados químicamente, esto puede deberse a la incorporación de los grupos acetilos que usualmente se encuentran en estas intensidades, como lo reporta Teli y Valia (2013) en fibras modificadas por acetilación, así como El-Halal y col (2015) en almidones de cebada.

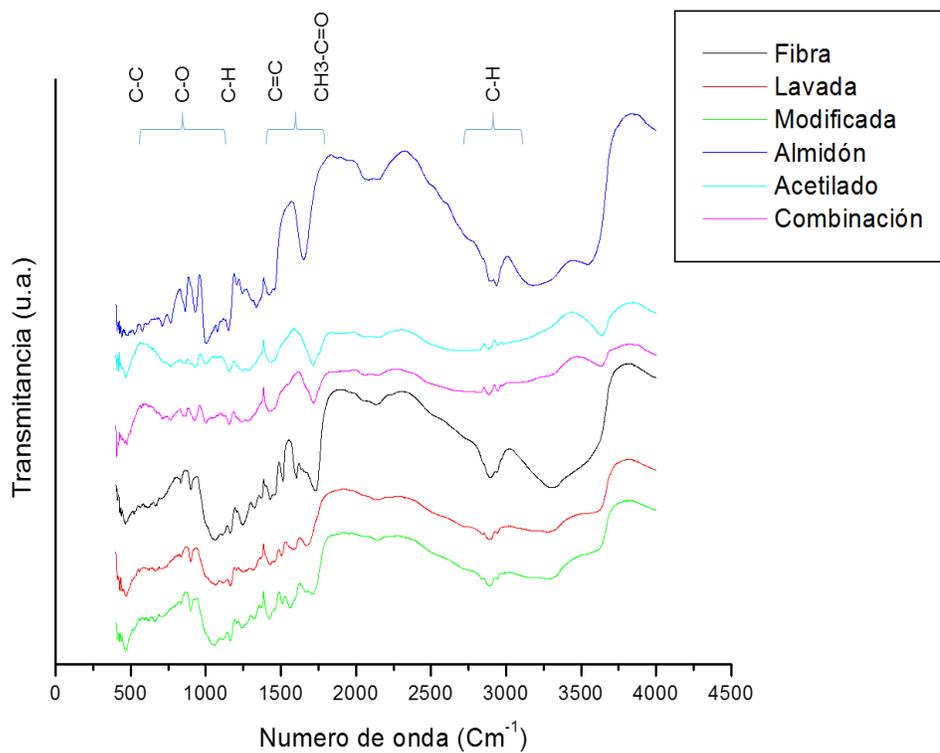


Figura 20. Cambio en los espectros de infrarrojo en almidón de maíz nativo, almidón acetilado, fibra sin procesar, fibra lavada y combinación almidón-fibra.

No fue evidente ningún cambio en el espectro infrarrojo en la combinación almidón acetilado/fibra modificada/ glicerol esto debido a que este material en gran parte es almidón y no es muy notorio la fibra debido a su bajo porcentaje, por lo cual se observa un espectro muy similar al almidón acetilado. Sin embargo, es necesario realizar análisis más conclusivos a este proceso mediante técnicas de análisis más sensibles o complementarios como espectroscopia de absorción atómica, por mencionar algún ejemplo.

c Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Aparentemente, los principales cambios ocurridos en el material procesado fueron fragmentación, gelatinización y plastificación de los gránulos de almidón. La **Figura 21A, 21B y 21C** muestran las materias utilizadas en el presente estudio, almidón de maíz nativo, almidón acetilado y pellets almidon/fibra respectivamente: Se puede observar que los gránulos de almidón de maíz presentaron un diámetro entre 5 y 25 μm , tamaños similares a los reportados por Aguilar-Palazuelos (2007) y Fitch-Vargas (2014). Se observa que el almidón acetilado presentó un diámetro entre los 25 μm y 50 μm aumentando este respecto al almidón de maíz nativo, esto se puede deber al efecto de la extrusión, ya que ésta produjo una destrucción a la estructura granular, lo que permitió su

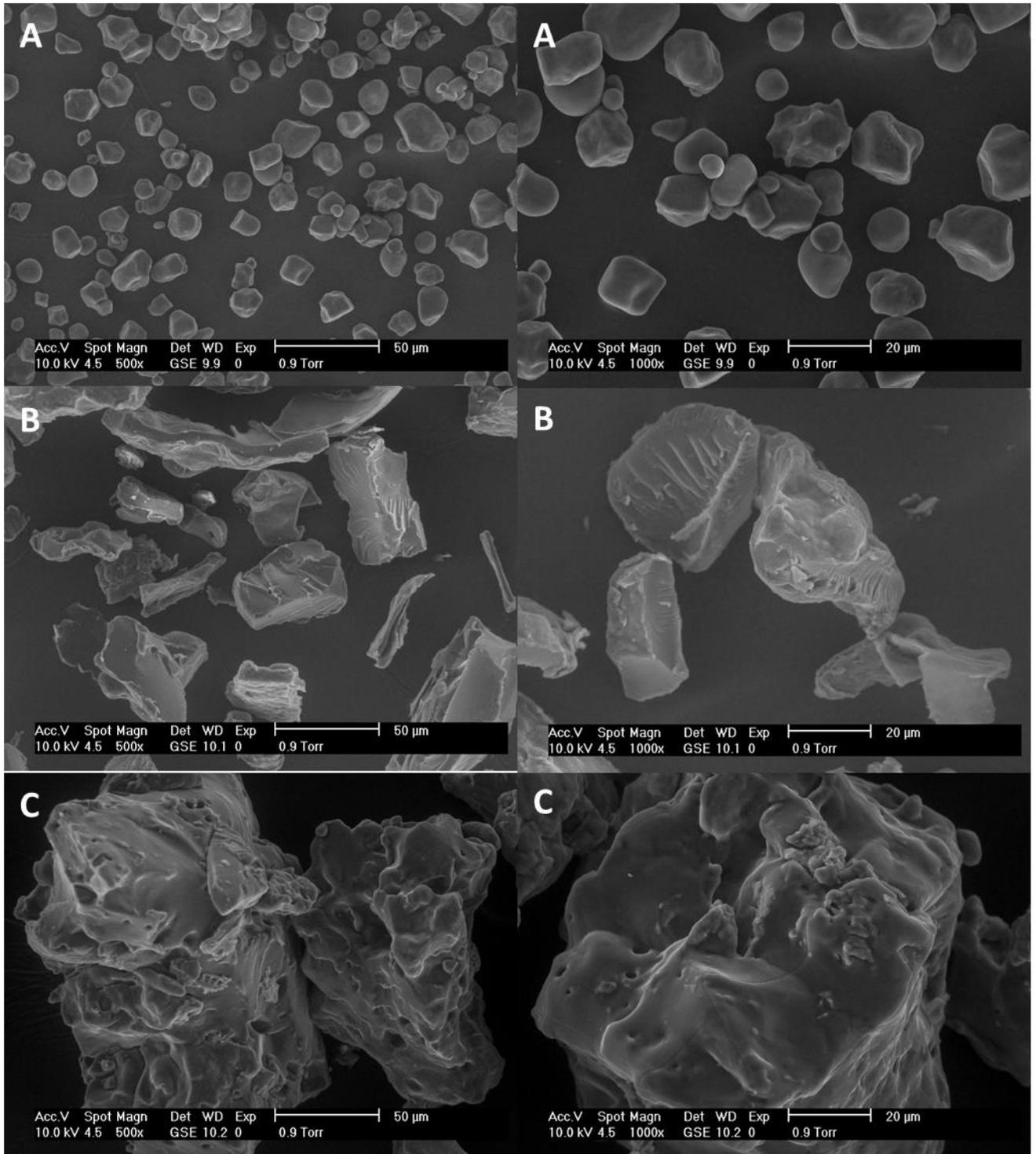


Figura 21 microfotografía electrónica de barrido de almidon de maiz nativo (A), Almidon acetilado (B) y combinacion almidon acetilado, fibra y plastificante (C).

fragmentación y pre-gelatinización. En la **Figura 21C** se muestra que durante la preparación de los pellets se produjo una destrucción de la estructura granular y plastificación parcial del material, con gránulos casi completamente fundidos y mezclado con los ingredientes para formar una matriz que embebió a las fibras. Se puede observar que después del proceso de extrusión se consiguió el propósito de compactar el material y producir una matriz homogénea entre almidón y fibra con una plastificación parcial de la mezcla con características específicas para su adecuado procesamiento de moldeo por inyección, que constituye una de las etapas más críticas en la obtención de materiales biodegradables utilizando esta tecnología.

En las **Figura 22A, 22B y 22C** se muestra la fibra de caña y sus respectivos cambios debido a los procesos de lavado y modificación química. Se observa que el tamaño de la fibra utilizada fue muy heterogéneo, con filamentos largos que fueron desde 50 a 1000 μm y diámetros que variaron entre 5 y 200 μm ; esto posiblemente debido al efecto de la molienda, a pesar de que la fibra fue molida y seleccionado a partir de las malla de 525 y 420 μm . Por otro lado, se puede observar en la **Figura 22B** los cambios que generó el proceso de lavado en la fibra, se observan cambios en el diámetro de esta, así como un material más limpio, esto se debe a que los lavados lograron reducir la lignina presente en ella, resultados similares presentó Rodríguez-Castellanos (2015). En la **Figura 22C** se observa después del proceso de lavado la modificación química por extrusión, esta nos permite observar el daño mecánico que produjo el proceso de extrusión, así como la adición de anhídrido acético para su modificación.

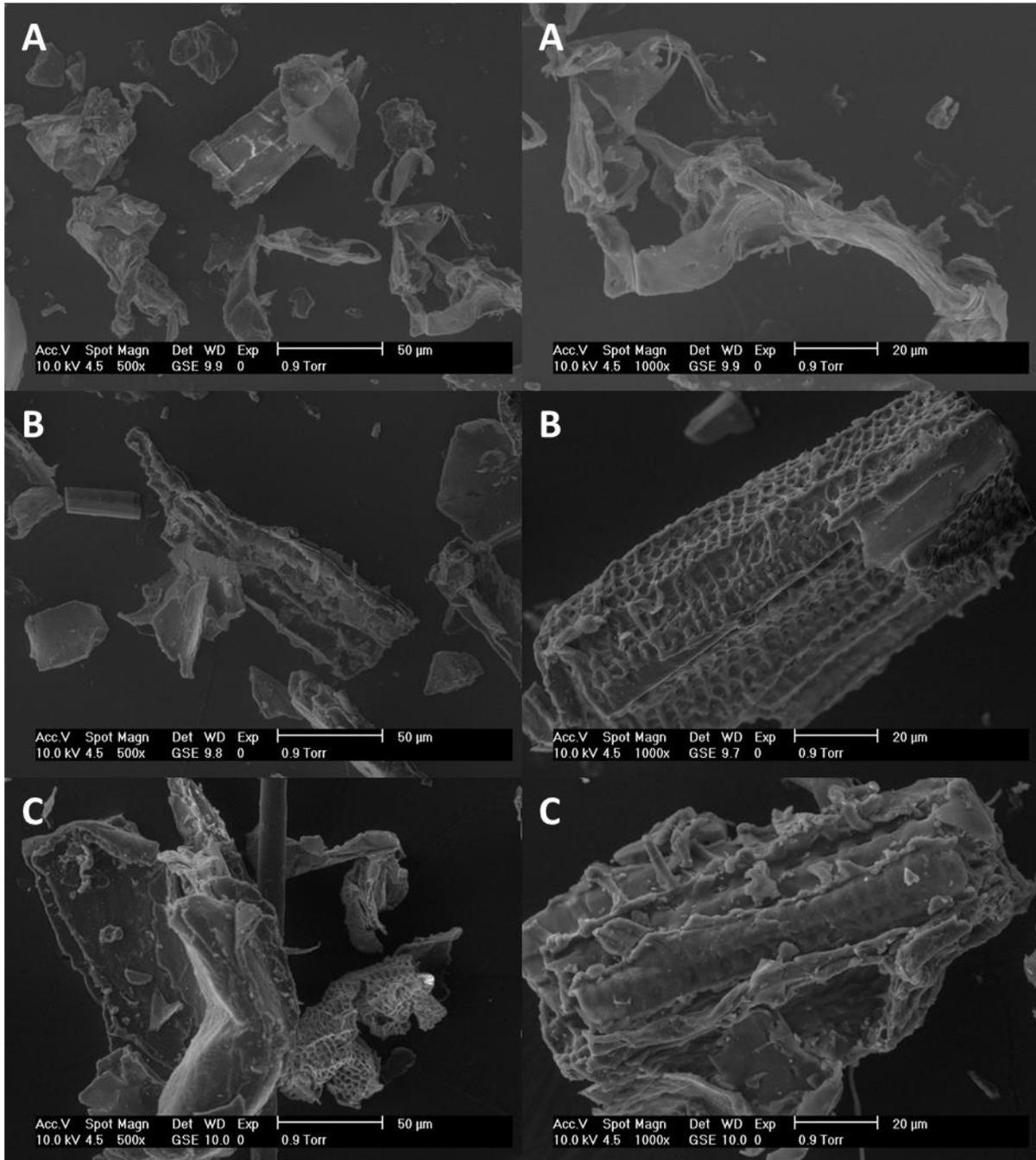


Figura 22. Microfotografía electrónica de barrido de bagazo de fibra (A), fibra lavada (B) y fibra modificada químicamente (C)

IX CONCLUSIONES

1. La concentración de reactivo, así como la temperatura utilizadas para la modificación química de los 2 materiales, presentaron diferencia significativa sobre el grado de sustitución, índice de solubilidad e índice de absorción en agua ($p < 0.05$). La velocidad de tornillo no presentó diferencia significativa ($p > 0.05$).
2. Las condiciones óptimas, encontradas en los valores más bajos en índice de absorción y solubilidad en agua, para la modificación química por acetilación de almidón de maíz nativo y fibra de caña fueron, $TE = 83\text{ }^{\circ}\text{C}$, $VT = 100\text{ rpm}$ y $CR = 7.71\%$ para el almidón; mientras que para la fibra, $TE = 88\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $CR = 5.45\%$.
3. Las condiciones óptimas para la formación de pellets elaborados a partir de almidón de maíz y fibra de bagazo de caña modificados químicamente fueron, Plastificante= 17.07% y Fibra= 2.93% . Encontrándose a estas concentraciones una menor afinidad al agua en el material.
4. Se logró observar que la incorporación de los grupos acetilos ayudan a disminuir El índice de solubilidad en agua en almidón y el Índice de absorción en agua en fibra
5. Mediante los estudios de espectroscopia de infrarrojo se logró observar la formación picos de vibración atribuibles a la incorporación de grupos acetilo tanto almidón como en fibra, lo cual es evidencia de que se logró una modificación química de los materiales utilizando el método de extrusión reactiva.
6. El estudio de microscopia electrónica de barrido mostró que el proceso de extrusión y la combinación de los materiales con plastificante ayuda a obtener materiales más compactos.

7. Se encontró que el proceso de extrusión se puede utilizar para la modificación química de almidón de maíz y fibra, para así ayudar a mejorar las propiedades hidrofóbicas de estos materiales.

X BIBLIOGRAFIA

- AACC 2010.** Approved Methods of Analysis of the American Association of Cereal Chemists. St. Paul, Minnesota.
- Abo-El-Fetoh S, Al-Sayed H y Nabih N. 2010.** Physicochemical properties of starch extracted from different sources and their application in pudding and white sauce. World journal of dairy and food science 5 173-182.
- Aguilar-Palazuelos E. 2007.** Obtencion y caracterización de materiales biodegradables utilizando las tecnologías de extrusión termoplástica y moldeo por inyección. Tesis Doctoral. Centro de Investigación de estudios Avanzados del instituto politécnico nacional.
- Ahmed Z, Tetlow IJ, Ahmed R, Morell MK y Emes MJ. 2015.** Protein–protein interactions among enzymes of starch biosynthesis in high-amylose barley genotypes reveal differential roles of heteromeric enzyme complexes in the synthesis of A and B granules. Plant Science 233 95-106.
- Al-Hassan A y Norziah M. 2012.** Starch–gelatin edible films: water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. Food Hydrocolloids 26 (1):108-117.
- Amass W, Amass A y Tighe B. 1998.** A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. Polymer International 47 (2):89-144.
- Armelín E. 2002.** Síntesis y caracterización de nuevas poliesteramidas: estudio de sus propiedades.
- Arrakhiz F, El Achaby M, Kakou A, Vaudreuil S, Benmoussa K, Bouhfid R, Fassi-Fehri O y Qaiss A. 2012.** Mechanical properties of high density

polyethylene reinforced with chemically modified coir fibers: impact of chemical treatments. *Materials & Design* 37 379-383.

Asgher M, Bhatti HN, Ashraf M y Legge RL. 2008. Recent developments in biodegradation of industrial pollutants by white rot fungi and their enzyme system. *Biodegradation* 19 (6):771-783.

Badui, S. (1999). Química de los alimentos. Editorial Alhambra Mexicana. México D. F., México.

Bastioli C. 1998. Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials. *Polymer Degradation and Stability* 59 (1):263-272.

Betancur AD, Chel GL y Cañizares HE. 1997. Acetylation and characterization of *Canavalia ensiformis* starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45 (2):378-382.

Bhandari PN, Singhal R y Kale D. 2002. Effect of succinylation on the rheological profile of starch pastes. *Carbohydrate Polymers* 47 (4):365-371.

Biliaderis CG. 1991. The structure and interactions of starch with food constituents. *Canadian journal of physiology and pharmacology* 69 (1):60-78.

Camire ME, Camire A y Krumhar K. 1990. Chemical and nutritional changes in foods during extrusion. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition* 29 (1):35-57.

Canché-Escamilla G, los Santos-Hernández D, Andrade-Canto S y Gómez-Cruz R. 2005. Obtención de celulosa a partir de los desechos agrícolas del banano. *Información tecnológica* 16 (1):83-88.

- Cárabez - Trejo A, Paredes - López O y Reyes - Moreno C. 1989.** Microstructure of cotyledon cells from hard - to - cook common beans. *Starch - Stärke* 41 (9):335-339.
- Ciannamea EM, Stefani PM y Ruseckaite RA. 2010.** Medium-density particleboards from modified rice husks and soybean protein concentrate-based adhesives. *Bioresource Technology* 101 (2):818-825.
- Colussi R, El Halal SLM, Pinto VZ, Bartz J, Gutkoski LC, da Rosa Zavareze E y Dias ARG. 2015.** Acetylation of rice starch in an aqueous medium for use in food. *LWT-Food Science and Technology* 62 (2):1076-1082.
- Conadesuca 2014.** Comité Nacional para el desarrollo sustentable de la caña de azúcar. Disponible de: <http://www.campomexicano.gob.mx/azcf> Consultado el 5 de marzo del 2017
- de Graaf RA, Broekroelofs A y Janssen L. 1998.** The acetylation of starch by reactive extrusion. *STARCH-STUTT GART*- 50 198-205.
- Demirgöz D, Elvira C, Mano JF, Cunha AM, Piskin E y Reis RL. 2000.** Chemical modification of starch based biodegradable polymeric blends: effects on water uptake, degradation behaviour and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability* 70 (2):161-170.
- Deschamps FC, Ramos LP y Fontana JD. 1996.** Pretreatment of sugar cane bagasse for enhanced ruminal digestion. *Applied biochemistry and biotechnology* 57 (1):171-182.
- Diop CIK, Li HL, Xie BJ y Shi J. 2011.** Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates. *Food Chemistry* 126 (4):1662-1669.

- Fakhouri FM, Costa D, Yamashita F, Martelli SM, Jesus RC, Alganer K, Collares-Queiroz FP y Innocentini-Mei LH. 2013.** Comparative study of processing methods for starch/gelatin films. *Carbohydrate polymers* 95 (2):681-689.
- FAO 2015.** Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. FAO-Anuario, Base de datos estadísticos (FAOSTAT). Índices de producción agrícola. Disponible de: www.fao.org. Consultado el 17 de Marzo del 2017.
- Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P y Sain M. 2012.** Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in polymer science* 37 (11):1552-1596.
- Feas Rodríguez N. 2014.** reparación de neurectomías experimentales mediante injerto de nervio autólogo en ratas.
- Fitch-Vargas PR. 2014.** Elaboración de películas comestibles a partir de almidón termoplástico obtenido por extrusión: Caracterización y aplicación en un fruto modelo [TESIS DE MAESTRIA]. Universidad Autonoma de Sinaloa.
- García-Tejeda YV, Salinas-Moreno Y y Martínez-Bustos F. 2015.** Acetylation of normal and waxy maize starches as encapsulating agents for maize anthocyanins microencapsulation. *Food and Bioproducts Processing* 94 717-726.
- García-Tejeda YV, Zamudio-Flores PB, Pérez LAB, Bastida CAR y Solorza-Feria J. 2011.** Oxidación del almidón nativo de plátano para su uso potencial en la fabricación de materiales de empaque biodegradables: caracterización física, química, térmica y morfológica. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 12 (3):125-135.

- Gomez M, McDonough C, Rooney L y Waniska R. 1989.** Changes in corn and sorghum during nixtamalization and tortilla baking. *Journal of food Science* 54 (2):330-336.
- Grafelman DD y Meagher MM. 1995.** Liquefaction of starch by a single-screw extruder and post-extrusion static-mixer reactor. *Journal of food engineering* 24 (4):529-542.
- Guerra-DellaValle D, Bello-Perez LA, Gonzalez-Soto RA, Solorza-Feria J y Arámbula-Villa G. 2008.** Efecto del tiempo de reacción en la acetilación del almidón de plátano. *Revista mexicana de ingeniería química* 7 (3):283-291.
- Gupta A, Kumar V y Sharma M. 2010.** Formulation and Characterization of Biodegradable Packaging Film Derived from Potato Starch & LDPE Grafted with Maleic Anhydride—LDPE Composition. *Journal of Polymers and the Environment* 18 (4):484-491.
- Hoareau W, Trindade WG, Siegmund B, Castellan A y Frollini E. 2004.** Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. *Polymer Degradation and Stability* 86 (3):567-576.
- Hoi LWS y Martincigh BS. 2013.** Sugar cane plant fibres: Separation and characterisation. *Industrial Crops and Products* 47 1-12.
- Ilo S, Tomschik U, Berghofer E y Mundigler N. 1996.** The effect of extrusion operating conditions on the apparent viscosity and the properties of extrudates in twin-screw extrusion cooking of maize grits. *LWT-Food Science and Technology* 29 (7):593-598.

- Irvine J. 1999.** Saccharum species as horticultural classes. Theoretical and Applied Genetics 98 (2):186-194.
- ISO 527-1. 2012.** Plásticos determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales.
- ISO 527-2. 2012.** Plásticos determinación de propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo de Extrusión.
- Kalia S, Kaith B y Kaur I. 2009.** Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—A review. Polymer Engineering & Science 49 (7):1253-1272.
- Ke T y Sun X. 2000.** Physical Properties of Poly (Lactic Acid) and Starch Composites with Various Blending Ratios 1. Cereal chemistry 77 (6):761-768.
- Lai L y Kokini J. 1991.** Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion.(A review). Biotechnology progress 7 (3):251-266.
- Landerito NA y Wang Y-J. 2005.** Preparation and properties of starch phosphates using waxy, common, and high-amylose corn starches. II. Reactive extrusion method. Cereal chemistry 82 (3):271-276.
- Larotonda FD, Matsui KN, Soldi V y Laurindo JB. 2004.** Biodegradable films made from raw and acetylated cassava starch. Brazilian Archives of Biology and Technology 47 (3):477-484.
- Liu Z. 2005.** Edible films and coatings from starches. Innovations in food packaging 318-337.
- Lu D, Xiao C y Xu S. 2009.** Starch-based completely biodegradable polymer materials. Express polymer letters 3 (6):366-375.
- Luz S, Del Tio J, Rocha G, Gonçalves A y Del'Arco A. 2008.** Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect

of acetylation on mechanical and thermal properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39 (9):1362-1369.

Ly B, Belgacem M, Bras J y Salon MB. 2010. Grafting of cellulose by fluorine-bearing silane coupling agents. *Materials Science and Engineering: C* 30 (3):343-347.

Majeed K, Jawaid M, Hassan A, Bakar AA, Khalil HA, Salema AA y Inuwa I. 2013. Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. *Materials & Design* 46 391-410.

Martínez-Bustos F, Viveros-Contreras R, Galicia-García T, Nabeshima EH y Verdalet-Guzmán I. 2011. Some functional characteristics of extruded blends of fiber from sugarcane bagasse, whey protein concentrate, and corn starch. *Food Science and Technology (Campinas)* 31 (4):870-878.

Medina JA y Salas JC. 2008. Caracterización morfológica del granulo de almidón nativo: Apariencia, forma, tamaño y su distribución. *Revista de ingeniería* (27):56-62.

Mehyar G y Han J. 2004. Physical and Mechanical Properties of High - amylose Rice and Pea Starch Films as Affected by Relative Humidity and Plasticizer. *Journal of Food Science* 69 (9):

Mohanty A, Misra M y Hinrichsen G. 2000. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecular materials and Engineering* 276 (1):1-24.

Murúa-Pagola B, Beristain-Guevara C y Martínez-Bustos F. 2009. Preparation of starch derivatives using reactive extrusion and evaluation of modified starches

as shell materials for encapsulation of flavoring agents by spray drying. Journal of Food Engineering 91 (3):380-386.

Nair LS y Laurencin CT. 2007. Biodegradable polymers as biomaterials. Progress in polymer science 32 (8):762-798.

Ordorica-Falomir CA. 1988. Obtención de los aislados proteínicos por micelización y precipitación isoeléctrica a partir de pastas de cártamo. Tesis de Doctorado. Doctorado en ciencias en Biotecnología en plantas. CINVESTA-Irapuato México.

Pedroso AdF, Nussio LG, Paziani SdF, Loures DRS, Igarasi MS, Coelho RM, Packer IH, Horii J y Gomes LH. 2005. Fermentation and epiphytic microflora dynamics in sugar cane silage. Scientia Agricola 62 (5):427-432.

Pernalete Z, Piña F, Suárez M, Ferrer A y Aiello C. 2008. Fraccionamiento del bagazo de caña de azúcar mediante tratamiento amoniaco: efecto de la humedad del bagazo y la carga de amoníaco. Bioagro 20 (1):3-10.

Qi Q, Wu Y, Tian M, Liang G, Zhang L y Ma J. 2006. Modification of starch for high performance elastomer. Polymer 47 (11):3896-3903.

Rivas-González M, Zamudio-Flores P y Bello-Perez LA. 2009. Efecto del grado de acetilación en las características morfológicas y fisicoquímicas del almidón de plátano. Revista mexicana de ingeniería química 8 (3):291-297.

Rodríguez-Castellanos W, Martínez-Bustos F, Jiménez-Arévalo O, González-Núñez R y Galicia-García T. 2013. Functional properties of extruded and tubular films of sorghum starch-based glycerol and Yucca Schidigera extract. Industrial Crops and Products 44 405-412.

- Rodríguez M, Osés J, Ziani K y Mate JI. 2006.** Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. Food Research International 39 (8):840-846.
- Rutenberg M y Solarek D. 1984.** Starch derivatives: Production and uses. Starch: Chemistry and technology 2 311-388.
- Sadeghi B. 2000.** A BP-neural network predictor model for plastic injection molding process. Journal of materials processing technology 103 (3):411-416.
- Sandhu KS y Singh N. 2007.** Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. Food Chemistry 101 (4):1499-1507.
- Sarifudin A y Assiry AM. 2014.** Some physicochemical properties of dextrin produced by extrusion process. Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences 13 (2):100-106.
- Shah AA, Hasan F, Hameed A y Ahmed S. 2008.** Biological degradation of plastics: a comprehensive review. Biotechnology advances 26 (3):246-265.
- Shimao M. 2001.** Biodegradation of plastics. Current opinion in Biotechnology 12 (3):242-247.
- Shogren RL y Biswas A. 2006.** Preparation of water-soluble and water-swelling starch acetates using microwave heating. Carbohydrate polymers 64 (1):16-21.
- SIAP-Sagarpa. 2015.** Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y pesquera, con información de la delegación de SAGARPA en los estados. Disponible de: <http://www.siap.gob.mx/>. Consultado el 18 de Marzo del 2016.

- Singh J, Kaur L y McCarthy O. 2007.** Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. *Food hydrocolloids* 21 (1):1-22.
- Singh S, Gamlath S y Wakeling L. 2007.** Nutritional aspects of food extrusion: a review. *International Journal of Food Science & Technology* 42 (8):916-929.
- Soetaredjo FE, Ismadji S, Huynh LH, Kasim NS, Tran - Thi NY, Ayucitra A y Ju YH. 2012.** Facile preparation of sago starch esters using full factorial design of experiment. *Starch - Stärke* 64 (8):590-597.
- Stevens MP (1990).** *Polymer chemistry*, oxford university press New York
- Teli M y Valia SP. 2013.** Acetylation of banana fibre to improve oil absorbency. *Carbohydrate polymers* 92 (1):328-333.
- Tester RF y Debon SJ. 2000.** Annealing of starch—a review. *International journal of biological macromolecules* 27 (1):1-12.
- Tupa Valencia MV. 2015.** Desarrollo de una metodología sostenible de síntesis de almidones acetilados Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
- Unlu E y Faller JF. 1998.** Formation of resistant starch by a twin-screw extruder. *Cereal Chemistry* 75 (3):346-350.
- Urraca JLA (2000).** Inyección de termoplásticos: manual del inyector, *Plastic Comunicación*
- Van Milgen J, Noblet J y Dubois S. 2001.** Energetic efficiency of starch, protein and lipid utilization in growing pigs. *The Journal of nutrition* 131 (4):1309-1318.

- Viswanathan A. 1999.** Effect of degree of substitution of octenyl succinate starch on enzymatic degradation. *Journal of environmental polymer degradation* 7 (4):185-190.
- Waliszewski KN, Aparicio MA, Bello LsA y Monroy JA. 2003.** Changes of banana starch by chemical and physical modification. *Carbohydrate polymers* 52 (3):237-242.
- Wikman J, Blennow A, Buléon A, Putaux JL, Pérez S, Seetharaman K y Bertoft E. 2014.** Influence of amylopectin structure and degree of phosphorylation on the molecular composition of potato starch lintners. *Biopolymers* 101 (3):257-271.
- Wolf B. 2010.** Polysaccharide functionality through extrusion processing. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 15 (1):50-54.
- Xanthos M. 1992.** *Reactive extrusion: principles and practice.* Hanser Publishers(Germany), 1992 304.
- Xie F, Halley PJ y Avérous L. 2012.** Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials. *Progress in Polymer Science* 37 (4):595-623.
- Xie F, Yu L, Liu H y Chen L. 2006.** Starch modification using reactive extrusion. *Starch - Stärke* 58 (3 - 4):131-139.
- Xu F, Sun R-C, Sun X-F, Geng Z, Xiao B y Sun J. 2004.** Analysis and characterization of acetylated sugarcane bagasse hemicelluloses. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 9 (4):229-244.

Xu Y, Miladinov V y Hanna MA. 2004. Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution 1. *Cereal Chemistry* 81 (6):735-740.

Zazuela-Morales JJ. 2003. Extrusión de maíz (*Zea mays* L.) azul: efecto del hidróxido de calcio sobre las propiedades fisicoquímicas y funcionales. Tesis de doctorado. Programa de postgrado en alimentos del centro de la república. Facultad de química. Universidad Autónoma de Querétaro. UAQ Santiago de Qro. Querétaro México

Zhang J-F y Sun X. 2004. Mechanical properties of poly (lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride. *Biomacromolecules* 5 (4):1446-1451.

XI APENDICE

1. Abreviaturas

%	Porcentaje
°C	Grado centígrado
AACC	American Association of Cereal Chemists
AOAC	Association of Official Agricultural Chemists
CO ₂	Dióxido de carbono
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
CP	Concentración de plastificante
CR	Concentración de reactivo
CF	Concentración de fibra
Cm	Centímetros
DTPA	Ácido pentético
FDT	Fibra dietaria total
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
FDA	Administración de alimentos y medicamentos
FND	Fibra neutro detergente
FAD	Fibra ácido detergente
GS	Grado de sustitución
g	Gramos
H ₂ O	Agua
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
hrs	Horas
H	Humedad
IAA	Índice de absorción en agua
ISA	Índice de solubilidad en agua
IR	Espectroscopia Infrarrojo
KOH	Hidróxido de potasio
MgSO ₄	Sulfato de Magnesio
µm	Micrómetros
M	Mol
MEB	Microscopia electrónica de barrido
NaOH	Hidróxido de sodio
Na ₂ HPO ₄	Disodio fosfato anhidro
PLA	Ácido poli láctico
PLC	Policaprolactona
PVA	Poli vinil Alcohol
pH	Potencial Hidrogeno
Rpm	Revoluciones por minuto
TE	Temperatura de extrusión
VT	Velocidad de tornillo