

**“UTILIZACIÓN DE LIGNINA DE OLOTE DE MAÍZ COMO COMPONENTE EN
PELÍCULAS BASE ALMIDÓN”**

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Estudios con reconocimiento de Validez Oficial por Decreto Presidencial
Del 3 Abril de 1981



“UTILIZACIÓN DE LIGNINA DE OLOTE DE MAÍZ COMO
COMPONENTE EN PELÍCULAS BASE ALMIDÓN”

TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta

HUGO HERNÁNDEZ MARTÍNEZ

DIRECTOR: DRA. RUTH PEDROZA ISLAS

LECTORES: DR. JESÚS ALBERTO QUEZADA GALLO

DRA. MARIBEL HERNÁNDEZ GUERRERO

RESUMEN

En este trabajo se han desarrollado materiales filmogénicos a partir de mezclas de lignina extraída de olote de maíz y almidón en presencia de un plastificante. Para ello se realizó un diseño de mezclas en los rangos de concentración para almidón (60 – 95%), glicerol (5 – 30%) y lignina (0 – 20%). Una vez obtenidas las películas se caracterizaron las propiedades mecánicas (tensión, elongación y módulo de Young), propiedades de barrera (permeabilidad al vapor de agua), propiedades colorimétricas y propiedades de su microestructura por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Finalmente se estudiaron las interacciones moleculares por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

Se obtuvieron materiales con coloración que tiende al rojo oscuro debido al contenido de lignina. Los materiales con contenido de lignina presentaron valores de tensión a la ruptura entre 0.61 – 2.96 MPa, representando valores bajos respecto a los materiales que no contienen lignina (4.47 – 6.95 MPa), en cuanto a la elongación se logró mejorar un 12% con respecto al material con alto contenido de glicerol entre los dos materiales sin contenido de lignina, siendo en el mayor de los casos más grandes con respecto al material con bajo contenido de este componente. La permeabilidad al vapor de agua se vió disminuida por la presencia de lignina, sin embargo el contenido de glicerol favoreció el incremento en la permeabilidad independientemente de la concentración de lignina.

La presencia del plastificante en concentraciones bajas y en ausencia de lignina favoreció interacciones intra-moleculares en el almidón generando un material más rígido y frágil. Cuando la concentración fue alta existió una mayor interacción intermolecular entre el almidón y el plastificante. En presencia de lignina y en contenidos bajos de glicerol se favorecieron interacciones intermoleculares entre los componentes y a medida que se incrementó la concentración de este componente se favorecieron las interacciones intra-moleculares.

A partir de estos resultados se puede concluir que estos materiales podrían representar alternativas en aplicaciones como recubrimientos. Sin embargo, es necesario complementar estudios que permitan determinar dichas aplicaciones e incluso mejorar sus propiedades para ser utilizados como empaques independientes.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|-----|
| RESUMEN | II |
| ÍNDICE DE FIGURAS | V |
| ÍNDICE DE TABLAS | VI |
| AGRADECIMIENTOS | VII |
| CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO | 3 |
| 2.1 Lignina..... | 3 |
| 2.1.1 Formación y estructura..... | 3 |
| 2.1.2 Tipos de lignina. | 7 |
| 2.1.3 Aplicaciones | 8 |
| 2.2 Almidón..... | 10 |
| 2.2.1 Películas de almidón. | 13 |
| 2.3 Películas y/o recubrimientos. | 14 |
| 2.3.1 Hidrocoloides: Polisacáridos y proteínas. | 15 |
| 2.3.2 Lípidos y resinas. | 15 |
| 2.3.3 Multicomponentes. | 15 |
| 2.3.4 Aditivos. | 16 |
| 2.4 Caracterización de películas. | 16 |
| 2.4.1 Propiedades mecánicas. | 16 |
| 2.4.2 Propiedades de barrera: Permeabilidad al vapor de agua. | 17 |
| 2.4.3 Técnicas de caracterización. | 21 |
| 2.4.3.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). | 21 |
| 2.4.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM). | 22 |
| 2.4.3.3 Ángulo de contacto..... | 23 |
| 2.4.4. Color. | 24 |
| CAPÍTULO 3 OBJETIVOS | 25 |
| 3.1 Objetivo general..... | 25 |
| 3.2 Objetivos específicos | 25 |
| CAPÍTULO 4 METODOLOGÍA..... | 26 |
| 4.1 Materiales..... | 26 |
| 4.2 Diseño experimental. | 26 |
| 4.3 Métodos..... | 26 |
| 4.3.1 Formación de películas. | 26 |
| 4.3.2 Acondicionamiento. | 28 |
| 4.3.3 Determinación del espesor. | 28 |
| 4.3.4 Contenido de humedad. | 28 |
| 4.3.5 Caracterización colorimétrica. | 28 |
| 4.3.6 Caracterización de propiedades mecánicas. | 29 |
| 4.3.7 Caracterización de permeabilidad al vapor de agua. | 29 |
| 4.3.8 Caracterización de micro-estructura | 30 |

| | |
|---|----|
| 4.3.8.1 Caracterización por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). | 30 |
| 4.3.8.2 Observación por microscopia electrónica de barrido (SEM). | 31 |
| 4.3.8.3 Determinación de ángulo de contacto estático. | 31 |
| 4.3.9 Análisis estadístico..... | 31 |
| CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 32 |
| 5.1 Determinación del contenido de humedad. | 33 |
| 5.2 Determinación colorimétrica. | 33 |
| 5.2.1 Efecto de los componentes en el índice de color de las películas. | 35 |
| 5.3 Caracterización propiedades mecánicas..... | 36 |
| 5.3.1 Efecto de los componentes en la tensión de los materiales. | 40 |
| 5.3.2 Efecto de los componentes en la elongación de los materiales. | 41 |
| 5.3.3 Efecto de los componentes en el módulo de Young de los materiales. | 42 |
| 5.3.4 Comparación de las propiedades mecánicas con otros estudios..... | 43 |
| 5.4 Caracterización de permeabilidad al vapor de agua..... | 45 |
| 5.4.1 Efecto de los componentes en la permeabilidad al vapor de agua. | 47 |
| 5.4.2 Comparación de resultados de permeabilidad con otros estudios. | 48 |
| 5.5 Caracterización de micro-estructura. | 50 |
| 5.5.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)..... | 50 |
| 5.5.1.1 Análisis FTIR de los componentes de la mezcla..... | 50 |
| 5.5.1.2 Análisis FTIR de las películas..... | 54 |
| 5.5.2 Observación por SEM. | 59 |
| 5.5.3 Determinación de ángulo de contacto. | 61 |
| CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES..... | 64 |
| CAPÍTULO 7 PERSPECTIVAS..... | 66 |
| CAPÍTULO 8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 69 |
| CAPÍTULO 9 ANEXOS | 77 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 Bloques de construcción de la lignina..... | 4 |
| Figura 2.2 Grupos funcionales de la lignina..... | 5 |
| Figura 2.3 Modelo estructural de lignina de maderas blandas [Alder, 1977]..... | 6 |
| Figura 2.4 Estructura química de la amilosa..... | 12 |
| Figura 2.5 Estructura química de la amilopectina..... | 12 |
| Figura 2.6 Métodos para la medida de permeabilidad al vapor de agua. a) Método de desecante; b) Método de agua..... | 19 |
| Figura 2.7 Asignación de las bandas observadas de un espectro IR a las vibraciones moleculares..... | 22 |
| Figura 2.8 Equilibrio de una gota de un líquido en una superficie sólida (Erbil, 2006). | 24 |
| Figura 4.1 Lignina | 26 |
| Figura 4.2 Diseño de vértices extremos | 27 |
| Figura 5.1 Materiales desarrollados a partir de las mezclas de almidón, glicerol y lignina. | 32 |
| Figura 5.2 Comparación de medias para el contenido de humedad a partir de la prueba de Tukey ($p < 0.05$)..... | 33 |
| Figura 5.3 Comparación de medias para el índice de color a partir de la prueba de Tukey ($p < 0.05$)..... | 34 |
| Figura 5.4 Índice de color como función de la composición de la mezcla | 36 |
| Figura 5.5 Película durante un ensayo en el texturómetro..... | 36 |
| Figura 5.6 Comparación de medias de las propiedades mecánicas para las diferentes formulaciones ($p < 0.05$)..... | 37 |
| Figura 5.7 Tensión como función de la composición de la mezcla. | 40 |
| Figura 5.8 Elongación como función de la composición de la mezcla..... | 42 |
| Figura 5.9 Módulo de Young como función de la composición de la mezcla. | 43 |
| Figura 5.10 Diagrama para la determinación de permeabilidad al vapor de agua. | 45 |
| Figura 5.11 Comparación de medias de permeabilidad al vapor de agua ($p < 0.05$). | 46 |
| Figura 5.12 Permeabilidad al vapor de agua como función de la composición de la mezcla. | 48 |
| Figura 5.13 Espectro FTIR de la lignina. | 51 |
| Figura 5.14 Espectro FTIR del almidón. | 52 |
| Figura 5.15 Espectro FTIR del glicerol | 54 |
| Figura 5.16 Espectros FTIR de los materiales (L: lignina; A: almidón; G: glicerol). a) 0% lignina, b) 5% lignina, c) 10% lignina, d) 15% lignina, e) 20% lignina. | 58 |
| Figura 5.17 Micrografías de los materiales con 0% lignina (películas 4 y 8), 5% lignina (películas 7 Y 6), 10% (películas 10, 2 y 1), 15% (películas 11 y 3) y 20% lignina (películas 9 Y 5). | 60 |
| Figura 9.1 Películas obtenidas a partir de lignina modificada. | 90 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 2.1 Unidades monoméricas de la lignina. | 4 |
| Tabla 2.2 Trabajos de investigación, sistemas que emplean lignina como relleno en películas de biopolímeros y polímeros sintéticos..... | 9 |
| Tabla 4.1 Diseño de mezclas para tres componentes. | 27 |
| Tabla 5.1 Parámetros CIELab e índice de color para las distintas formulaciones. | 35 |
| Tabla 5.2 Propiedades mecánicas de las diferentes películas ($p < 0.05$) | 38 |
| Tabla 5.3 Propiedades mecánicas de diferentes estudios. | 44 |
| Tabla 5.4 Resultados de permeabilidad al vapor de agua ($p < 0.05$). | 46 |
| Tabla 5.5 Resultados de permeabilidad al vapor de agua de diferentes sistemas de almidón-glicerol. | 49 |
| Tabla 5.6 Asignación de bandas del espectro FTIR de la lignina..... | 50 |
| Tabla 5.7 Asignación de bandas del espectro FTIR del almidón. | 52 |
| Tabla 5.8 Asignación de bandas del espectro FTIR del glicerol | 53 |
| Tabla 5.9 Diferencia de ángulo de contacto entre superficies..... | 63 |
| Tabla 9.1 Datos de ángulo de contacto para las diferentes películas desarrolladas. | 89 |
| Tabla 9.2 Caracterización de la película desarrollada a partir de lignina modificada. | 90 |

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Iberoamericana

Por el financiamiento otorgado para el desarrollo de la maestría, permitiéndome crecer académica y profesionalmente.

Al CONACYT

Por el soporte económico brindado durante la maestría.

A la Dra Ruth Pedroza Islas y Dr. Alberto Quezada Gallo

Por todo el apoyo brindado y enseñanzas en el desarrollo de la tesis.

A la M.B Lorena Pedraza Segura.

Por sus enseñanzas y su amistad.

A la Dra. Maribel Hernández Guerrero y Dr. Esteban Flores Díaz

Por su apoyo y sugerencias que permitieron enriquecer la presente tesis.

Al M en C. Héctor Toribio Cuaya

Por su amistad y apoyo brindado en el proyecto.

Al Biol. Samuel Bravo Macías

Por todo el apoyo brindado a lo largo de mi estancia en la maestría.

A mi familia porque es mi principal motivación. A mi madre Tomasa Martínez por su cariño y apoyo incondicional. A mis hermanos Héctor y Ana Luisa por su comprensión y apoyo. A Yazmín por todo el apoyo y cariño brindados.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevos materiales ambientalmente amigables, involucra la utilización de biopolímeros o la combinación de ellos, con el fin de reducir el impacto generado por los polímeros tradicionales, aunque si bien es cierto estos materiales no pretenden desplazar a los existentes, si pueden minimizar el uso de los mismos, colocándolos como una alternativa sustentable para diversas aplicaciones.

Existen numerosos biopolímeros que pueden emplearse para tal propósito, uno de los más utilizados para la producción de bioplásticos es el almidón de maíz debido a su capacidad de formar películas y a su combinación precio-funcionalidad. Sin embargo, la necesidad de mejorar sus propiedades ha llevado a realizar modificaciones que repercuten en costos. Por lo tanto, se ha realizado la combinación con otros biopolímeros para proporcionar mejores materiales.

Uno de los polímeros con gran potencial de aplicación en películas de almidón es la lignina, cuyo material no ha sido explorado ampliamente en este campo, debido quizá a la diversidad de recursos de la cual se puede obtener, tendiendo esto como efecto importante la variación de sus características y propiedades.

La lignina es un polímero aromático, altamente ramificado, y en conjunto con la celulosa y la hemicelulosa representan los tres componentes mayoritarios presentes en la pared celular de las plantas. La principal función de la lignina dentro de la matriz lignocelulósica es unir las microfibrillas y fibras de los polisacáridos, impartiendo fuerza y rigidez a la planta. Así mismo tiene otras funciones biológicas, incluyendo la protección de las plantas contra el ataque de microorganismos y asiste en el transporte de agua a través de la pared celular (Fox, 2006).

La lignina se genera como subproducto del procesamiento de material lignocelulósico para la obtención de los polisacáridos para diversos fines, entre los procesos más importantes donde se obtiene este material se encuentran el pulpeo y bioetanol celulósico, considerándose además como residuo ocasionando problemas de contaminación ambiental. Aproximadamente el 1 o 2% de lignina obtenida es utilizada

para generar otros productos (Lora y Glasser, 2002) ya que representa un material con características importantes y con gran potencial para diversas aplicaciones.

Aunque el más grande interés de estudio de la lignina se enfoca en su presencia en los árboles, existen otros residuos vegetales con gran potencial de obtención con propiedades únicas según el tipo de planta y método de extracción. Recientemente se ha incrementado el interés en utilizar biomasa agrícola como recurso para fibras y productos químicos. Entre estos materiales agrícolas de interés se encuentra el olote de maíz, cuya estructura lignocelulósica es importante.

La utilización de lignina para su uso en diversas aplicaciones de mayor valor agregado, es una alternativa al empleo de materiales provenientes del petróleo con características similares, ya que puede emplearse en un amplio rango de productos, entre los que incluyen mezclas con termoplásticos naturales como el almidón (Baumberger *et al*, 1998; Leprife *et al*, 2004; Morais *et al*, 2005) para generar bioplásticos.

En este trabajo se ha utilizado lignina de olote de maíz como componente en películas de almidón y representa una alternativa para generación de nuevos productos (empaques o recubrimientos en alimentos), por lo cual resulta necesario evaluar sus propiedades para determinar su comportamiento antes distintos factores tanto mecánicos como estructurales. Esta caracterización es importante para definir sus aplicaciones.

CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO

2.1 Lignina

La lignina es un polímero natural de alto peso molecular presente en las paredes celulares de las plantas, estructuralmente se define como un polímero aromático, amorfo, altamente complejo. Su red tridimensional compleja sirve como una matriz continua que confiere soporte estructural, impermeabilidad y resistencia contra el ataque de microorganismos y tensión oxidativa de las plantas (Pérez *et al*, 2002; Kubo y Kadla, 2005). El polímero natural más abundante en la naturaleza es la celulosa, que en conjunto con hemicelulosa y lignina, son los principales componentes de las plantas. La lignina está presente en las plantas para las cuales la conducción de agua es importante, su principal función es asistir al movimiento de agua ayudando a canalizarla a las áreas críticas de la planta.

El más grande interés de estudio de esta molécula se enfoca en su presencia en los árboles, cuyo contenido se encuentra entre 19 y 35% (Mancera *et al*, 2011), aunque este porcentaje depende del tipo de árbol. El contenido de lignina es aproximadamente del 28% en maderas blandas y 20% en maderas duras.

2.1.1 Formación y estructura.

La estructura química de la lignina no se conoce por completo, principalmente por las alteraciones que sufre durante las condiciones que se utilizan para su aislamiento, así como al tipo de planta (Lora y Glasser, 2002). Es un polímero construido por la combinación de tres tipos de monómeros básicos: alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcohol *p*-coumarílico (Figura 2.1). Estos bloques de construcción son denominados como unidades fenilpropano (C_9 o C_6C_3), y difieren principalmente en la sustitución de las posiciones de los carbonos 3 y 5 del anillo aromático, también son conocidos como monolignoles (Dimmel, 2010). En la Tabla 2.1, se muestra la unidad que representa cada monómero y el grupo sustituyente.

La descripción de la lignina es complicada debido a que su estructura nativa varía dependiendo de su origen. La especie de planta, tipo de tejido y factores externos, determinan la estructura química en una muestra específica. Se puede clasificar según su origen botánico, en lignina proveniente de gimnospermas (maderas blandas), derivada en

mayor parte de monolignoles de alcohol coniferílico y de angiospermas (maderas duras), derivada de monolignoles tanto coniferílico como sinapílico. Cada tipo contiene una pequeña proporción de unidades *p*-coumarílico, aunque las ligninas no provenientes de madera (residuos agrícolas, pastos, etc.) generalmente contienen cantidades más altas de unidades *p*-coumaril (Fox, 2006).

Tabla 2.1 Unidades monoméricas de la lignina.

| Monómero | Unidad | Grupo sustituyente |
|-------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| Alcohol coniferílico | <i>Guaiacilo</i> | $-OCH_3$ |
| Alcohol sinapílico | <i>Siringilo</i> | Dos grupos $-OCH_3$ |
| Alcohol <i>p</i> -coumarílico | <i>p</i> -hidrofenilo | No presenta grupo $-OCH_3$ |

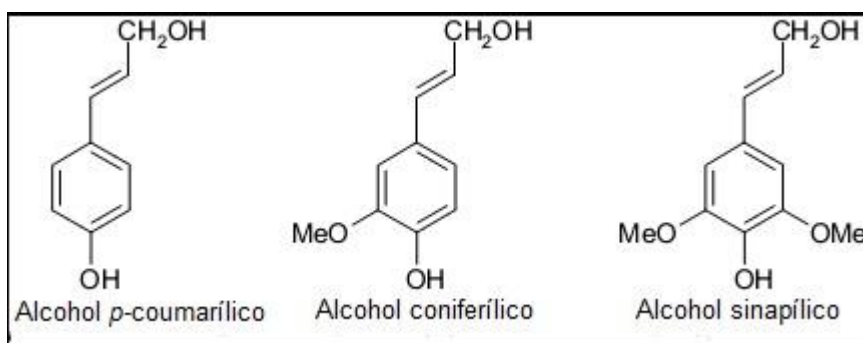


Figura 2.1 Bloques de construcción de la lignina

Las ligninas nativas surgen a través de un acoplamiento oxidativo entre los monómeros que la constituyen, originando una estructura tridimensional. Estas estructuras están ligadas mediante multitudes de enlaces inter-unitarios y aunque la variedad de uniones es amplia se pueden diferenciar dos tipos: uniones de tipo éter (β -O-4, α -O-4, 4-O-5) y uniones carbono-carbono (C-C) (Macorra, 2004; Dimmel, 2010). Los enlaces más abundantes envuelven la posición $\beta - O - 4$, $\beta - 5$, $\beta - \beta$ (Dimmel, 2010).

- Uniones éter: se diferencian principalmente dos tipos, uno de ellos basado en la unión de la cadena de propano de un monómero a un átomo de carbono del anillo bencénico de otra unidad fenilpropano, la unión más común de este tipo es la $\beta - O - 4$. La unión $\alpha - O - 4$, es menos frecuente pero más fácil de romper. El otro tipo lo constituyen las uniones entre dos átomos de carbono de dos anillos bencénicos diferentes, por ejemplo la unión 4-O-5.

- Uniones de tipo carbono-carbono: Son más difíciles de romper que las uniones éter, incluyen las uniones de dos cadenas alifáticas (del tipo $\beta - \beta$), las debidas a la unión de un carbono de un anillo bencénico con el de una cadena alifática de otra unidad (uniones $\beta - 5$ ó $\beta - 1$) y las uniones entre carbonos de anillos bencénicos (unión 5-5).

Está variedad de enlaces da origen a una diversidad de grupos funcionales (Figura 2.2), que tienen impacto en su reactividad, proporcionando centros activos para interacciones químicas y biológicas. Entre los grupos funcionales asociados a la lignina se encuentran: grupos metoxilos (-OCH₃), grupos hidroxilos (OH), generalmente son de naturaleza fenólica o alcohólica (alcoholes primarios, secundarios o terciarios), también contiene grupos carboxílicos (COOH) y grupos carbonilos (CO).

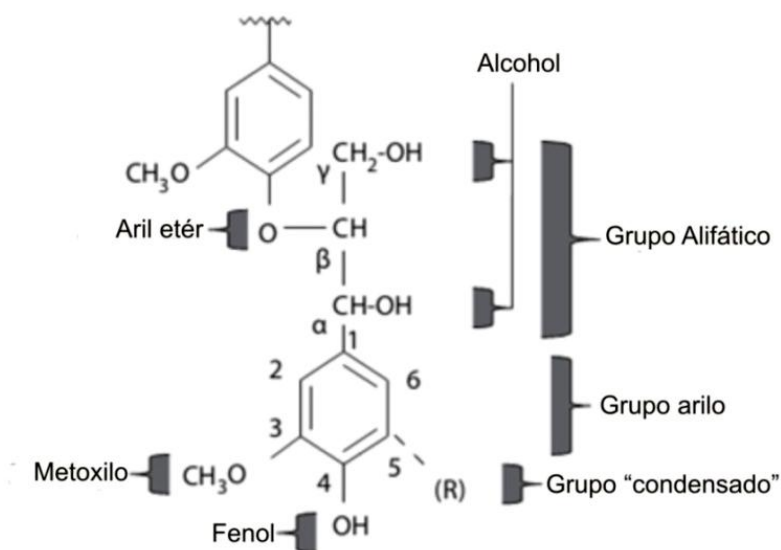


Figura 2.2 Grupos funcionales de la lignina.

La lignina es el polímero natural más complejo con relación a su estructura y heterogeneidad, debido a la variedad de enlaces que pueden formarse, por esta razón no es posible describir una estructura definida como una combinación simple de una o más unidades monoméricas, sino como una serie de modelos aproximados (Torné-Fernández, 2006).

El primer modelo de la molécula fue descrito por Freudenberg en 1964 y se basó en el concepto de polimerización deshidrogenativa, representando 18 unidades fenilpropano

como una sección de toda la molécula que se asumía mayor de 100 unidades. En 1977, Adler propuso un modelo (Figura 2.3) diferente, basado en la presencia de 16 unidades formadas por cadenas de C₉, principalmente derivadas de los experimentos de degradación oxidativa. La mayor estructura modelada para una molécula de lignina en madera dura obtenida a partir de la combinación aleatoria de varias subestructuras, grupos funcionales y enlaces conocidos, fue presentada por primera vez por Glasser en 1974 (Torné-Fernández, 2006).

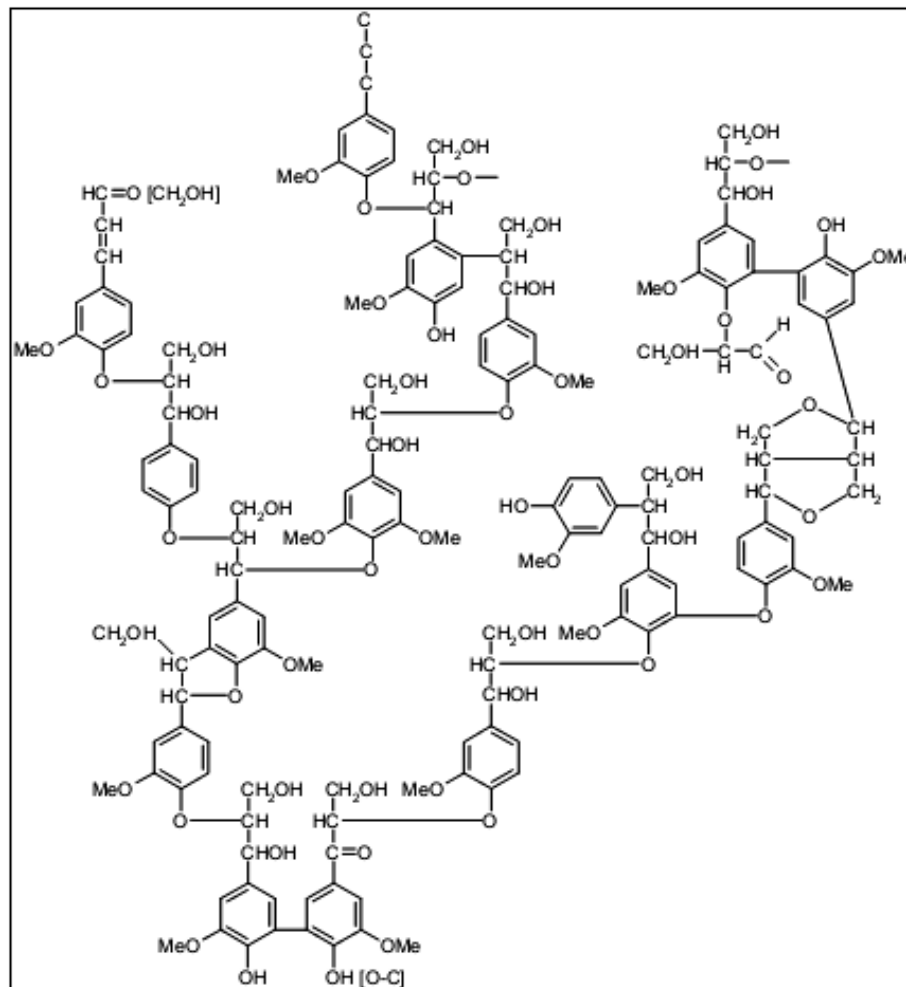


Figura 2.3 Modelo estructural de lignina de maderas blandas [Alder, 1977].

La lignina parece no estar simplemente depositada entre las paredes celulares de los polisacáridos, pero si enlazada y asociada con cada parte de ellos. El fenómeno de la asociación íntima entre el polisacárido y la lignina como parte de la pared celular está descrito en términos de un complejo lignina-polisacárido. Este término describe el hecho

en que diferentes fracciones aisladas de madera, contienen porciones variables de lignina y polisacárido, los componentes no pueden ser totalmente separados por tratamientos químicos selectivos o técnicas especiales de separación y purificación (Nabarlatz, 2006).

Este polímero es el más complejo entre los materiales del alto peso molecular. La presencia de muchas cadenas de carbono-carbono entre las uniones hace difícil la degradación del polímero para formar fragmentos de peso molecular bajo, por esta razón todavía no ha sido posible aislar todas las partes de la lignina completamente de los tejidos de la planta sin producir cambios estructurales.

Existen numerosos métodos para separar la lignina de la biomasa. Industrialmente, la lignina es de gran interés debido a la existencia de procesos para la recuperación de los polisacáridos. Estas tecnologías son optimizadas para producir fibras con características uniformes, mientras la lignina generalmente se considera como subproducto, generándose grandes cantidades de la cual un gran volumen se quema para generar energía o es considerada como material de residuo. Aproximadamente el 1 o 2%, se emplea en una amplia gama de productos especiales (ver sección 2.1.3) (Lora y Glasser, 2002).

Se han realizado esfuerzos considerables para tratar y utilizar estos grandes excedentes de ligninas industriales, en particular tomando en consideración que la lignina es un recurso renovable y que podría emplearse como sustituto para materiales derivados del petróleo. No obstante, a pesar de algunas vías prometedoras sobre la utilización de la lignina, su naturaleza altamente variable y compleja solo ha permitido un éxito limitado.

2.1.2 Tipos de lignina.

Existen diversos tipos de ligninas que dependen específicamente de los procesos existentes para su separación y del tipo de recurso del cual son obtenidas. Se pueden distinguir en dos categorías: por un lado se encuentran las ligninas comerciales con azufre que incluyen a los lignosulfonatos y lignina kraft, cuya producción es la más elevada. Estas ligninas convencionales, mayoritariamente obtenidas en la industria de pulpa y papel proceden de coníferas. La segunda categoría incluye ligninas sin azufre en su composición, obtenidas a través de diferentes procesos y la mayoría aún no están comercializadas, entre ellas se encuentran las de los procesos alcalinos, organosolv, explosión de vapor y la de hidrólisis de la biomasa, principalmente de la producción de

bioetanol, haciendo de esta lignina un material potencialmente importante para diferentes usos. Estas ligninas proceden de madera y plantas anuales (El-Mansouri, 2006).

Recientemente se ha incrementado el interés de utilizar biomasa agrícola como recurso para fibras y productos químicos, la conversión de biomasa para generar etanol es de particular interés para usar los carbohidratos que la componen, de la cual la lignina debe ser separada. Uno de los mayores recursos de biomasa agrícola que se utiliza para producir etanol es el rastrojo de maíz (Fox, 2006).

2.1.3 Aplicaciones

Los productos derivados de la lignina son utilizados principalmente como combustible interno para la recuperación de la energía y reactivos inorgánicos en el caso de la producción de papel.

La separación de la lignina y su uso en diferentes campos podrían ser una alternativa a la incineración, ya que puede emplearse en un amplio rango de productos incluyendo, resinas fenólicas y epóxicas, adhesivos, biodispersantes y surfactantes (Lora y Glasser, 2002; Stewart, 2008; Mancera *et al*, 2011). Es utilizada como materia prima para la producción de carbón activo, como adsorbente en el campo de la electrónica, la catálisis, el almacenamiento de gases y principalmente en procesos de separación, purificación de afluentes líquidos y gaseosos, en procesos de recuperación debido a la textura porosa y funcionalidad, y gran capacidad de adsorción del carbón activo (Torné-Fernández, 2006).

También puede emplearse como material antioxidante o como componente en termoplásticos naturales como almidón (Baumberger *et al*, 1998; Leprife *et al*, 2004; Morais *et al*, 2005), derivados de celulosa, proteínas (Kaewtatip *et al*, 2010), ácido poliláctico, policaprolactona (Chen *et al*, 2009) y, en mezclas con materiales como polihidroxi-alcanoatos (PHB, PHBV) (Ghosh, 1998), polipropileno (Pouteau *et al*, 2003), polietileno (Pucciariello *et al*, 2004) y poliuretano (Ciobanu *et al*, 2004), entre otros.

Algunos estudios que involucran el uso de lignina como componente en la fabricación de películas de biopolímeros o polímeros sintéticos se citan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Trabajos de investigación, sistemas que emplean lignina como relleno en películas de biopolímeros y polímeros sintéticos

| Investigador | Año | Título del trabajo | Materiales |
|---------------------------|-------------------|---|--|
| Li <i>et al</i> | 1997 | The First 85% Kraft Lignin-Based Thermoplastics | Lignina Kraft, acetato de polivinilo, dibenzoato de dietilenglicol, indeno |
| Pouteau <i>et al</i> | 2003 | Antioxidant properties of lignin in polypropylene | Lignina de diferentes recursos (15 tipos), polipropileno |
| Pucciariello <i>et al</i> | 2004 | Physical properties of straw lignin-based polymer blends | Lignina, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), poliestireno atáctico (PS) |
| Kubo y Kadla | 2004 | Poly(Ethylene Oxide)/Organosolv Lignin Blends: Relationship between Thermal Properties, Chemical Structure, and Blend Behavior | Lignina (Alcell), óxido de polietileno (PEO) |
| Ciobanu <i>et al</i> | 2004 | Properties of lignin–polyurethane films prepared by casting method | Lignina (flax/soda pulping), poliuretano |
| Baumberger <i>et al</i> | 1998 ^a | Utilization of Pine Kraft Lignin in Starch Composites: Impact of Structural Heterogeneity | Lignina kraft de madera blanda (Indulin AT, 95% peso seco). Almidón de trigo (Tipo A, 87% peso seco, Amilosa 27%, amilopectina 73%) |
| Leprife <i>et al</i> | 2004 | Reactivity of sulphur-free alkali lignins within starch films | Lignina alcalina (Paja de trigo y bagazo de caña de azúcar), Almidón de papa |
| Morais <i>et al</i> | 2005 | Thermoplastic starch–lignosulfonate blends. 1. Factorial planning as a tool for elucidating new data from high performance size-exclusion chromatography and mechanical tests | Almidón de maíz (AMIDEX 3001, 28 % amilosa), Lignosulfonato de sodio, Glicerol |
| Chen <i>et al</i> | 2009 | Preparation and properties of chitosan/lignin composite films | Quitosano, Lignina comercial |
| Spiridion <i>et al</i> . | 2011 | Preparation and characterization of adipic acid-modified starch microparticles/plasticized starch composite films reinforced by lignin | Almidón de maíz (Amilosa 25.3 %, Amilopectina 74.8%), Glicerol, Lignina de madera (escala laboratorio) y Lignina kraft (comercial). |

Bajo este contexto, se han desarrollado dos tipos de sistemas poliméricos que incluyen almidón y ligninas, el primero concierne a poliuretanos obtenidos después de licuefacción de madera y almidón en presencia de alcoholes poli-hídricos con proporciones de

madera/almidón que va desde 0/100 a 60/40. Estos sistemas altamente entrecruzados pueden generar espumas rígidas termoestables con propiedades mecánicas similares a aquellas espumas de poliuretano convencional usadas para aislamiento. El segundo tipo de sistemas consiste de termoplásticos basados en matrices de almidón rellenas con ligninas aisladas (Baumberger *et al*, 1998), en el cual dos métodos son convencionalmente empleados para la producción de películas termoplásticas, el primero consiste en desestructurar los gránulos del almidón por tratamiento termo-mecánico (extrusión, moldeo) y, el segundo por tratamiento térmico en un exceso de solvente (gelatinización). Los polímeros dispersos, amilosa y amilopectina pueden formar una red amorfa tridimensional por rápido enfriamiento en el caso de un tratamiento termo-mecánico o por evaporación del solvente.

2.2 Almidón.

Es el principal polisacárido de reserva energética presente en la mayor parte de las plantas en forma de pequeños gránulos insolubles (1-100 μm de diámetro), el tamaño, la forma y estructura de los gránulos difieren en función del vegetal del que proceden. Es de los hidrocoloides más utilizados en las industrias agroalimentarias debido al amplio rango de propiedades funcionales que proporcionan. Su relativa facilidad de manejo, amplia disponibilidad y bajo costo, hace que el almidón se encuentre en una posición privilegiada respecto a otras alternativas (Nisperos-Carriedo, 1994).

Las principales fuentes industriales de almidón se pueden dividir en tres grupos:

- ✓ Almidones procedentes de tubérculos (patata), raíces (tapioca, patata dulce) y tallo (sorgo).
- ✓ Almidones procedentes de cereales (maíz, trigo, sorgo, arroz).
- ✓ Almidones céreos. Contienen exclusivamente amilopectina; no tienen fracción de amilosa (maíz céreo, sorgo céreo y arroz céreo).

Químicamente el almidón es un carbohidrato polimérico constituido por unidades condensadas de anhidroglucosa unidas mediante enlaces α -glucosídicos. Esta configuración, permite a los polímeros de almidón adoptar una geometría helicoidal, que determina sus propiedades únicas y su digestibilidad enzimática.

Los gránulos de almidón están formados por dos fracciones diferentes de glucosa: amilosa y amilopectina. La relación amilosa:amilopectina es crítica para las posibles aplicaciones tecnológicas del almidón.

La amilosa es un polímero predominantemente lineal, cuyo peso molecular es del orden de 10^5 - 10^6 Da, en la cual las moléculas de glucosa están conectadas entre sí por enlaces $\alpha - (1,4)$, adoptando fácilmente la forma de una espiral o de una doble hélice (Figura 2.4). El interior de la hélice contiene solo átomos de hidrógeno, y es por tanto lipofílico, mientras que los grupos hidroxilos están situados en el exterior de la hélice que ofrece propiedades hidrofílicas al polímero (Takeda *et al.*, 1990; Osés, 2006). La naturaleza lineal y de gran longitud le confiere a la amilosa algunas propiedades únicas, como por ejemplo su capacidad para formar complejos con yodo, alcoholes o ácidos orgánicos y su tendencia a asociarse consigo misma, precipitando de la solución. Cuando se enfría, la amilosa presenta una fuerte tendencia a la retrogradación (precipitación), donde cristaliza formando geles de almidón, aumentando así la viscosidad de la solución, y con ello la habilidad de formar películas y recubrimientos (Valeria-López, 2011).

La amilopectina es un polímero altamente ramificado (Figura 2.5) con un peso molecular comprendido entre 10^7 y 10^9 Da. Está formada por unidades de glucosa, unidas por enlaces $\alpha - (1,4)$, a los que se le añaden los enlaces $\alpha - (1,6)$ de los puntos de ramificación que se encuentran cada 25 o 30 unidades de glucosa. Esta configuración contribuye a su estructura cristalina y a su distribución ordenada dentro del gránulo del almidón. La amilopectina adopta una forma de clúster o racimo que la caracteriza (Osés, 2006). Posee una alta viscosidad intrínseca debido a su estructura ramificada y su alto peso molecular. Por calentamiento en agua, proporciona soluciones claras y de alta viscosidad, que son además filamentosas y cohesivas. Sus soluciones no tienen casi tendencia a la retrogradación, tampoco presentan envejecimiento ni formación de gel, aunque la concentración de las mismas sea muy elevada (Valeria-López, 2011).

La disposición de los gránulos de almidón nativo es radial con regiones cristalinas (del 25 al 50%) y regiones amorfas. Esta forma de organización se debe principalmente a la amilopectina, que interviene en ambas, encontrándose únicamente amilosa en las regiones amorfas. La amilopectina, es por tanto, el componente responsable de la cristalinidad y la que proporciona integridad estructural a los gránulos (Osés, 2006, Kramer, 2009).

Los almidones más comunes contienen alrededor del 25% de amilosa y 75% de amilopectina. En ciertos casos la amilopectina alcanza niveles de hasta 98-99%, dependiendo de la fuente botánica del almidón.

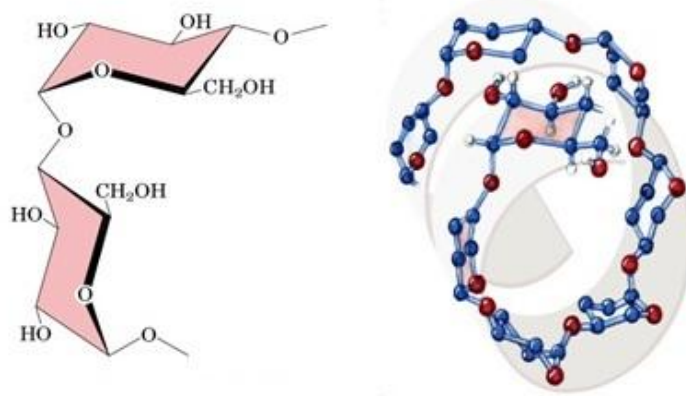


Figura 2.4 Estructura química de la amilosa

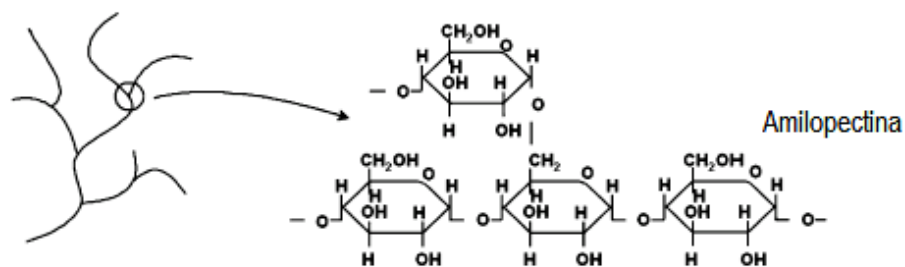


Figura 2.5 Estructura química de la amilopectina.

Los almidones tienen un enorme número de posibles aplicaciones en los alimentos: como adhesivo, ligante, enturbiantes, estabilizante de espumas, agente antienviejamiento de pan, gelificante, glaseante, humectante, estabilizante, texturizante y espesante. El almidón ha sido considerado entre los polímeros naturales existentes como uno de los materiales más prometedores para su empleo como componente biodegradable dentro de los envases sintéticos y como formador de películas y recubrimientos comestibles debido a su atractiva combinación precio y funcionalidad (Osés, 2006). El más utilizado para la producción de bio-plásticos es el almidón de maíz.

La estructura nativa del almidón tiene baja resistencia a esfuerzos de corte, y gran susceptibilidad a la descomposición térmica, reduciendo su empleo en algunas

aplicaciones industriales debido a las condiciones de proceso (temperatura, pH y presión). Es insoluble en la mayoría de los disolventes y presenta propiedades mecánicas y de procesabilidad bajas. Debido a ello se han realizado modificaciones físicas y químicas (Valeria-López, 2011).

Para mejorar sus propiedades, el almidón puede modificarse reemplazando algunos grupos hidroxilo por grupos éster o éter. Con ello se puede reducir significativamente su carácter hidrófilo y mejorar sus propiedades reológicas, físicas y químicas. Sin embargo, los costos del proceso, la toxicidad de los subproductos de reacción y la necesidad de una etapa para la eliminación de estos subproductos, limita la viabilidad de esta solución. Además, estas reacciones disminuyen el peso molecular del almidón alterando sus propiedades mecánicas y limitando sus aplicaciones (Kramer, 2009).

2.2.1 Películas de almidón.

El almidón presenta propiedades hidrofílicas debido a que las glucosas de las que está compuesto contienen grupos hidroxilo en los carbonos 2, 3 y 6. Esta multitud de grupos hidroxilos determina que los gránulos de almidón sean relativamente densos e insolubles en agua fría debido a los enlaces por puentes de hidrógeno entre las cadenas poliméricas (Swinkels, 1996).

El calentamiento de soluciones acuosas de almidón rompe los enlaces por puentes de hidrógeno provocando que los gránulos de almidón absorban agua y se hinchen superando varias veces su tamaño original. A esta temperatura a la cual el almidón deja de ser insoluble se le llama temperatura crítica o temperatura de gelatinización, la cual varía entre 55 y 80°C para almidones nativos. La masa viscosa formada resultante del hinchamiento y dispersión coloidal de los gránulos se denomina pasta de almidón y al proceso se le llama gelatinización. Este proceso conlleva importantes cambios en las propiedades fisicoquímicas del almidón, como pueden ser la absorción de agua, la pérdida de birrefringencia (cristalinidad), aumento de la viscosidad de la solución y, por supuesto, la solubilización del almidón.

Durante la gelatinización, debido a que no todos los gránulos gelatinizan a la vez, se alcanza un máximo de viscosidad denominado pico de viscosidad que ocurre cuando existe el mayor porcentaje de gránulos hinchados e intactos. Para los almidones nativos el continuar con el calentamiento lleva a una disminución de la viscosidad al dispersarse

completamente en la solución. Esto ocurre durante el pasting, que se conoce como el fenómeno que sigue a la gelatinización en la disolución de almidón, y que implica un mayor hinchamiento de los gránulos, lixiviación adicional de componentes solubles (amilosa principalmente) y eventualmente, si el calor es suficiente, la disrupción total de los gránulos (Thomas y Atwell, 1997).

Conforme se enfrían las disoluciones, puede producirse la retrogradación, la cual consiste en la reasociación de las cadenas de almidón en una estructura ordenada. Su causa radica en que al disminuir la temperatura hay menos energía disponible para mantener las moléculas disueltas separadas, así que se producen uniones entre las cadenas poliméricas, que bajo condiciones favorables pueden desarrollar una estructura cristalina (Thomas y Atwell, 1997). Las moléculas de amilosa disueltas tienen la capacidad de orientarse en alineaciones paralelas; los grupos hidroxilo también se disponen de la misma forma, y debido a la proximidad de cadenas adyacentes, se forman asociaciones a través de puentes de hidrógeno, dando como resultados agregados insolubles en agua (se necesitarían temperaturas de 100 a 160°C para su solución). La amilopectina es mucho menos propensa a la retrogradación, debido a que su estructura altamente ramificada se lo impide (Swinkels, 1996).

2.3 Películas y/o recubrimientos.

El desarrollo de películas y recubrimientos biodegradables satisfacen una variedad de necesidades para productos específicos debido a un gran número de aplicaciones. No pretenden reemplazar a las películas de polímeros sintéticos sino que se proponen como envases auxiliares mejorando la eficiencia de los materiales tradicionales. La utilidad de estos materiales está determinada por sus propiedades mecánicas y de barrera, las cuales dependen de su micro-estructura y composición. La interpretación de estos aspectos básicos aporta datos útiles y permiten caracterizar las películas desarrolladas para su aplicación industrial (Krochta *et al.*, 1994).

Los componentes para formular películas y recubrimientos se pueden dividir en tres categorías: hidrocoloides (polisacáridos y proteínas), lípidos, y compuestos (Donhowe y Fennema, 1994, Embuscado y Huber, 2009). Como regla general, los lípidos se emplean para reducir la transmisión de agua; los polisacáridos para el control de oxígeno y otros

gases de transmisión, mientras que las películas a base de proteínas mejoran la estabilidad mecánica (Embuscado y Huber, 2009).

2.3.1 Hidrocoloides: Polisacáridos y proteínas.

Los biopolímeros de elevado peso molecular y generalmente solubles en agua son denominados hidrocoloides. Se caracterizan por su comestibilidad, diversidad y abundancia y generalmente por su bajo costo. Las películas o recubrimientos formulados con hidrocoloides son excelentes como barrera para la difusión del O₂, CO₂ y lípidos. La mayoría de estas películas también tienen propiedades mecánicas y estructurales deseables que las hacen útiles para mejorar la integridad estructural de productos frágiles. Los hidrocoloides utilizados para la elaboración de películas y recubrimientos se clasifican de acuerdo con su composición, carga molecular y solubilidad en agua. En términos de composición, pueden ser proteínas o carbohidratos. Las películas que contienen carbohidratos incluyen almidón, gomas de plantas (alginatos, pectinas, y goma arábiga), y almidones químicamente modificados (Donhowe y Fennema, 1994).

2.3.2 Lípidos y resinas.

Los recubrimientos a base de estos componentes como ingredientes mayoritarios se elaboran con ceras y aceites, tal como: la cera o aceite de parafina, cera de abejas, cera de carnauba, cera de candelilla, aceite mineral, aceite vegetal, monoglicéridos acetilados, ácido esteárico, ácido láurico, o ésteres de ácidos grasos-sacarosa. Generalmente, estas cubiertas son barreras efectivas contra la humedad, mientras que las que contienen resinas son más permeables al vapor de agua aunque en menor grado que algunos recubrimientos de polisacáridos. Estos recubrimientos se han utilizado a nivel experimental en frutas y hortalizas enteras. Se ha reportado que algunos lípidos y la mayoría de las cubiertas de resinas, pueden generar condiciones anaeróbicas debido a sus características de baja permeabilidad a gases, además no se adhieren a superficies de naturaleza hidrofílica (Donhowe y Fennema, 1994).

2.3.3 Multicomponentes.

Las películas compuestas son formuladas para combinar las ventajas de los componentes, hidrocoloides y lípidos, y disminuir las desventajas que cada una presenta. El uso de 2 o más materiales simplemente combinados o laminados permiten mejorar las

propiedades de intercambio gaseoso, adherencia y permeabilidad al vapor de agua. Este tipo de recubrimientos tienen potencial para cubrir productos vegetales enteros o mínimamente procesados (Donhowe y Fennema, 1994).

2.3.4 Aditivos.

Ciertos componentes se adicionan en menores cantidades a las formulaciones de los recubrimientos para modificar las propiedades mecánicas; a estos compuestos se les clasifica como plastificantes o emulsificantes. Los plastificantes son compuestos de baja volatilidad que incrementan la flexibilidad de la cubierta, mejorando la dureza y funcionamiento disminuyendo la formación de escamas y grietas. A nivel molecular, estos compuestos debilitan las fuerzas intermoleculares entre las cadenas adyacentes del polímero, disminuyendo la fuerza de tensión e incrementando simultáneamente la flexibilidad de la película (Donhowe y Fennema, 1994).

Cualquiera que sea el propósito del aditivo, es importante considerar que siempre existe la posibilidad de que puede alterar adversamente las propiedades de resistencia al vapor de agua, gases o transporte de solutos. La influencia de un aditivo dado dependerá de su concentración, estructura química, grado de dispersión en la película y grado de interacción con el polímero (Kester y Fennema, 1986).

2.4 Caracterización de películas.

2.4.1 Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas de un material se refieren a su respuesta cuando se ve sometido a una fuerza externa, la cual se puede relacionar con la deformación que llega a sufrir. El ensayo más empleado para la determinación de las propiedades mecánicas es el de tracción en una dimensión, el cual permite evaluar las propiedades más relevantes del material cuando se pretende estudiar los cambios en su ductibilidad, permitiendo evaluar de forma precisa su capacidad para soportar esfuerzos y deformaciones sin que se vea alterado. La información que suministra el ensayo de tracción es muy completa ya que permite cuantificar la respuesta elástica y plástica del material a través de sus propiedades resistentes, como el módulo elástico de Young (E), y dúctiles: porcentaje de deformación a la ruptura (ϵ %), permitiendo obtener la curva tensión (σ) - deformación (ϵ)

donde se registra el esfuerzo aplicado en función de la deformación del material, que aumenta a velocidad constante.

A partir de las gráficas tensión-deformación se pueden determinar los siguientes parámetros:

Tensión máxima (σ_{max}).- Es la fuerza máxima que puede soportar la película, se expresa en Megapascales (MPa) y se obtiene a partir del cociente entre la fuerza máxima (F_{max}) que es capaz de soportar la película y su sección transversal (S).

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{S} \quad Ec. 2.1$$

Porcentaje de elongación (ϵ).- Es el porcentaje de longitud que ha cambiado la película desde su longitud inicial hasta su ruptura. Se determina mediante la diferencia entre la longitud final (L_f) y la longitud inicial (L_i).

$$\epsilon(\%) = \frac{L_f - L_i}{L_i} \times 100 \quad Ec. 2.2$$

Módulo de Young (E).- Es la medida fundamental de la rigidez de la película, se determina en la parte inicial de la curva donde se cumple la relación lineal:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} (MPa) \quad Ec. 2.3$$

Dado por el cociente entre la tensión y la elongación en la región elástica.

2.4.2 Propiedades de barrera: Permeabilidad al vapor de agua.

La permeabilidad es la propiedad que tienen las películas plásticas de permitir el paso de gases o vapores a través de su estructura molecular, ya sea hacia adentro o hacia afuera del envase.

Existen dos procesos por los cuales los gases y vapores pueden atravesar los materiales poliméricos: el primero es el efecto poro, en el cual fluyen a través de los microporos, imperfecciones y pequeñas grietas del material. El otro proceso es el efecto de difusión-solubilidad en el cual las moléculas del vapor se disuelven en la superficie de la película, se difunden a través de ella por efecto del gradiente, evaporándose de la superficie y

desplazándose a lugares de menor concentración. Los principales factores que influyen en la permeabilidad a gases y vapores son la naturaleza del polímero y del permeante, temperatura y espesor del material.

Los materiales poliméricos presentan un amplio rango de propiedades dependientes de su composición y estructura química, interacción entre el polímero y la molécula del permeante, el tipo de fuerzas entre las cadenas poliméricas que forman la matriz de la película, el grado de entrecruzamiento entre las moléculas, la cristalinidad y la presencia de plastificantes o aditivos y condiciones de procesamiento. Generalmente, la permeabilidad decrece cuando se incrementa la cristalinidad, densidad y orientación de las moléculas durante la formación de la película. La disolución y posterior evaporación del permeante dependen de la solubilidad de estos en la película (Marzo-Rojas, 2010).

La permeabilidad al vapor de agua es una forma de cuantificar la facilidad con que un material puede ser traspasado por el vapor de agua. De forma más precisa, se podría definir como la cantidad de vapor que pasa por unidad de superficie a través de un material con un espesor determinado por unidad de tiempo, cuando entre sus paredes existe una diferencia de presión unitaria bajo unas condiciones particulares de temperatura y humedad relativa.

Es un proceso de disolución en el que el vapor se disuelve en un lado de la película y se difunde hacia el otro lado. Para estudiar la permeabilidad de gases o vapores a través de una membrana se recurre a la Ley de Fick, la cual relaciona en la siguiente fórmula matemática la difusión unidireccional de un componente A, a través de una película B:

$$J_{Az} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad \text{Ec. 2.4}$$

J_{Az} : Es el flujo o cantidad de permeante (n) que difunde por unidad de área (A) en un tiempo (t) en la dirección z. $J_{Az} = \frac{A n}{t}$

D_{AB} : Difusividad de masa molecular del permeante A a través de la película B.

$\frac{\partial C_A}{\partial z}$: Gradiente de concentración en la dirección z.

Existen diversas técnicas para determinar la permeabilidad al vapor de agua en películas de biopolímeros, las más utilizadas son las técnicas gravimétricas y consisten en formar un sistema hermético en el que la película sella un recipiente contenedor con una

cantidad controlada de un desecante (Figura 2.6a. Método de desecante) o bien de agua o una solución salina saturada (Figura 2.6b. Método de agua), dejando un espacio de aire entre la película y el líquido. Este sistema se coloca en una cámara con una humedad relativa y temperatura controladas. A lo largo del tiempo, se van tomando medidas de peso del sistema, para determinar la cantidad de agua, en forma de vapor que atravesó la película (Marzo-Rojas, 2011).

Las pruebas gravimétricas se han estandarizado mediante el método ASTM E96 (1995). Este se basa en las leyes de transmisión de materia de Fick y de equilibrio de Henry. Para ello se calcula el coeficiente de transmisión al vapor de agua (WVTR water vapor transmission rate) y la permeación.

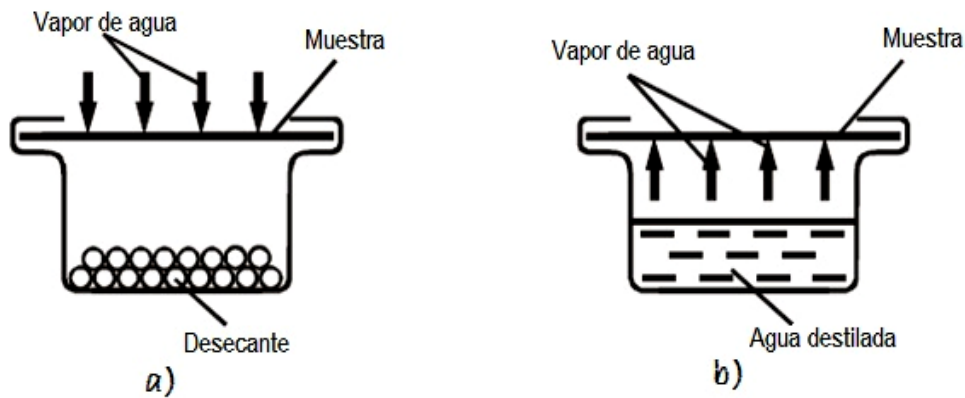


Figura 2.6 Métodos para la medida de permeabilidad al vapor de agua. a) Método de desecante; b) Método de agua.

La WVTR se calcula como el cociente entre la pendiente de la curva *pérdida de agua vs tiempo* y el área de la película expuesta. Se determina en condiciones conocidas de espesor, temperatura y gradiente de presión.

$$WVTR = \frac{\text{pérdida de agua}}{\text{tiempo} \times \text{área}} \equiv \frac{g}{h \times m^2} \quad \text{Ec. 2.5}$$

Dividiendo el valor de WVTR entre las presiones parciales de vapor de agua de las dos caras de la película se obtiene la permeación.

$$\text{Permeación} = \frac{WVTR}{P_{A1} - P_{A2}} \equiv \frac{g}{h \times m^2 \times KPa} \quad \text{Ec. 2.6}$$

La presión parcial del vapor de agua por encima de la película (P_{A2}) se considera cero, por la presencia de la sal desecante y la intensidad de renovación del aire mediante el ventilador. Por debajo de la película, la ASTM E96 asume que $P_{A1} = P_{A0}$ (presión de vapor saturado) para películas con muy baja permeabilidad. Sin embargo, McHugh *et al.* (1993) encontraron que esta igualdad no es correcta para películas hidrofílicas que impiden que se alcance el equilibrio de humedad. Por tanto para conocer P_{A1} debemos conocer la humedad relativa exacta debajo de la película y para ello usamos la corrección propuesta por McHugh *et al.* (1993).

$$P_{A1} = P - (P - P_{A0})e^{\frac{WVTR \times R \times T \times Z}{P \times D}} \quad \text{Ec. 2.7}$$

Donde:

P_{A1} : Presión en la superficie interior de la película.

P: Presión atmosférica (Pa)

P_{A0} : Presión en la superficie del agua o presión de vapor saturado (Pa)

$$P_{A0} = 4.84 T^2 - 52.24 T + 1449.63 \quad (T \text{ en } ^\circ\text{C})$$

WVTR: Flujo de agua en la capa de aire $\left(\frac{\text{moles}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}\right)$

R: constante universal de los gases (8.314 J/K mol)

T: temperatura (K)

Z: altura de la capa de aire (m)

D: Difusividad del agua en aire (m^2/s)

$$D = 22.441 \times 10^{-13} T^{2.8696} \quad (T \text{ en } K)$$

Finalmente la permeabilidad al vapor de agua (WVP) de la película se calcula mediante la siguiente relación:

$$WVP = \text{permeación} \times \text{espesor} = \frac{g \times mm}{KPa \times h \times m^2} \quad \text{Ec. 2.8}$$

Las ventajas de emplear este tipo de técnicas es que proporcionan un control de los parámetros experimentales y son de costo relativamente bajo (Mchugh y Krochta, 1994).

2.4.3 Técnicas de caracterización.

2.4.3.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia infrarroja mide las vibraciones de los enlaces de los átomos en una molécula. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se produzca una transición vibracional del enlace, es decir, el enlace comienza a vibrar de una determinada manera debido a la energía que se le suministra. La FTIR obtiene espectros infrarrojos colectando primero un interferograma de señales, empleando un interferómetro que mide todas las frecuencias infrarrojas simultáneamente. Posteriormente esta información es trasladada a un espectro (emisión, absorción, transmisión, etc.), a través de un algoritmo rápido de transformada de Fourier.

Hay 4 tipos de vibraciones fundamentales en la espectroscopia de infrarrojo: (a) vibraciones de estiramiento (cambio de longitud de enlace), (b) vibraciones de flexión en el plano (cambios de ángulo de enlace), (c) vibraciones de flexión fuera del plano, (d) vibraciones de torsión (cambios de ángulo entre dos planos). Algunos grupos funcionales o estructurales tienen números de onda vibracionales únicos que pueden ser usados para identificar su presencia en una muestra. Esto permite que los espectros de IR puedan ser usados como huellas moleculares. Cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en esta zona del espectro, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia. En adición, la intensidad de los picos en el espectro es proporcional a la concentración del material presente (Alistair y Glyn, 2006).

Esta técnica funciona exclusivamente con enlaces covalentes, y como tal es de gran utilidad en química orgánica. Espectros nítidos se obtienen en muestras con pocos enlaces activos al IR y altos niveles de pureza. Estructuras moleculares más complejas llevan a más bandas de absorción y a un espectro más complejo, sin embargo esta técnica se ha podido utilizar para la caracterización de sustancias estructuralmente muy

complejas y en el estudio de la compatibilidad de mezclas poliméricas (Alistair y Glyn, 2006).

La FTIR ha sido satisfactoriamente aplicada en el análisis de polisacáridos de las plantas, como pectina, hemicelulosa, celulosa, almidón, y polisacáridos derivados de algas (Alistair y Glyn, 2006).

En la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo medio (con números de onda entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre dos átomos de la molécula únicamente. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados. En la zona del infrarrojo lejano (entre 1300 y 400 cm^{-1}), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Esta última zona es la denominada huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc), en esta región espectral, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción. La Figura 2.7 muestra a modo de ejemplo las zonas características mencionadas y la asignación de bandas asociada.

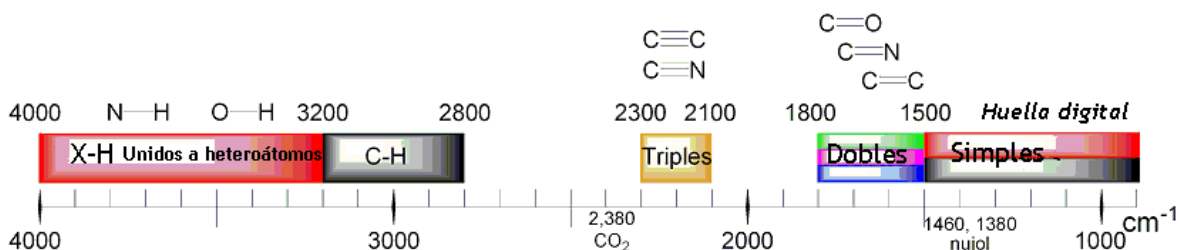


Figura 2.7 Asignación de las bandas observadas de un espectro IR a las vibraciones moleculares.

2.4.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señales que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características.

Esta técnica permite el análisis microscópico de polímeros y otras muestras con muy alta resolución y se basa principalmente en un bombardeo de electrones de alta energía que forman un haz de pocos nanómetros de diámetro que barre la superficie del material formando una imagen con los electrones secundarios que se generan en la interacción de la radiación electrónica con una capa superficial y fina de la muestra. Mediante un detector apropiado se registra el resultado de esta interacción para dar imágenes topográficas en dos dimensiones. Incluso, en ciertos casos, permite registrar imágenes en tres dimensiones (Stuart, 2002).

2.4.3.3 Ángulo de contacto.

La medición de ángulo de contacto es una forma de evaluar las propiedades de superficie de materiales desarrollados a partir de mezclas poliméricas, así como cuantificar la hidrofiliidad-hidrofobicidad.

La tensión superficial de sólidos, especialmente polímeros con baja energía superficial libre no puede medirse directamente debido a las restricciones elásticas y viscosas en la fase de bulto, lo cual requiere el uso de métodos indirectos. La movilidad de las moléculas de un sólido es extremadamente baja en comparación con cualquier líquido.

Si se considera una gota de líquido sobre una superficie sólida (Figura 2.8), la gota está en equilibrio con tres fuerzas, nombradas, tensión interfacial entre líquido-vapor (LV), sólido-líquido (SL), y sólido-vapor (SV).

El ángulo de contacto (θ), es el ángulo formado por la gota del líquido en el límite de las tres fases, donde el líquido, el sólido y el gas se intersectan, y se incluye el plano tangente a la superficie del líquido y el plano tangente a la superficie del sólido, al punto de intersección. El ángulo de contacto es una medida cuantitativa de la humectación de un sólido por un líquido. Bajos valores de θ indican una fuerte interacción sólido-líquido, tal que el líquido tiene a extenderse sobre el sólido, mientras que los valores altos de θ indican una débil interacción o pobre humectación. Si θ es menor a 90° , entonces se dice que el líquido humecta (o humecta parcialmente) el sólido. Si el ángulo de contacto es cero representa una humectación completa. Si θ es mayor a 90° , entonces el líquido no es humectante. Desde el punto de vista microscópico, si el sólido tiene baja energía superficial, atrae las moléculas del líquido con menor fuerza con la que las moléculas del líquido se atraen entre sí. Por lo tanto las moléculas en el líquido próximas a la superficie

del sólido tienen un campo de fuerza más débil, de modo que las moléculas del líquido en la interface se atraen con más fuerza en la mayor parte del líquido de lo que son por el sólido (Erbil, 2006).

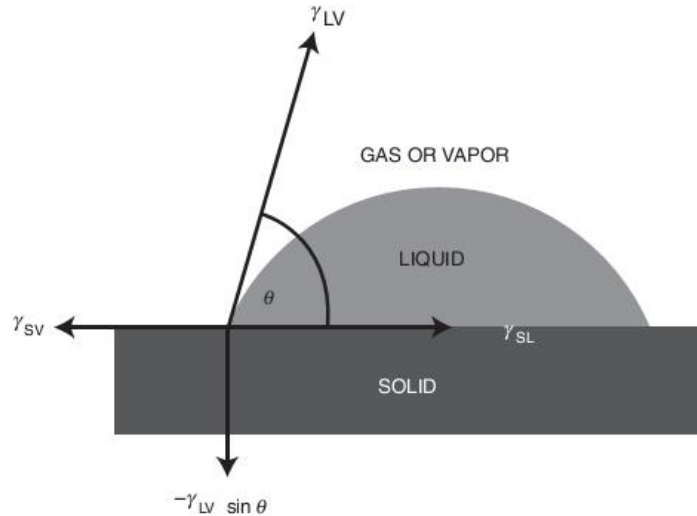


Figura 2.8 Equilibrio de una gota de un líquido en una superficie sólida (Erbil, 2006).

2.4.4. Color.

La determinación de color de un material mediante el uso de técnicas espectrofotométricas permite conocer la variación en su coloración según la formulación, ya que es un parámetro importante para determinar la aplicación del material evaluado.

El color se determina por reflexión con un espectrofotómetro portátil, que emplea las coordenadas del espacio de color CIELab (CIE, 1976) y permite especificar estímulos de color en un espacio tridimensional mediante un sistema cartesiano definido por tres coordenadas que describen el color de un objeto. El eje L^* es el de luminosidad e indica la cantidad de luz percibida que refleja o transmite un material y puede tomar los valores entre 0 (negro) y 100 (blanco); a^* indica la saturación o desviación del punto acromático de L^* hacia el rojo ($a^* > 0$) o hacia el verde ($a^* < 0$), y b^* es el ángulo de tono que define la desviación de L^* en el eje amarillo ($b^* > 0$) y/o azul ($b^* < 0$).

CAPÍTULO 3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Desarrollar películas a base de almidón incorporando lignina de olote de maíz, y caracterizar sus propiedades mecánicas, de barrera y micro-estructurales.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar las películas obtenidas evaluando el efecto de la composición de las formulaciones sobre las propiedades mecánicas, de barrera y micro-estructural.
- ✓ Evaluar el efecto de la incorporación y concentración de lignina en las propiedades mecánicas, de barrera y micro-estructurales.
- ✓ Evaluar el impacto de la concentración del plastificante en las propiedades mecánicas, barrera y micro-estructurales.

CAPÍTULO 4 METODOLOGÍA

4.1 Materiales.

Para desarrollar las películas se emplearon, almidón de maíz (Almidón Globe AA, 23 % amilosa), glicerol como plastificante (Hycel Reactivos Químicos) y lignina, obtenida a partir del tratamiento termoquímico del olote de maíz para la generación de bioetanol y otros productos de valor agregado. La lignina (Figura 4.1) se obtiene utilizando un tratamiento alcalino-peróxido, recuperándose por precipitación con solución de ácido acético (Toribio-Cuaya, H. 2012.). La lignina fue solubilizada en hidróxido de sodio 0.25 M.



Figura 4.1 Lignina

4.2 Diseño experimental.

Se utilizó un diseño de mezclas de vértices extremos (Figura 4.2), generado con el software estadístico Minitab 16 (*Statistical Software*), los componentes fueron acotados por los siguientes límites: Almidón (60 – 95%), Glicerol (5 – 30%) y Lignina (0 – 20%). En la Tabla 4.1 se muestran las corridas correspondientes al diseño experimental.

4.3 Métodos.

4.3.1 Formación de películas.

Se prepararon soluciones acuosas al 6% en peso del total de los componentes de la mezcla, de acuerdo al diseño experimental de la Tabla 4.1. Cada solución

correspondiente a los puntos del diseño experimental fue calentada gradualmente en un baño de agua en una parrilla con agitación magnética (Thermolyne Cimarec 2) hasta alcanzar una temperatura de 75-80°C y permaneció por 30 minutos hasta gelatinización del almidón. Posteriormente la solución fue vertida en placas de teflón, y se dejaron secar durante aproximadamente 24 horas a 30°C en un horno para la evaporación del solvente, después las películas fueron separadas de la superficie de la placa.

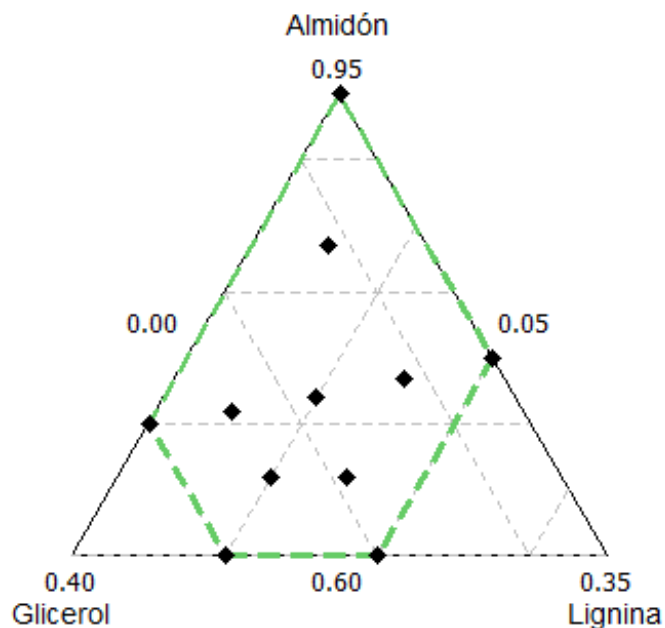


Figura 4.2 Diseño de vértices extremos

Tabla 4.1 Diseño de mezclas para tres componentes.

| Orden Corrida | Almidón (%) | Glicerol (%) | Lignina (%) |
|---------------|-------------|--------------|-------------|
| 1 | 60 | 30 | 10 |
| 2 | 66 | 24 | 10 |
| 3 | 66 | 19 | 15 |
| 4 | 95 | 5 | 0 |
| 5 | 60 | 20 | 20 |
| 6 | 71 | 24 | 5 |
| 7 | 83.5 | 11.5 | 5 |
| 8 | 70 | 30 | 0 |
| 9 | 75 | 5 | 20 |
| 10 | 72 | 18 | 10 |
| 11 | 73.5 | 11.5 | 15 |

4.3.2 Acondicionamiento.

Las películas se cortaron en tiras de 40 mm de ancho por 100 mm de largo, se almacenaron en una cabina de humedad relativa controlada a $50 \pm 5\%$, proporcionada por una solución saturada de nitrato de magnesio a 25 ± 2 °C. Para permitir alcanzar el equilibrio con la humedad se almacenaron por lo menos 72 horas para posteriormente ser analizadas. Para la determinación de permeabilidad al vapor de agua las muestras fueron cortadas circularmente con un diámetro de 6 cm y almacenadas bajo las mismas condiciones.

4.3.3 Determinación del espesor.

El espesor de las películas fue determinado con un micrómetro digital (Mitutoyo Corp., Tokio, Japón) con precisión de 1 μm , en 10 puntos diferentes de la muestra. Las propiedades mecánicas y de barrera (permeabilidad al vapor de agua) fueron calculadas usando el promedio del espesor de cada película ensayada.

4.3.4 Contenido de humedad.

El contenido de humedad se determinó mediante la pérdida de peso de la película después de ser secado a 104 °C en una estufa por 4 horas. Se calculó utilizando la diferencia entre el peso inicial de la película (P_o) y el peso posterior al secado (P_f).

$$\text{Humedad (\%)} = \frac{P_o - P_f}{P_o} \times 100 \quad \text{Ec. 4.1}$$

4.3.5 Caracterización colorimétrica.

El análisis de color se realizó en 5 muestras de cada tipo de película mediante reflexión con un espectrofotómetro portátil (Minolta Co., LTD Japón), que emplea las coordenadas del espacio de color CIELab (CIE, 1976) y permite especificar estímulos de color en un espacio tridimensional mediante un sistema cartesiano definido por las coordenadas que describen el color de un objeto (L^* , a^* y b^*). Una vez obtenidos los valores de los parámetros L^* , a^* y b^* , se emplean para el análisis de color, mediante la determinación del índice de color (IC), dado por la siguiente expresión:

$$IC^* = \frac{a \times 1000}{L \times b} \quad Ec. 4.2$$

Dependiendo el valor que se obtenga para el IC^* se tienen las siguientes consideraciones:

- a) Si IC^* es negativo (-40 a -20), su valor relaciona los colores que van desde el azul-violeta al verde profundo.
- b) Si IC^* es negativo (-20 a -2), su valor relaciona los colores que van del verde profundo al verde amarillento.
- c) Si IC^* está entre -2 a +2, representa el amarillo verdoso.
- d) Si IC^* es positivo (+2 a +20), se relaciona con los colores que van desde el amarillo pálido al naranja intenso.
- e) Si IC^* es positivo (+20 a +40), se relaciona con los colores que van desde el naranja intenso al rojo profundo.

4.3.6 Caracterización de propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas de las distintas películas se determinaron de acuerdo a la norma ASTM D638, por medio de un texturómetro (*Texture Analyzer TA-XTZi*) equipado con una celda de carga de 30 Kg. Las muestras fueron cortadas en forma rectangular con dimensiones de 40 x 100 mm y analizadas a una velocidad de prueba de 50 mm/min y con una distancia entre pinzas de 50 mm. Para cada formulación se realizaron 5 repeticiones. Mediante los ensayos de tracción se calculó la tensión máxima (*Ec. 2.1*), el porcentaje de elongación (*Ec. 2.2*) y el módulo de elasticidad (*Ec. 2.3*).

4.3.7 Caracterización de permeabilidad al vapor de agua.

El método de copa de la norma ASTM E96 fue usado para la determinación de la permeabilidad al vapor de agua. El ensayo es llevado a cabo utilizando un gradiente de humedad de 0-100% HR a una temperatura de 25°C.

Para la determinación se utilizaron celdas circulares de metacrilato, con un radio interno de 2.54 cm y 1.1 cm de profundidad. En el interior de la celda se colocaron 6 mL de agua destilada y posteriormente fue sellada con la película de ensayo, dejando un espacio de aire por debajo de la misma, y asegurada con la ayuda de un anillo y 4 tornillos

simétricamente localizados alrededor de la circunferencia de la celda. De esta forma, la cara interna de la película es expuesta a una humedad relativa cercana al 100%

Una vez que las películas fueron colocadas en las celdas de permeabilidad, se acondicionaron en una cabina desecante, que contenía sílica gel como material absorbente para asegurar una humedad del 0% en su interior. Con la presencia de este gradiente de humedad entre ambos lados de la película, se facilita la transferencia de vapor de agua de la cara interna hacia la externa.

Para mantener las condiciones de ensayo uniformes en todos los puntos evitando la acumulación de vapor de agua que sale a través de las muestras, la cabina está dotada en la parte superior de un ventilador que genera una corriente continua de aire a través de toda la campana, y a una velocidad por encima de 2.5 m/s. La sílica gel se distribuyó en la parte inferior de la cabina, permitiendo la circulación total del aire a través de la cabina. Todo el conjunto se mantuvo a una temperatura constante de 25°C, a las dos horas de iniciar el ensayo se alcanzó el estado estacionario, a partir del cual se midió la variación de peso de las celdas con respecto al tiempo, a intervalos de 90 minutos, para determinar el flujo estable de vapor de agua a través de la película. Los cálculos se realizaron de acuerdo a las ecuaciones 2.5 a 2.8. Se realizaron 3 repeticiones por cada tipo de película.

4.3.8 Caracterización de micro-estructura.

4.3.8.1 Caracterización por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Los espectros IR con transformada de Fourier de las películas desarrolladas en el presente trabajo fueron obtenidos con un espectrofotómetro IR (Nicolet Impact 400, USA) que trabaja dentro de un rango de números de onda desde 4000 hasta 400 cm^{-1} . Para cada muestra se colectaron 32 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} .

Para la preparación de las muestras, las películas se trituraron con bromuro de potasio en una proporción 20/100 de muestra/bromuro de potasio, esta mezcla en polvo se comprimió formando una pastilla translúcida a través de la cual se hizo incidir la radiación IR. Los espectros IR obtenidos fueron analizados para investigar las interacciones entre los componentes.

4.3.8.2 Observación por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para estudiar la morfología a través de las secciones de corte transversal de las películas obtenidas se empleó la microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para poder observar la imagen de una muestra en un microscopio electrónico de barrido ésta debe ser conductora. Como los polímeros no son buenos conductores, las muestras fueron cortadas en piezas de 1 cm² y recubiertas de una fina capa de oro con un espesor comprendido entre 10 y 25 nm. Una vez preparadas las muestras se realizaron microfotografías de las mismas a magnificaciones de 500x y 1000x. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-6390LV (Japón) con una aceleración electrónica de 10kV.

4.3.8.3 Determinación de ángulo de contacto estático.

Para medir la hidrofiliidad de las superficies de los materiales se utilizó la medición de ángulo de contacto mediante un goniómetro (Theta KSV Instruments LTD Finland). El ángulo de contacto fue medido en ambos lados de las películas colocando una gota de 3 µL de agua ultrapura, evaluando el cambio en dicho valor durante 20 segundos de contacto entre el agua y la superficie de la película.

4.3.9 Análisis estadístico.

Un análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de confianza del 95%, con comparaciones múltiples de Tukey fue realizado para la determinación de diferencias significativas ($p < 0.05$), así mismo se realizó un análisis de regresión de mezclas para determinar el efecto de los factores sobre las respuestas ($p < 0.05$) (propiedades mecánicas, índice de color, permeabilidad al vapor de agua). Los cálculos se llevaron a cabo con el software estadístico Minitab 16 (Minitab 16, *Software Statistical*)

CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó un diseño de mezclas por vértices extremos, donde los factores experimentales estudiados (almidón, lignina y glicerol) representaron los componentes de la mezcla, y la función de la respuesta (propiedades mecánicas, de barrera y micro-estructura) depende sobre las proporciones relativas de cada componente.

Se obtuvieron materiales con espesores comprendidos entre 120 y 130 μm . Los materiales que presentan lignina en su composición fueron fácilmente obtenidos. En ausencia de lignina la película 8 (concentración alta de plastificante) se desarrolló adecuadamente, ya que el material con baja concentración de plastificante (película 4) resultó quebradizo y frágil. En la Figura 5.1 se muestran los materiales desarrollados a partir de las mezclas de almidón, glicerol y lignina (ver Tabla 4.1).

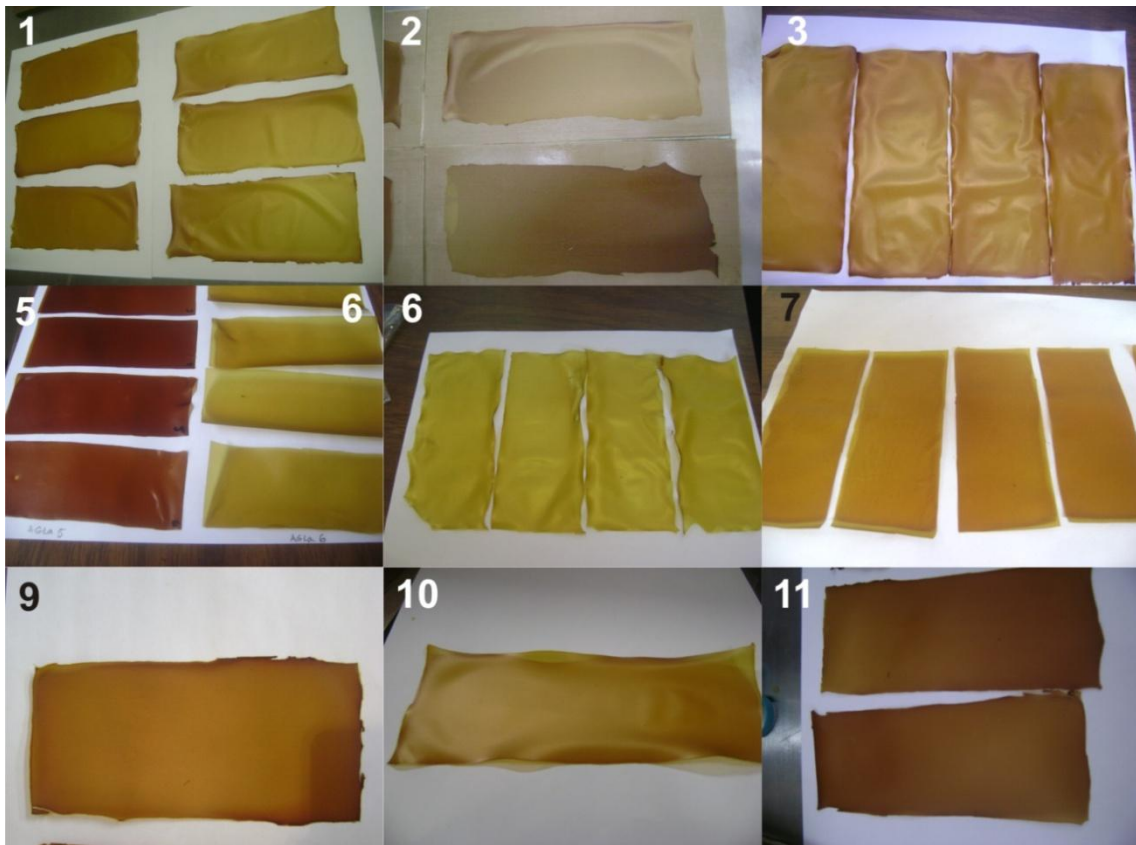


Figura 5.1 Materiales desarrollados a partir de las mezclas de almidón, glicerol y lignina.

evaluación colorimétrica por lo que en el presente trabajo, éste análisis podría representar el primer estudio de color para este tipo de películas. Sin embargo, Spiridion et al 2011, reportaron un análisis de opacidad utilizando espectrofotometría UV-visible. La determinación de color es un factor importante en términos de apariencia y aceptabilidad.

En la Tabla 5.1 se muestran los resultados del análisis de color para cada una de las películas. Las letras seguidas a cada resultado corresponden al análisis estadístico a partir de la prueba de Tukey ($p < 0.05$), realizado para el índice de color.

| | Índice de color | | | | | | | | | | |
|------------|-----------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Media (IC) | -11 | -2.46 | 1.279 | 1.86 | 6.372 | 8.082 | 8.651 | 19.97 | 26.74 | 29.46 | 48.53 |
| Película | 8 | 4 | 7 | 6 | 10 | 2 | 1 | 11 | 3 | 9 | 5 |
| | | | | | DE | D | D | C | B | B | A |
| | | F | EF | EF | | | | | | | |
| | G | | | | | | | | | | |
| % Lignina | 0 | 0 | 5 | 5 | 10 | 10 | 10 | 15 | 15 | 20 | 20 |

Figura 5.3 Comparación de medias para el índice de color a partir de la prueba de Tukey ($p < 0.05$)

En la Figura 5.3 se puede observar que a medida que aumenta la concentración de lignina en las formulaciones se ve afectado el color de los materiales, tornándose más oscuras. El análisis de varianza mostró diferencias significativas ($p < 0.05$) en función del contenido de lignina con respecto a los materiales compuestos solo por almidón y glicerol.

El parámetro de luminosidad L^* , disminuye (100 Blanco – 0 negro) conforme el contenido de lignina incrementa en las formulaciones independientemente del contenido de glicerol, lo mismo sucede con el ángulo de tono b^* , que tiende del amarillo hacia el azul dado por su valores mayores a cero. En tanto el índice de saturación a^* incrementa de la misma forma que el contenido de lignina cuya tendencia se presenta hacia el color rojo. Los parámetros del sistema CIELab (L^* , a^* , b^*) fueron utilizados para determinar el índice de color de las muestras obtenidas a partir de la ecuación 4.2 que relaciona dichos parámetros.

Tabla 5.1 Parámetros CIELab e índice de color para las distintas formulaciones.

| Película | Composición Alm-Gli-Lig (%) | Parámetros CIELab | | | Índice de color |
|----------|-----------------------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|
| | | L* | a* | b* | IC |
| 1 | 60-30-10 | 51.47 ± 1.29 | 20.06 ± 0.68 | 45.09 ± 0.86 | 8.65 ± 0.47 ^d |
| 2 | 66-24-10 | 52.50 ± 0.87 | 18.70 ± 0.55 | 44.18 ± 1.46 | 8.08 ± 0.65 ^d |
| 3 | 66-19-15 | 38.28 ± 0.34 | 22.8 ± 1.42 | 22.33 ± 1.39 | 26.74 ± 1.16 ^b |
| 4 | 95-5-0 | 91.12 ± 0.27 | 0.17 ± 0.01 | -0.74 ± 0.10 | -2.46 ± 0.25 ^f |
| 5 | 60-20-20 | 33.06 ± 0.71 | 20.51 ± 1.41 | 13.05 ± 2.61 | 48.53 ± 6.88 ^a |
| 6 | 71-24-5 | 66.19 ± 0.87 | 6.94 ± 0.77 | 56.48 ± 0.34 | 1.86 ± 0.24 ^{ef} |
| 7 | 83.5-11.5-5 | 68.32 ± 0.53 | 5.02 ± 0.34 | 57.53 ± 1.16 | 1.28 ± 0.09 ^{ef} |
| 8 | 70-30-0 | 92.57 ± 0.21 | 1.34 ± 0.02 | -1.32 ± 0.11 | -11.04 ± 0.89 ^g |
| 9 | 75-5-20 | 37.14 ± 0.88 | 20.25 ± 0.09 | 18.56 ± 0.88 | 29.46 ± 1.98 ^b |
| 10 | 72-18-10 | 52.98 ± 0.61 | 15.17 ± 0.36 | 44.98 ± 0.61 | 6.37 ± 0.28 ^{de} |
| 11 | 73.5-11.5-15 | 40.54 ± 1.17 | 20.50 ± 0.23 | 25.47 ± 1.68 | 19.97 ± 2.09 ^c |

5.2.1 Efecto de los componentes en el índice de color de las películas.

Para estudiar el efecto de los componentes o sus interacciones en la respuesta, se utilizaron los datos experimentales del índice de color y fueron ajustados significativamente a través de un modelo cuadrático ($p < 0.05$; $R^2 = 0.983$), mediante la ecuación 5.1 y en la Figura 5.4 se muestra la superficie de respuesta/contorno obtenida a partir de dicho modelo, explicando el comportamiento del color como función de la composición de las películas.

$$\begin{aligned}
 IC = & -0.88 * A - 42.66 * G + 199.05 * L + 9.29 * A * G \\
 & - 37.29 * A * L - 10.35 * G * L
 \end{aligned}
 \tag{Ec. 5.1}$$

Las componentes lineales de almidón y glicerol muestran un efecto negativo sobre el índice de color de las películas representando una tendencia hacia materiales claros, aunque la interacción entre estos componentes es positiva contribuyendo en menor medida a la formación de materiales oscuros, mientras que la lignina presenta un efecto positivo muy grande sobre el índice de color, sin embargo sus interacciones con almidón y glicerol son negativas. Esto representa que los valores más altos del índice de color son principalmente influenciados por la concentración de lignina (efecto más grande), mostrando que la presencia de lignina en altas concentraciones en las películas resulta en la obtención de materiales más oscuros, esto es posible por la coloración café oscura de dicho componente. Se puede concluir que los materiales tienden al color rojo profundo cuando se incrementa el contenido de lignina.

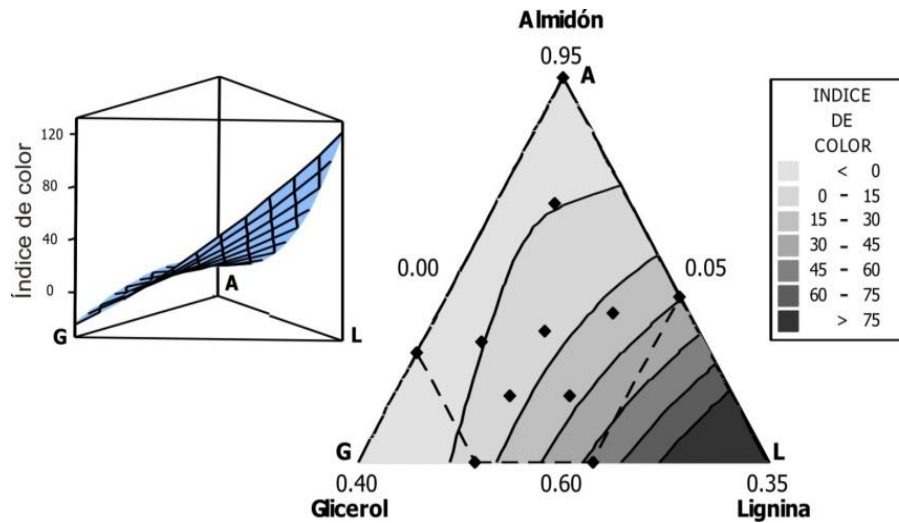


Figura 5.4 Índice de color como función de la composición de la mezcla

En la Figura 5.4 se puede observar que la combinación de almidón-glicerol con bajos contenidos de lignina se obtienen materiales con coloración clara, el efecto contrario se tiene cuando se incrementa la concentración de lignina, independientemente de la combinación de altos o bajos porcentajes de almidón y glicerol.

5.3 Caracterización propiedades mecánicas.

En la Figura 5.5 se muestran películas durante un ensayo para determinar las propiedades mecánicas (tensión, elongación y módulo de Young).

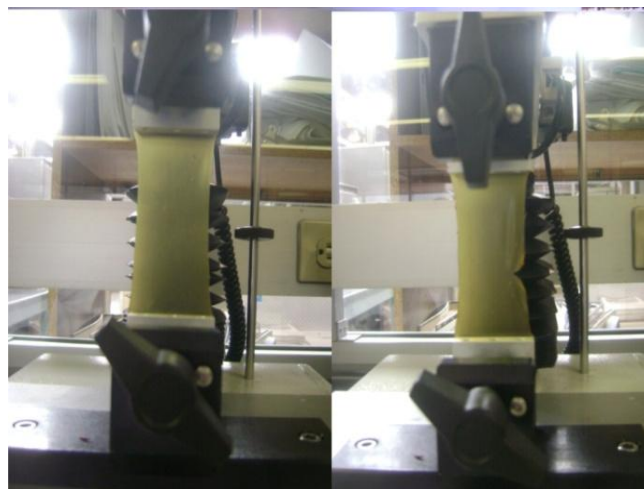


Figura 5.5 Película durante un ensayo en el texturómetro

En la Figura 5.6 se puede observar la comparación de medias de las propiedades mecánicas a partir de la prueba de Tukey ($p < 0.05$).

| | | Tensión (MPa) | | | | | | | | | | |
|------------------|--|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Media (MPa) | | 0.624 | 0.726 | 0.862 | 1.252 | 1.614 | 2.122 | 2.342 | 2.909 | 2.964 | 4.473 | 6.952 |
| Película | | 1 | 5 | 7 | 2 | 11 | 9 | 3 | 6 | 10 | 8 | 4 |
| | | | | | | | | | | | B | A |
| | | | | | EF | E | D | D | C | C | | |
| | | | FG | | | | | | | | | |
| | | G | G | | | | | | | | | |
| % Lignina | | 10 | 20 | 5 | 10 | 15 | 20 | 15 | 5 | 10 | 0 | 0 |
| | | Elongación (%) | | | | | | | | | | |
| Media (MPa) | | 5.566 | 9.116 | 11.82 | 12.24 | 15.55 | 19.81 | 21.25 | 21.88 | 25.04 | 27.44 | 31.18 |
| Película | | 7 | 1 | 4 | 2 | 9 | 10 | 3 | 11 | 5 | 8 | 6 |
| | | | | | | | | | | AB | AB | A |
| | | | | | | | | BC | BC | | | |
| | | | | | | | BCD | | | | | |
| | | | | DEF | CDE | | | | | | | |
| | | | EF | DEF | | | | | | | | |
| | | F | | | | | | | | | | |
| % Lignina | | 5 | 10 | 0 | 10 | 20 | 10 | 15 | 15 | 20 | 0 | 5 |
| | | Módulo de Young (MPa) | | | | | | | | | | |
| Media (MPa) | | 10.61 | 13.42 | 16.27 | 17.67 | 20.66 | 25.89 | 31.42 | 45.88 | 60.25 | 63.71 | 111.7 |
| Película | | 1 | 4 | 2 | 5 | 7 | 6 | 11 | 10 | 3 | 9 | 8 |
| | | | | | | | | | | BC | B | A |
| | | | | | | | | | CD | | | |
| | | | | | | | | DE | | | | |
| | | | | EF | EF | EF | EF | | | | | |
| | | F | F | | | | | | | | | |
| % Lignina | | 10 | 0 | 10 | 20 | 5 | 5 | 15 | 10 | 15 | 20 | 0 |

Figura 5.6 Comparación de medias de las propiedades mecánicas para las diferentes formulaciones ($p < 0.05$).

En la Tabla 5.2 se muestran las medias de las propiedades mecánicas para cada una de las formulaciones, las letras seguidas a cada resultado corresponden a la prueba de análisis estadístico, donde se observa que existieron diferencias significativas entre las formulaciones para cada propiedad mecánica ($p < 0.05$).

Tabla 5.2 Propiedades mecánicas de las diferentes películas ($p < 0.05$)

| Película | Composición Alm-Gli-Lig (%) | Tensión (MPa) | Elongación (%) | Módulo de Young (MPa) |
|----------|-----------------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|
| 1 | 60-30-10 | 0.63 ± 0.08^g | 9.12 ± 1.62^{ef} | 10.61 ± 3.03^f |
| 2 | 66-24-10 | 1.25 ± 0.12^{ef} | 12.24 ± 3.91^{def} | 16.27 ± 3.07^{ef} |
| 3 | 66-19-15 | 2.34 ± 0.38^d | 21.25 ± 4.06^{bc} | 60.25 ± 9.23^{bc} |
| 4 | 95-5-0 | 6.95 ± 0.37^a | 11.82 ± 2.82^{def} | 13.42 ± 2.93^f |
| 5 | 60-20-20 | 0.73 ± 0.1^g | 25.04 ± 2.67^{ab} | 17.67 ± 4.34^{ef} |
| 6 | 71-24-5 | 2.91 ± 0.1^c | 31.18 ± 4.90^a | 25.89 ± 6.56^{ef} |
| 7 | 83.5-11.5-5 | 0.86 ± 0.18^{fg} | 5.57 ± 0.89^f | 20.66 ± 6.51^{ef} |
| 8 | 70-30-0 | 4.47 ± 0.1^b | 27.44 ± 7.51^{ab} | 111.68 ± 19.09^a |
| 9 | 75-5-20 | 2.12 ± 0.25^d | 15.55 ± 2.49^{cde} | 63.71 ± 6.82^b |
| 10 | 72-18-10 | 2.96 ± 0.33^c | 19.81 ± 2.75^{bcd} | 45.88 ± 7.00^{cd} |
| 11 | 73.5-11.5-15 | 1.61 ± 0.23^e | 21.88 ± 3.08^{bc} | 31.42 ± 7.51^{de} |

Los materiales obtenidos presentaron un rango de valores de tensión que van de 0.63 MPa hasta 2.96 MPa cuando se encuentran presentes los tres componentes. Estos resultados indican una disminución de esta propiedad mecánica por la incorporación de lignina en la matriz de almidón y plastificante, obteniendo valores significativamente menores ($p < 0.05$) con respecto a las películas que solo se constituyen por almidón y glicerol, siendo los valores de tensión relativamente altos (4.47 - 6.95 MPa).

Esta tendencia de resultados es inversa en los diferentes contenidos de lignina, es decir, cuando se encuentra presente en un 5 y 15%, los resultados muestran un incremento en el valor de tensión de aproximadamente 70.45% y 31.20% respectivamente. Caso contrario se presenta en porcentajes de lignina de 10 y 20% donde dicho valor disminuye 78.72% y 65.57% respectivamente, esto se da cuando para un valor fijo de lignina se incrementa el contenido de glicerol y se disminuye el almidón. Estos resultados son significativamente diferentes ($p < 0.05$) entre los valores obtenidos para cada porcentaje de lignina presente, así mismo para los materiales compuestos por almidón y glicerol. Los valores más altos de tensión involucran un contenido de glicerol entre 18-24%, y diferentes porcentajes de lignina (5, 10 y 15%), así como contenidos de almidón relativamente iguales. Estos resultados pudieran indicar que las películas obtenidas presentan menor cohesividad entre los componentes empleados.

En el caso de la elongación, propiedad que determina la flexibilidad de las películas, no fue afectada por la presencia de lignina, ya que se obtuvieron materiales con poca elasticidad incluyendo los materiales compuestos por almidón y glicerol. La mayor elongación para una película que contiene lignina fue de 31.18% (película 6), sin embargo su variabilidad no es distinta de la película cuya composición es 70:30 almidón-glicerol (película 8). Un análisis de varianza mostró que estos materiales no son significativamente diferentes ($p > 0.05$), tanto para los materiales con lignina en su composición como aquellas que solo se componen por almidón y glicerol.

Comparando cada porcentaje de lignina, el comportamiento de la elongación es en algunos casos ligeramente mayor provocado por un aumento en el contenido de glicerol, las mayores diferencias se presentan para un 5% de lignina, aproximadamente 82.14% entre los materiales que conforman esta composición (películas 6 y 7). Por otro lado, para un 10% de lignina, se tiene una disminución en la elasticidad, aunque no es muy notable entre las películas 10 y 2 o 2 y 1, pero si se presenta una disminución de casi el 54% entre los materiales 10 y 1 para esta composición. Los materiales compuestos por almidón y glicerol se tiene un incremento en la elongación que pasa de 11.82% a 27.44%, este aumento se presenta debido a un mayor contenido de glicerol en la película con mayor elongación (película 8).

En lo que se refiere al módulo de Young o módulo de elasticidad, es la medida fundamental de rigidez de la película. En el diagrama de la Figura 5.4, se observa hacia el lado derecho los materiales con mayor módulo de Young, y representaron los materiales con mejor manejabilidad, caso contrario a los materiales del lado izquierdo fueron más rígidos. En el caso específico de los materiales compuestos por almidón-glicerol (películas 8 y 4), el mayor módulo de Young obtenido, también representa uno de los materiales con mayor elasticidad, lo cual se debe a la presencia de un alto contenido de glicerol (película 8), caso contrario se presenta en el material con menor concentración de glicerol (película 4) que obtuvo el menor valor del módulo de elasticidad, con una diferencia de aproximadamente el 88%, siendo este un material de difícil manejo debido a su fragilidad, presentando también poca elasticidad. Asimismo los materiales que contienen los tres componentes en algunos casos son significativamente diferentes ($p < 0.05$).

Lo anterior nos indica que la presencia de glicerol es necesaria para permitir una mayor interacción intermolecular, ayudando al movimiento de las cadenas y proporcionando

buenos materiales y con mejor manejabilidad (Oses, 2006). La presencia de lignina podría disminuir en cierto grado la dependencia de plastificante.

5.3.1 Efecto de los componentes en la tensión de los materiales.

Para determinar el efecto de los componentes o sus interacciones en la respuesta, se utilizaron los datos experimentales y fueron ajustados significativamente a través de un modelo cubico especial ($p < 0.05$; $R^2 = 0.86$), mediante la ecuación 5.3 y en la Figura 5.7 se muestra la superficie de respuesta/contorno obtenida a partir de dicho modelo, explicando el comportamiento de la tensión como función de la composición de las películas.

Tensión (MPa)

$$= 2.02 * A + 34.87 * G + 98.10 * L - 8.81 * A * G - 22.85 * A * L - 100.64 * G * L + 22.31 * A * G * L \quad \text{Ec. 5.3}$$

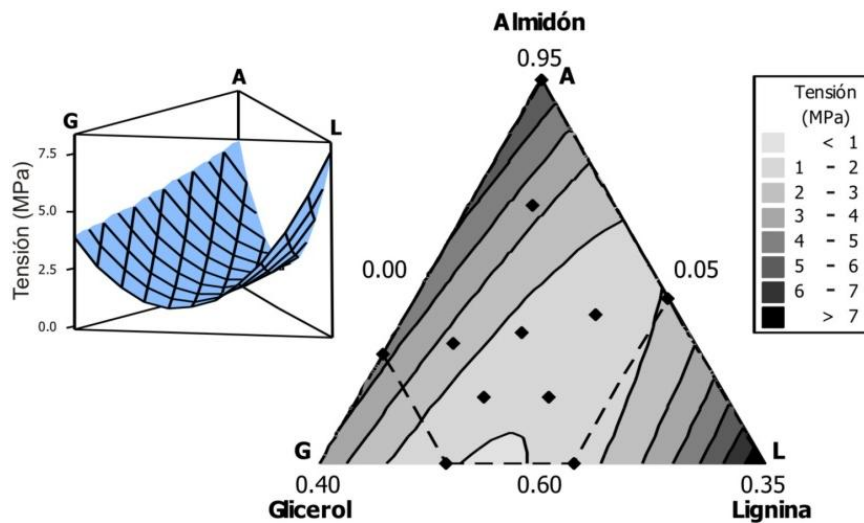


Figura 5.7 Tensión como función de la composición de la mezcla.

La lignina representa el mayor efecto sobre la tensión, y en conjunto con los otros dos componentes representaron efectos lineales positivos sobre la respuesta, aunque sus interacciones son negativas, siendo el termino glicerol-lignina quien representa el efecto negativo más grande contribuyendo a disminuir en mayor medida a la resistencia de la película. La interacción entre los tres componentes representa un efecto positivo importante sobre la tensión. En la Figura 5.7 se observa que contenidos de lignina

menores al 5% inducirían a una mayor resistencia de los materiales, ello con la combinación de bajos porcentajes de glicerol y mayores contenidos de almidón, en contraparte una combinación alta de glicerol y baja de almidón (alrededor de 60%), así como porcentajes entre 10-15% de lignina permite la obtención de materiales con muy baja resistencia (menor a 1 MPa). La mayor área que representa la obtención de materiales con menor resistencia, se encuentra aproximadamente entre 8-20% de lignina. También se aprecia que mayores contenidos de glicerol inducen a la disminución en la respuesta (tensión).

5.3.2 Efecto de los componentes en la elongación de los materiales.

Para explicar el comportamiento de esta propiedad en función de los tres componentes se realizó un análisis de regresión el estudio de los componentes y sus interacciones sobre la respuesta. El valor de correlación es bajo ($p < 0.05$; $R^2 = 0.53$), en éste modelo se eliminó la interacción almidón-glicerol, debido a que su valor p no es significativo sobre la respuesta, aun con la eliminación de dicha interacción del modelo, el valor R^2 es prácticamente la mitad, lo que significa que solo se predice la mitad de la respuesta. El modelo que representa la elongación en función de los componentes es la ecuación 5.4 y en la Figura 5.8 se muestra la gráfica de superficie/contorno obtenida a partir del modelo.

Elongación (%)

$$= 1.13 * A + 14.11 * G + 388.54 * L - 84.47 * A * L - 296.34 * G * L + 63.48 * A * G * L \quad \text{Ec. 5.4}$$

Los componentes lineales presentaron efectos positivos sobre la respuesta, siendo muy grande el efecto de la lignina, sin embargo las interacciones cuadráticas que involucran este componente son antagónicas sobre la elongación obteniendo materiales con menor elasticidad, así mismo la interacción que involucra los tres componentes es positiva. Posiblemente los datos de elongación no se ajustan adecuadamente al modelo debido a las interacciones irregulares entre los polímeros, es decir, no existe una correlación entre la capacidad de romperse y volver a formarse interacciones en el estiramiento con la composición, obteniendo variabilidad en los resultados de elongación.

En la Figura 5.8 puede observarse la irregularidad que presenta esta propiedad mecánica. La mayoría de las formulaciones obtenidas en porcentajes entre 10 y 20% representan bajos valores de elasticidad. Para incrementar la elasticidad de este tipo de materiales, se

tendría que trabajar con bajos porcentajes de lignina o bien incrementando dicho porcentaje, que sería mayor al que fue experimentado en este estudio (mayor a 20%).

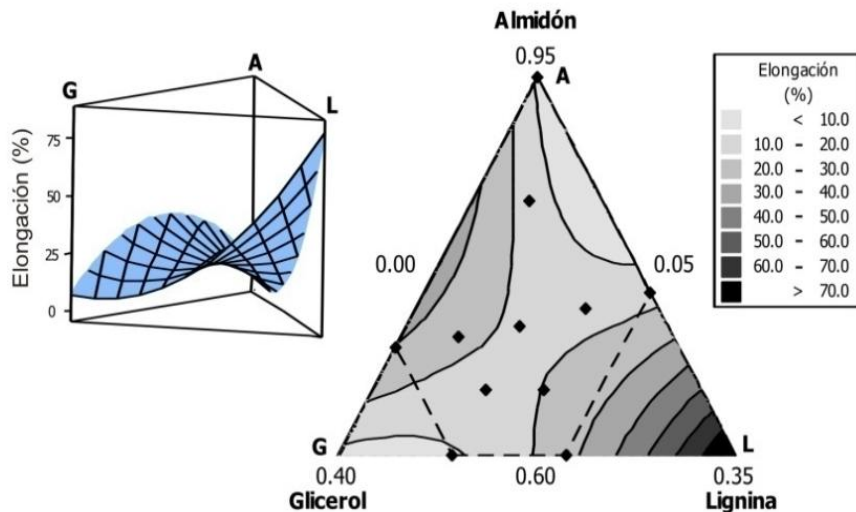


Figura 5.8 Elongación como función de la composición de la mezcla

5.3.3 Efecto de los componentes en el módulo de Young de los materiales.

De la misma forma que para la tensión y elongación, se realizó un análisis de regresión, para explicar los efectos de los componentes sobre el módulo de Young. El modelo se representa en la ecuación 5.5. Sin embargo este modelo no ajusta los datos adecuadamente, debido a su valor de correlación bajo ($p < 0.05$; $R^2 = 0.46$), este valor bajo se debe a la dependencia de la tensión y elongación, y debido a que esta última presentó mucha variabilidad y representa de la misma forma un valor de ajuste bajo. En la Figura 5.9 se muestra la superficie de respuesta/contorno a partir de este modelo.

$$\text{Módulo de Young (MPa)} = -1.69 * A + 52.87 * G + 82.44 * L - 100.98 * G * L \quad \text{Ec. 5.5}$$

El almidón representa un efecto negativo, mientras que el glicerol y lignina presentan efectos positivos sobre la respuesta, siendo más grandes en comparación al almidón, y es en mayor medida influenciado por la lignina. La interacción glicerol-lignina, representa el efecto más grande sobre el módulo de Young, aunque es negativa, induciendo la disminución de esta respuesta, y obteniendo materiales frágiles debido también a su poca elasticidad. Las interacciones entre almidón-lignina y almidón-glicerol no fueron incluidas

en el modelo debido a que su presencia en el desarrollo del mismo, no representaron valores significativos en la respuesta ($p > 0.05$).

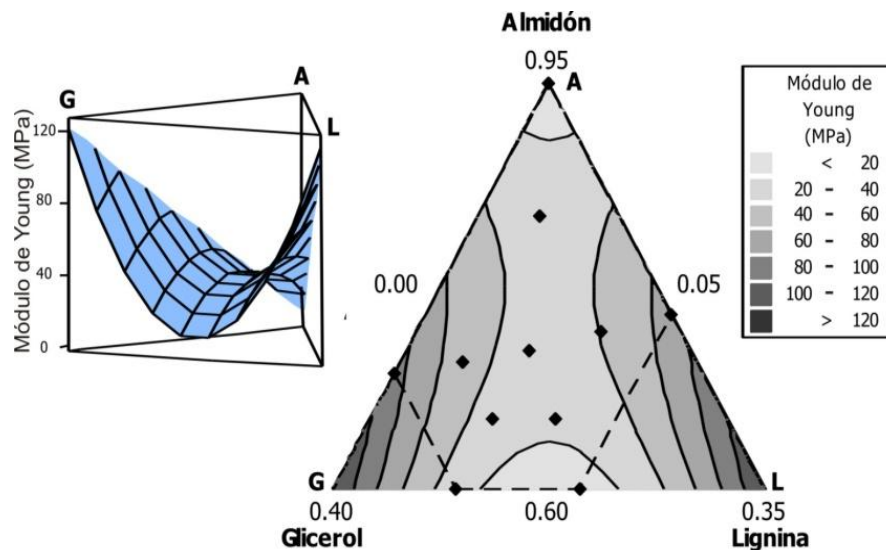


Figura 5.9 Módulo de Young como función de la composición de la mezcla.

5.3.4 Comparación de las propiedades mecánicas con otros estudios.

En la Tabla 5.3 se muestra una comparación de las propiedades mecánicas de diferentes sistemas poliméricos y biopolímeros que involucran lignina, almidón y glicerol.

En la Tabla 5.3 se puede verificar que los resultados obtenidos en este estudio son similares a los reportados en otros trabajos que emplean sistemas similares de almidón-lignina, por ejemplo para un 20% de lignina Baumberger *et al* (1997), mediante extrusión para obtención de películas, reportaron un valor de 2.2 MPa. En el presente trabajo se tienen 2.12 MPa y 0.73 MPa que corresponden a 5 y 20% de glicerol respectivamente, mientras que en la elongación los resultados obtenidos (15.55% y 25.04%) son menores a los reportados por Baumberger *et al* (43%). Bajo el mismo método de formación de películas (vaciado en placa), los autores mencionados reportan un valor de tensión constante de 0.93 ± 0.13 MPa, cuando el contenido de lignina se encuentra entre 10 y 30%, siendo un valor menor para la mayoría de los resultados obtenidos en el presente estudio. En cuanto a la elongación los resultados de Baumberger *et al*, son aproximadamente 4 veces mayor que el valor más alto obtenido en este estudio (31.18 %, para un 5% de lignina).

Tabla 5.3 Propiedades mecánicas de diferentes estudios.

| Referencia | Tipo de película | Tensión (MPa) | Elongación (%) | Módulo de Young (MPa) |
|---|--|---------------|-----------------|-----------------------|
| López <i>et al</i> , 2013 | Almidón de maíz nativo-almidón acetilado-glicerol (extrusión) | 10.31 - 27.09 | 2.59 - 20.14 | -- |
| Pelissari <i>et al</i> , 2012 | Almidón de Tapioca-glicerol-quitosano (extrusión) | 0.88 - 2.71 | 21.95 - 74.04 | 14.76 - 140.36 |
| Alves <i>et al</i> , 2007 | Almidón de tapioca, amilosa y glicerol (casting) | 2.2 - 52.8 | 5.2 - 263.1 | 0.2 - 80.6 |
| Pushpadass <i>et al</i> , 2010 | Almidón de maíz-polietileno de baja densidad-glicerol (extrusión) | 1.6 - 4.9 | 21.0 - 56.0 | 24.1 - 272.3 |
| Galdeano <i>et al.</i> , (2009b) | Almidón de avena-glicerol (casting) | 2 - 39 | 3 - 111 | 6 - 1338 |
| Pushpadass <i>et al</i> , 2009 | Almidón de maíz-glicerol-acido esteárico (extrusión) | 0.23 - 2.91 | 45.79 - 90.83 | 2.89 - 37.94 |
| Morandim-Giannetti <i>et al</i> , 2012 | PP-Fibras de coco-lignina-ácido maleico (extrusión) | 10.8 - 20.6 | 2.5 - 14.9 | -- |
| Parra <i>et al</i> , 2004 | Almidón de tapioca-glicerol-glutaraldehido-PEG (casting) | 0.058 - 0.473 | 9.86 - 72.90 | -- |
| Zhang y Han (2006) | Almidón de chícharo-glicerol (casting) | 5.8 | 36.4 | 97.5 |
| Liu <i>et al</i> , 2013 | Almidón de maíz (alta amilosa)-Glicerol-Quitosano (casting) | 1.3 - 19 | 13.5 - 18 | 1.8 - 9-1 |
| Bourtoom y Chinnan, 2008 | Almidón de arroz - quitosano (casting) | 27.5 - 38.1 | 8.1 - 13.0 | -- |
| Reolon-Schmidt <i>et al</i> , 2013 | Almidón de tapioca-glicerol-ácido esteárico (casting) | 10.4 | 6.0 | -- |
| Mali <i>et al</i> , 2006 | Almidón de maíz | 3.8 - 4.3 | 4.0 - 10.0 | -- |
| Mali <i>et al</i> , 2006 | Almidón de tapioca | 9.0 - 17.0 | 9.0 - 28.0 | -- |
| Briston, 1988* | LDPE (extrusión) | 7.6 - 17.3 | 500 | -- |
| Briston, 1988* | HDPE (extrusión) | 17.3 - 34.6 | 300 | -- |
| Briston, 1988* | Poliéster (extrusión) | 178 | 70.0 - 100-0 | -- |
| Kubo y Kadla, 2004 | Oxido de polietileno-lignina organosolv (Alcell) (extrusión) | 5.9 - 22.6 | 0.4 - 44.8 | 440 - 4570 |
| Ciobanu <i>et al</i> , 2005 | Poliuretano-lignina (Flax/soda pulping) (casting) | 15.75 - 29.32 | 317.17 - 380.89 | 17.57 - 38.27 |
| Pucciariello <i>et al</i> , 2004 | Lignina, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), poliestireno atáctico (PS) (extrusión) | 4.4 - 34.5 | 2.5 - 2000 | -- |
| Baumberger <i>et al</i> , 1998 ^a | Almidón de trigo - lignina (Indulin AT) (casting) | 2.3 - 2.5 | 0.2 - 2.0 | -- |
| Morais <i>et al</i> , 2005 | Almidón de maíz-lignosulfonato de sodio-glicerol (extrusión) | 0.5 - 5.6 | 20 - 93 | 3 - 195 |
| Spiridion <i>et al</i> , 2011 | Almidón de maíz - Glicerol- Acido adípico -Lignina de madera (escala laboratorio) y Lignina kraft (comercial) (casting) | 13.9 - 16.9 | 5.5 - 4.8 | 796 - 1024 |
| Presente estudio | Almidón-glicerol (casting) | 4.47 - 6.95 | 11.82 - 27.44 | 13.42 - 111.68 |
| Presente estudio | Almidón-glicerol-lignina (casting) | 0.63 - 2.96 | 5.57 - 31.18 | 10.61 - 63.71 |

*Datos tomados de referencia Bourtoom y Chinnan, 2008.

Por otro lado Morais *et al* (2005) utilizando 2 tipos de lignina obtuvieron en los valores de tensión 4.4 y 5.6 MPa comparado con 2.96 MPa en el presente estudio para un 10% de lignina (72 % Almidón y 18% glicerol) que representa la misma formulación en ambos trabajos. En cuanto a la elongación (19.81%) y módulo de Young (45.88 MPa) representan valores bajos comparados con los reportados por Morais *et al*, (24% y 40% de elongación y 137 MPa, 189 MPa en el módulo de Young). Probablemente la variación en los resultados entre estos estudios y el presente trabajo se deba principalmente al tipo de lignina empleado, ya que la utilización de este componente afecta dichas propiedades.

5.4 Caracterización de permeabilidad al vapor de agua.

La evaluación de la permeabilidad al vapor de agua permite determinar el paso del vapor de agua a través de la pared de los materiales, esta evaluación es importante en aplicaciones donde se busca minimizar la pérdida de humedad de ciertos productos. La determinación se realizó colocando la superficie que estuvo en contacto con la placa durante el secado hacia dentro en la copa de agua (descrito en la sección 4.3.7), tal como se puede observar en el diagrama de la Figura 5.10, los datos fueron calculados de acuerdo a las ecuaciones 2.5 a 2.8.

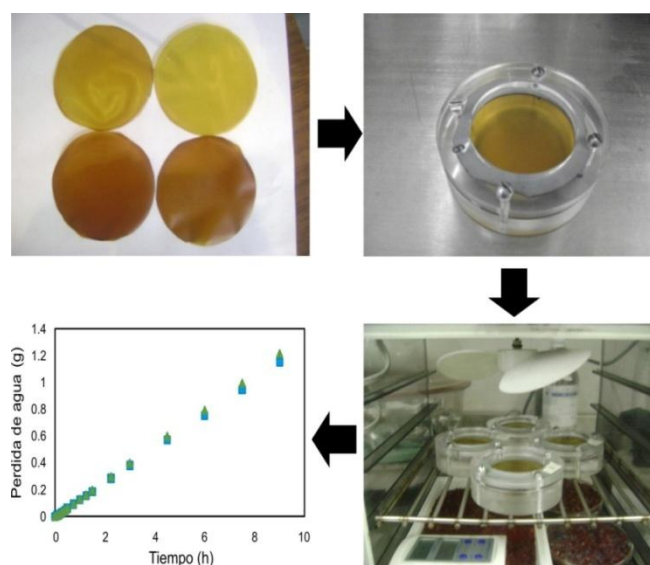


Figura 5.10 Diagrama para la determinación de permeabilidad al vapor de agua.

Los resultados de permeabilidad al vapor de agua se muestran en la Tabla 5.4 y en la Figura 5.11 se muestra la comparación de medias de los tratamientos a partir de la prueba de Tukey ($p < 0.05$).

| Permeabilidad al vapor de agua ($\text{g}^*\text{mm}/\text{h m}^2\text{KPa}$) | | | | | | | | | | |
|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Media ($\text{g}^*\text{mm}/\text{h m}^2\text{KPa}$) | 1.92 | 2.086 | 2.287 | 2.329 | 2.515 | 2.645 | 2.645 | 2.842 | 2.945 | 2.992 |
| Película | 11 | 10 | 9 | 7 | 3 | 5 | 6 | 2 | 1 | 8 |
| | | | | | B | B | B | A | A | A |
| | | | C | C | | | | | | |
| | D | D | | | | | | | | |
| % Lignina | 15 | 10 | 20 | 5 | 15 | 20 | 5 | 10 | 10 | 0 |

Figura 5.11 Comparación de medias de permeabilidad al vapor de agua ($p < 0.05$).

Las películas de la Figura 5.11 presentan los tres componentes (almidón, glicerol y lignina) a excepción de la película 8, compuesto únicamente por almidón y glicerol (70:30). El material 4 presentado en el resto de las pruebas no fue posible llevar a cabo la valoración de permeabilidad al vapor de agua debido a su fragilidad y difícil manejo, por lo cual no se llevó a cabo alguna comparación de resultados en esta propiedad.

Tabla 5.4 Resultados de permeabilidad al vapor de agua ($p < 0.05$).

| Película | Composición Alm-Gli-Lig (%) | WVP ($\text{g}^*\text{mm}/\text{h m}^2\text{KPa}$) |
|----------|-----------------------------------|---|
| 1 | 60-30-10 | 2.95 ± 0.06^a |
| 2 | 66-24-10 | 2.84 ± 0.02^a |
| 3 | 66-19-15 | 2.52 ± 0.03^b |
| 4 | 95-5-0 | -- |
| 5 | 60-20-20 | 2.64 ± 0.10^b |
| 6 | 71-24-5 | 2.65 ± 0.05^b |
| 7 | 83.5-11.5-5 | 2.33 ± 0.04^c |
| 8 | 70-30-0 | 2.99 ± 0.07^a |
| 9 | 75-5-20 | 2.29 ± 0.02^c |
| 10 | 72-18-10 | 2.09 ± 0.07^d |
| 11 | 73.5-11.5-15 | 1.92 ± 0.07^d |

La presencia de lignina en las diferentes películas mostró una disminución en la permeabilidad al vapor de agua, con respecto al material constituido por 70-30% (almidón-glicerol, película 8), a excepción de dos películas (2 y 1) ya que no son significativamente diferentes ($p > 0.05$). La película 1 presenta el mismo contenido de glicerol que la película 8. Los materiales que presentaron menor permeabilidad al vapor de agua fueron las películas 11 y 10, por lo que la combinación de concentraciones entre 10 y 15% de lignina con similares porcentajes de glicerol permitiría reducir la permeabilidad al vapor de agua, en referencia al material con ausencia de lignina.

En cada porcentaje de lignina evaluado, se observan resultados significativamente diferentes ($p < 0.05$), presentando un incremento en la permeabilidad debido a la presencia de un mayor contenido de glicerol y disminución en el contenido de almidón, esto puede atribuirse a una mayor presencia de grupos hidroxilos libres y como consecuencia se incrementa su higroscopicidad. Por otro lado puede explicarse que el plastificante incrementa la velocidad de difusión de agua a través de la película y como consecuencia la permeabilidad al vapor de agua incrementa con el contenido de plastificante (ver Talja *et al.*, 2007). Los autores Bertuzzi *et al* (2007) sugieren que el incremento en la permeabilidad debido al incremento en la concentración de glicerol puede ser debido a las modificaciones estructurales en la matriz del almidón y, a la hidrofiliidad y capacidad del glicerol para retener agua, proporcionando una barrera mínima al movimiento de humedad y favoreciendo la absorción y difusión de moléculas de agua. Así mismo Mali *et al* (2006) mencionan que altos contenidos de glicerol proporcionan más centros activos por la exposición de grupos hidroxilos en los que las moléculas de agua pueden interactuar y ser absorbidas a través del material.

5.4.1 Efecto de los componentes en la permeabilidad al vapor de agua.

Un análisis de regresión fue realizado para determinar el efecto de los componentes o interacciones sobre la permeabilidad al vapor de agua, para ello los datos experimentales se ajustaron a un modelo lineal ($p < 0.05$, $R^2=0.587$). La ecuación que representa dicho modelo es la ecuación 5.6, y en la Figura 5.12 se muestra la gráfica de superficie/contorno a partir del modelo.

$$WVP (g mm/m^2 h kPa) = 0.29 * A + 0.93 * G + 0.37 * L \quad Ec 5.6$$

Las interacciones entre los componentes presentaron efectos no significativos sobre la permeabilidad, por lo cual la tendencia de los componentes llevó a un modelo lineal con un valor R^2 bajo ($R^2 = 0.587$). Los componentes individuales presentaron un efecto positivo sobre la respuesta, siendo el glicerol quien representa el mayor efecto proporcionando materiales con mayor permeabilidad. El valor bajo de R^2 indica que aproximadamente la mitad de los datos es explicado mediante este modelo, siendo estadísticamente significativos ($p < 0.05$).

En la Figura 5.12 se muestra el comportamiento de la permeabilidad al vapor de agua, en la que se observa que la presencia de elevadas concentraciones de glicerol, lleva a

incrementar la permeabilidad, ello debido a su naturaleza hidrofílica. Este comportamiento es independiente del contenido de lignina, también puede observarse que porcentajes bajos de lignina llevan a incrementar la facilidad con la que las moléculas de agua pueden atravesar el material, sugiriendo también que la lignina presente en mayor contenido puede interferir en la red estructural evitando el paso de las moléculas de agua con menor facilidad. Si el objetivo es disminuir la permeabilidad al vapor de agua, se buscarían formulaciones con bajos contenidos de glicerol aproximadamente entre el 10 y 18%, tal como puede observarse en la Figura 5.12.

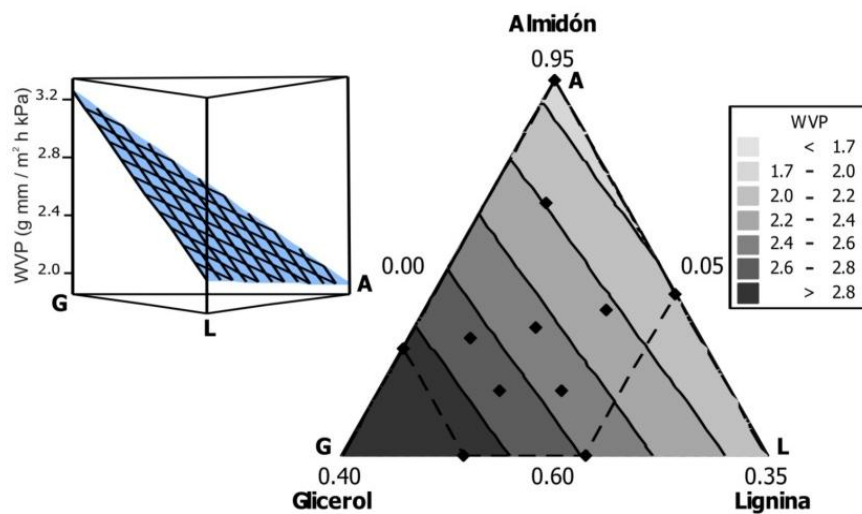


Figura 5.12 Permeabilidad al vapor de agua como función de la composición de la mezcla.

5.4.2 Comparación de resultados de permeabilidad con otros estudios.

En la Tabla 5.5 se muestra la comparación de resultados de permeabilidad al vapor de agua para sistemas almidón-glicerol.

Los resultados obtenidos en el presente estudio fueron comparados con trabajos que involucran sistemas de almidón-glicerol, debido a que los estudios reportados con sistemas almidón-lignina (Baumberger *et al*, 1998; Leprife *et al*, 2004; Morais *et al*, 2004; Spiridion *et al*, 2011) no involucraron un análisis de permeabilidad al vapor de agua, siendo este trabajo el primero donde se realiza este tipo de estudio. Los resultados mostrados en la Tabla 5.5 representan dos métodos por los que se han elaborado las películas (casting y extrusión). Las diferencias en los datos de permeabilidad involucran

muchos factores: tipo de almidón, condiciones de proceso (temperatura, humedad relativa), relación plastificante-almidón, componentes adicionales, etc., sin embargo son un referente para observar en que rango de resultados se encuentran los valores obtenidos en este estudio. Esta comparación nos permite observar que la utilización de lignina podría disminuir la permeabilidad al vapor de agua, de acuerdo al análisis realizado en la sección 5.4.1.

Tabla 5.5 Resultados de permeabilidad al vapor de agua de diferentes sistemas de almidón-glicerol.

| Referencia | Tipo de película/método | WVP (g mm/h m ² KPa) |
|----------------------------------|--|------------------------------------|
| Pushpadass <i>et al</i> (2009) | Almidón de maíz-glicerol-acido esteárico/Extrusión | 12.4 a 19.9 |
| Alves <i>et al</i> (2007) | Almidón de tapioca-glicerol/ Casting | 8.64 - 17.6 |
| Pushpadass <i>et al</i> (2010) | Almidón de maíz-polietileno de baja densidad plastificados-glicerol/ Extrusión | 6.8 a 10.4 |
| Olivato <i>et al</i> (2013) | Almidón/PBAT-glicerol-ácido tartárico/ Extrusión | 2.318 - 3.17 |
| Presente estudio | Almidón de maíz-Glicerol/ Casting | 2.99 |
| Presente estudio | Almidón de maíz-Glicerol-Lignina/ Casting | 1.92 - 2.95 |
| Zhang y Han (2006) | Almidón de chícharo-glicerol/ Casting | 1.90-2.75 |
| Flores <i>et al</i> (2010) | Almidón de tapioca-glicerol-goma xantana-sorbato de potasio / Extrusión | 1.33 - 2.41 |
| Pelissari <i>et al</i> (2012) | Almidón de Tapioca-glicerol/ Extrusión | 0.5 - 0.799 |
| López <i>et al</i> (2013) | Almidón de maíz nativo-almidón acetilado-glicerol/ Extrusión | 0.317 - 0.508 |
| Bourtoom y Chinnan, 2008 | Almidón de arroz-quitosano/ Casting | 0.171 - 0.295 |
| Galdeano <i>et al</i> (2009a) | Almidón de avena-glicerol/ Extrusión | 0.081 |
| Galdeano <i>et al.</i> , (2009b) | Almidón de avena-glicerol/Casting | 0.015 |
| Taylor, 1986* | Celofán | 0.302 |
| Briston, 1988* | Polietileno baja densidad | 1.29x10 ⁻⁰³ |
| Briston, 1988* | Polietileno alta densidad | 0.00083 |

*Datos tomado de referencia Bourtoom y Chinnan, 2008.

5.5 Caracterización de micro-estructura.

El análisis tanto de la micro-estructura de los materiales como las interacciones moleculares de los componentes es una de las formas de relacionar el desempeño de las propiedades de barrera con las propiedades mecánicas debido a que la forma y disposición de las cadenas poliméricas repercute directamente en sus propiedades.

Para la caracterización de la micro-estructura de las películas desarrolladas se utilizó la observación por SEM, la técnica de espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) se empleó para investigar las interacciones moleculares entre los componentes. Asimismo se realizó la determinación de ángulo de contacto para investigar el comportamiento de las superficies de las películas. Los resultados de estas observaciones son discutidas en seguida.

5.5.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

5.5.1.1 Análisis FTIR de los componentes de la mezcla.

La lignina es una molécula que tiene una composición y estructura variable porque depende del material de origen y el método empleado en su extracción. El análisis por FTIR permite determinar los grupos funcionales que componen la estructura química de la lignina. En la Tabla 5.6 se muestra la asignación de las principales bandas de absorción presentes en el espectro FTIR de la lignina, el cual se muestra en la Figura 5.13.

Tabla 5.6 Asignación de bandas del espectro FTIR de la lignina

| Longitud de onda (cm^{-1}) | Asignación- Tipo de vibración |
|--|--|
| 1. 3393.31 | Tensión enlace -OH |
| 2. 3004.17 | C-H aromático |
| 3. 2934.35 | Tensión asimétrica -CH alifático |
| 4. 2853.39 | Tensión simétrica -CH alifático |
| 5. 1577.65 | Anillo aromático (tensión C=C de unidades guaiacilo y siringilo) |
| 6. 1512.87 | Anillo aromático (vibración C=C de unidades guaiacilo y siringilo) |
| 7. 1417.64 | Anillo aromático (deformación O-CH ₃ en unidades guaiacilo y siringilo) |
| 8. 1341.46 | Vibración C-O anillo tipo siringilo |
| 9. 1264.24 | Vibración C-O en estructuras de tipo guaiacilo |
| 10. 1126.08 | v-(C-O-C) éter |
| 11. 1044.89 | Estiramiento -OH, alcohol primario en C-O-H |
| 12. 924.72 | Flexión C-O |
| 13. 834.85 | Flexión C-H aromático (fuera del plano) |

En el espectro de FTIR de la lignina, las señales (5), (6) y (7) indican la presencia de anillos aromáticos, así lo confirman (2) y (13) que se deben a las vibraciones del hidrógeno en estas estructuras. Las señales (1) y (11) se originan por la presencia del grupo hidroxilo en la molécula y en conjunto con (12), éstas son características del alcohol primario. En lo que corresponde a (3) y (4), se deben a la vibración de los grupos alifáticos presentes como sustituyentes o como cadenas adyacentes en la estructura. Esta información confirma que la molécula de lignina contiene unidades fenólicas sustituidas por grupos alifáticos. Las unidades fenólicas presentes en la molécula son del tipo siringilo y guaiacilo, las señales localizadas en (8) y (9) lo confirman. La molécula mantiene unidos a estos componentes aromáticos mediante enlaces tipo éter, siendo (10) la señal característica que lo asegura. En el espectro también se observa un pequeño hombro a 1648.36 cm^{-1} que puede asignarse a la vibración $\nu\text{-CO}$ de un grupo carbonilo, esta señal junto con (1) indican la presencia de un grupo ácido carboxílico que explica el hecho de que la lignina sólo sea soluble en solventes alcalinos.

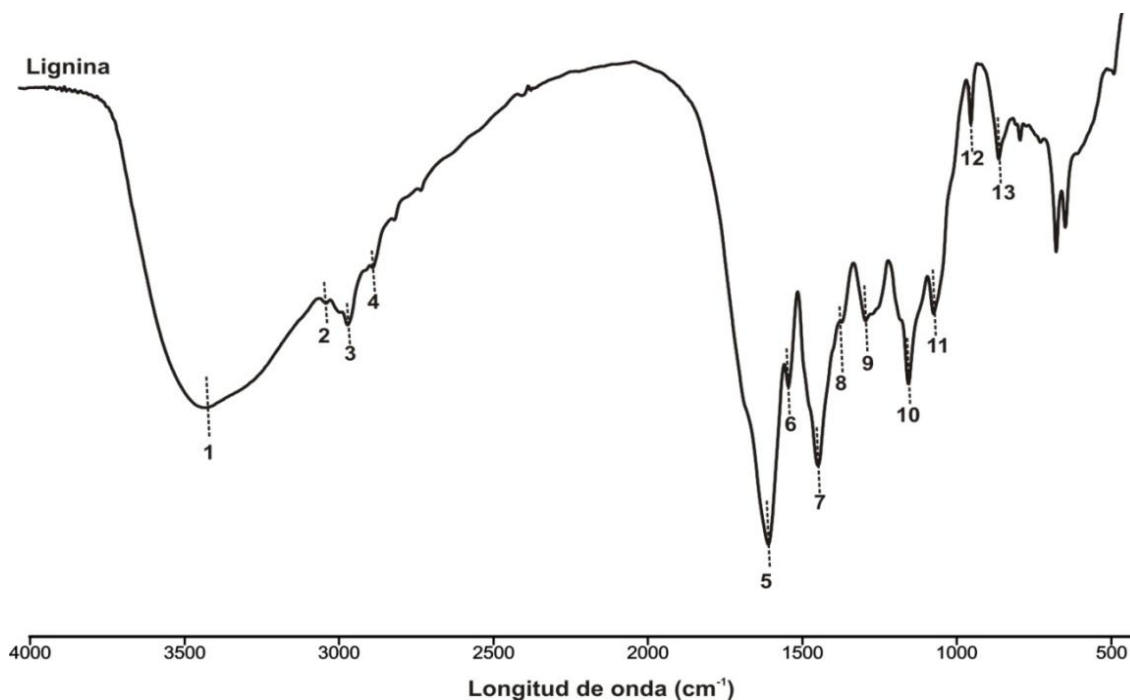


Figura 5.13 Espectro FTIR de la lignina.

En la Tabla 5.7 se muestra la asignación de las principales bandas de absorción presentes en el espectro FTIR del almidón, y en la Figura 5.14 su espectro FTIR.

Tabla 5.7 Asignación de bandas del espectro FTIR del almidón.

| Longitud de onda (cm ⁻¹) | Asignación-Tipo de vibración |
|--------------------------------------|--|
| 1. 3390.42 | Tensión enlace -OH |
| 2. 2930.13 | Tensión asimétrica -CH, asociado al anillo de glucopiranososa |
| 3. 2889.81 | Tensión simétrica C-H |
| 4. 1640.57 | Flexión OH, (δ -OH) asociado a la presencia de agua en polisacáridos |
| 5. 1460.46 | Flexión CH ₂ |
| 6. 1420.1 | Flexión CH ₂ |
| 7. 1370.32 | Deformación simétrica -CH ₂ |
| 8. 1241.22 | Estiramiento C-O en C-O-C y C-O-H (CH ₂ OH cadena lateral) |
| 9. 1158.79 | Estiramiento C-O, C-C asociados a carbohidratos |
| 10. 1081.89 | Estiramiento C-O, asociado a carbohidratos |
| 11. 1015.05 | Estiramiento C-O, asociado con el enlace C-OH |
| 12. 991.929 | Relacionado al enlace intramolecular de los grupos OH en C-6 |
| 13. 928.299 | Modo de vibración del enlace α -1,4 glucosídicos (C-O-C) |
| 14. 860.324 | Deformación CH ₂ |
| 15. 764.589 | Estiramiento C-C |

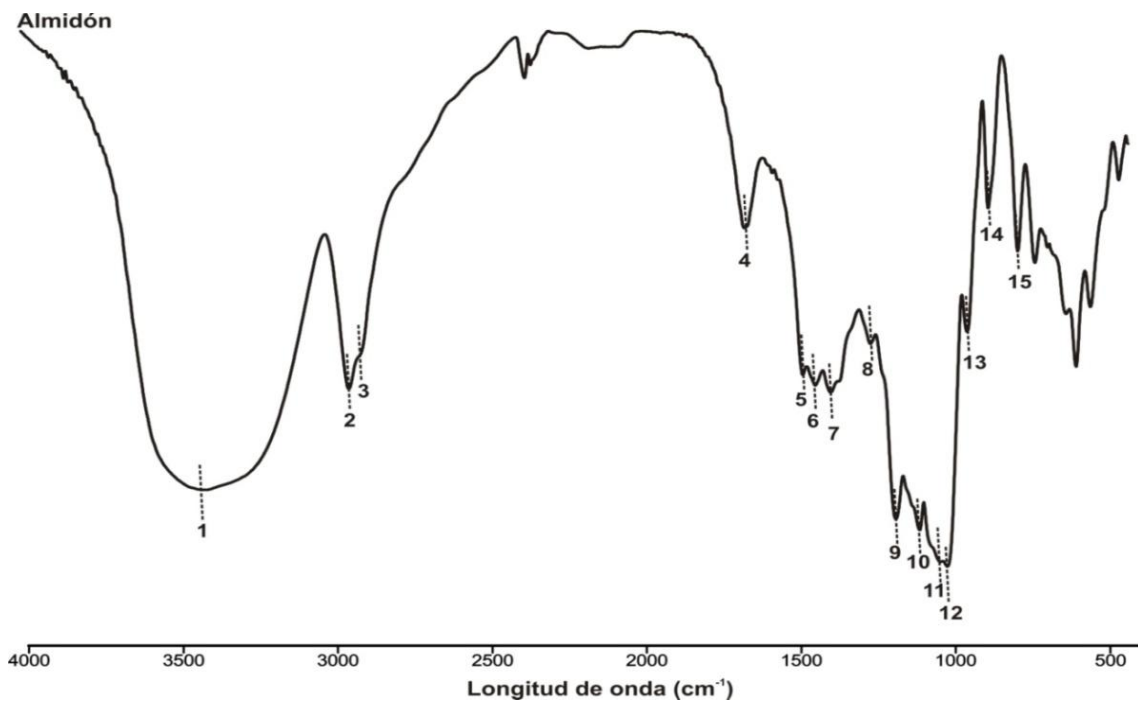


Figura 5.14 Espectro FTIR del almidón.

La señal en (1) es originada por la presencia de grupos hidroxilo ligados inter e intramolecularmente a la molécula del almidón (Herrera-Brandelero *et al*, 2011; Pushpadass *et al*, 2009), la señal en (12) confirma el enlace intramolecular del grupo OH, y en (4) la

presencia de agua en el polisacárido (Pushpadass *et al*, 2009). Las señales mostradas en (2) y (3) se deben a las vibraciones de los grupos CH alifáticos presentes en las cadenas del almidón, y los modos de vibración de flexión de estos grupos se encuentran en las señales (5), (6) y (7). Las bandas de absorción ubicadas en (8), (9), (10) y (11) son características del estiramiento de grupos C-O presentes en las diferentes estructuras que constituyen el esqueleto del polisacárido (Spiridion *et al*, 2011), así mismo las señales en (13), (14) y (15) se asocian a las diferentes vibraciones en el anillo de anhidroglucosa.

En la Figura 5.15 se muestra el espectro FTIR del glicerol y en la Tabla 5.8 su respectiva asignación de bandas.

Tabla 5.8 Asignación de bandas del espectro FTIR del glicerol

| Longitud de onda (cm-1) | Asignación-Tipo de vibración |
|-------------------------|---|
| 1. 3330.3 | Tensión enlace –OH |
| 2. 2937.33 | Tensión asimétrica C-H |
| 3. 2882.82 | Tensión simétrica C-H |
| 4. 1641.84 | Flexión OH |
| 5. 1417.1 | Flexión CH ₂ |
| 6. 1329.04 | Flexión C-H terciario (CH bending) |
| 7. 1213.69 | Tensión C-OH (alcohol secundario altamente simétrico) |
| 8. 1111.2 | Tensión C-O (alcohol secundario en R ₂ CH-OH, C-O str) |
| 9. 1043.19 | Estiramiento -OH, alcohol primario en C-O-H |
| 10. 994.41 | Estiramiento C-O, asociado con el enlace C-OH |
| 11. 924.5 | Flexión OH fuera del plano (ν -OH) |
| 12. 854.57 | Deformación CH ₂ |

La señal en (1) es asociada a grupos hidroxilo del glicerol acoplado con absorciones características de alcoholes primarios y secundarios originadas en las señales (4), (7), (9) y (11). En lo que corresponde a las señales (2), (3) y (6), se deben a la vibración de grupos C-H alifáticos, relacionados también con modos de flexión de grupos CH₂ (señales 5, 8 y 12). El espectro del glicerol también muestra vibraciones de los grupos C-O presentes en estructuras de alcoholes primarios o secundarios (señales 8 y 10).

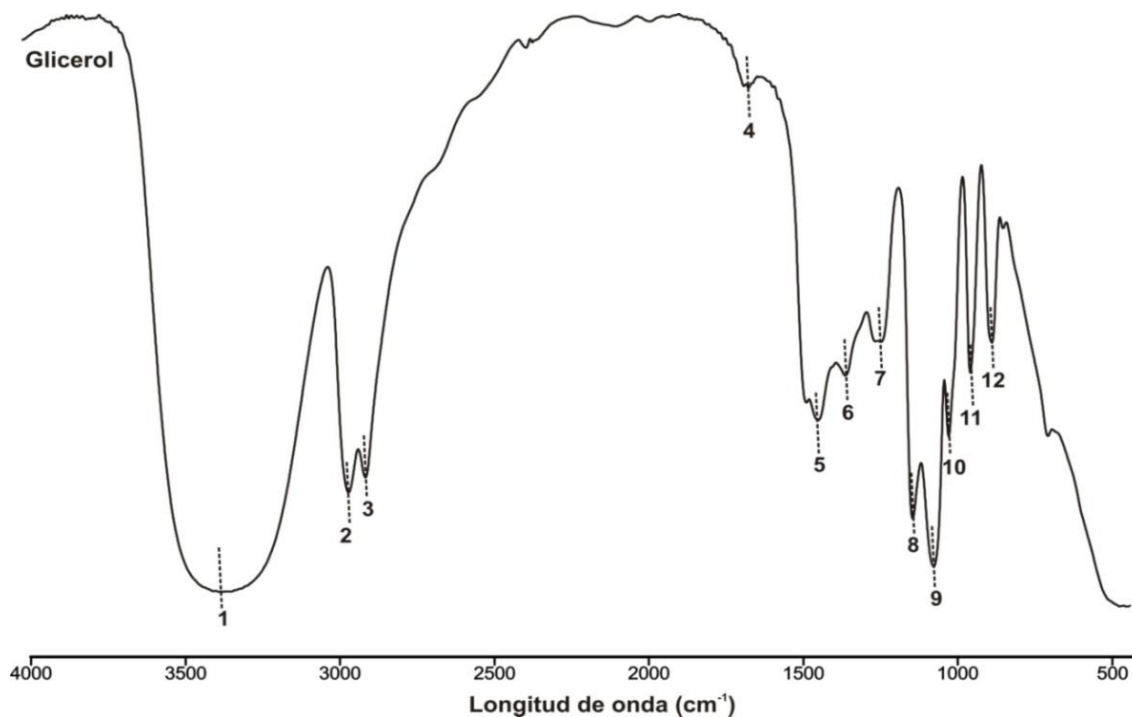


Figura 5.15 Espectro FTIR del glicerol

5.5.1.2 Análisis FTIR de las películas.

En la Figura 5.16 se muestran los espectros FTIR de las películas desarrolladas, en cada una se muestra la composición de acuerdo al diseño experimental.

En los espectros de los materiales se observa una banda amplia en (1) originada por la presencia de grupos hidroxilo enlazados en la estructura de los materiales y en conjunto con las señales (15) y (4) son característicos de alcoholes primarios, la primera confirma enlaces intra-moleculares de los grupos OH y la segunda indica la presencia de agua, esta señal es muy marcada en películas constituidas por almidón y glicerol (películas 4 y 8), y muy débil en las muestras que contienen lignina, debido al carácter relativamente hidrofóbico de este componente, apareciendo un pequeño hombro sobre el cual se superpone una señal más amplia correspondiente al anillo aromático de la lignina (5), lo cual también se confirma la presencia de esta estructura en (7). Esta señal crece ligeramente en intensidad debido al aumento en la concentración de la lignina, ya que las muestras que no la contienen, la señal es más débil y pequeña, debido también a flexión de grupos CH_2 de la estructura del almidón.

Las películas que contienen lignina como componente presentan una ligera señal alrededor de $1500-1512\text{ cm}^{-1}$ debido a las vibraciones del enlace C=C en unidades guaiacilo y siringilo de la molécula (Macorra, 2004, Boeriu *et al*, 2004).

Las señales localizadas en (2) y (3) confirman las vibraciones de los grupos alifáticos presentes también en los componentes puros, propios de cada estructura, mismos que no cambian en intensidad por el aumento o disminución de algún componente. Las bandas de absorción ubicadas en (9), (11), (13) y (14), son características de vibraciones de estiramiento de grupos CO presentes en el polisacárido.

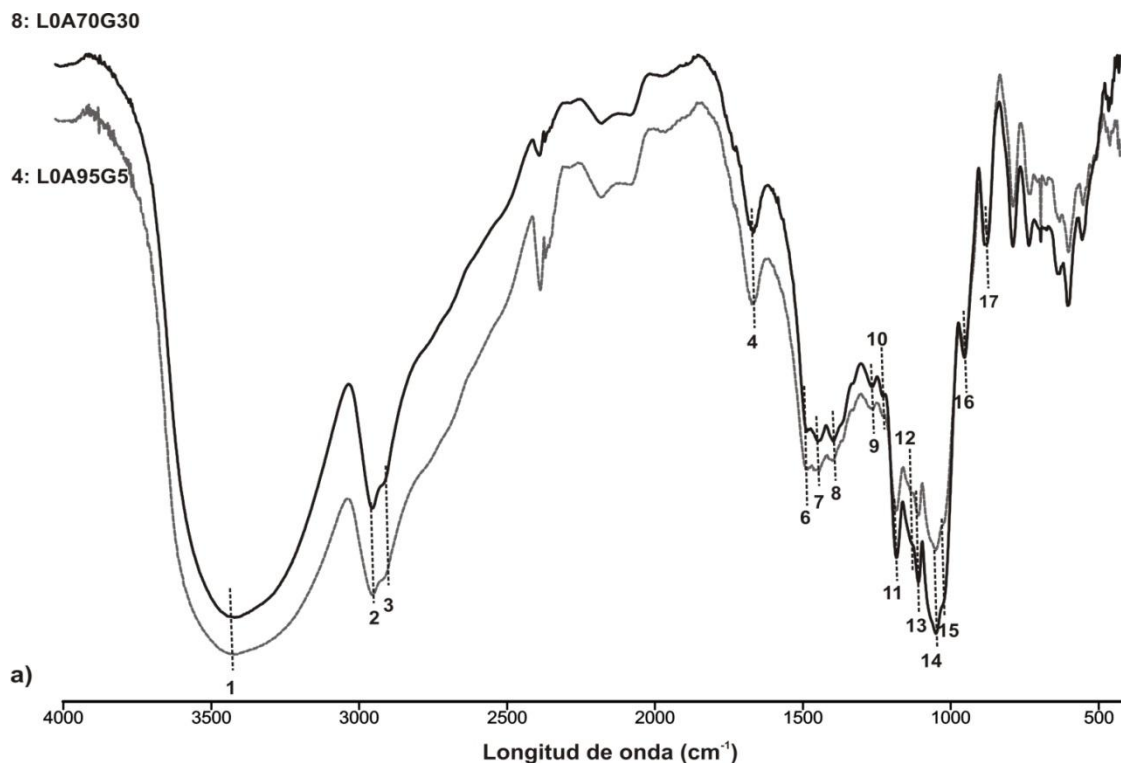
La lignina presenta un pico en 1044 cm^{-1} asociado grupos OH en alcoholes primarios, misma que no aparece en los materiales desarrollados debido a que la banda situada en (14) correspondiente al polisacárido se sobrepone a esta señal. La señal en (12) característica del glicerol que corresponde a vibración de grupos C-O en alcoholes secundarios, y se confirma con la señal en (10) correspondiente al mismo tipo de vibración pero en un alcohol secundario altamente simétrico. La señal en (12) es ligeramente mayor en materiales con mayores contenidos de este componente. Las bandas de absorción en (6), (16) y (17) son corresponden a vibraciones propias de los componentes puros. En (8) se tiene una banda debida a la deformación simétrica del grupo CH_3 , esta banda de absorción no aparece en los componentes puros de glicerol y lignina, la señal disminuye en intensidad comportamiento provocado por el aumento en el contenido de lignina, ya que cuando se encuentra entre un 15 y 20 % de este componente la señal es un ligero hombro, así mismo para los materiales compuestos por almidón y glicerol, es más definida cuando el componente glicerol está en mayor porcentaje.

Alrededor de 1340 cm^{-1} aparece una pequeña señal en los materiales que contienen lignina, es ligeramente más definida con el incremento en la concentración de este componente, esta banda de absorción es característica de vibraciones C-O del anillo siringilo de la molécula que se sitúa entre $1325-1340\text{ cm}^{-1}$ (Yong-Chang, *et al* 2010, Sahoo *et al*, 2011 y Boeriu *et al*, 2004).

En los materiales obtenidos desaparece la señal en 1264 cm^{-1} , la cual está presente en la molécula de la lignina y es característica de vibraciones C-O en unidades guaiacilo (Yong-Chang, *et al* 2010), esto puede deberse a la presencia de una pequeña cantidad en la misma, ya que la señal es pequeña.

En las películas que se componen por almidón y glicerol, se observó que la presencia de glicerol en menor concentración favoreció interacciones intra-moleculares en el almidón, cuando el contenido de glicerol fue mayor, existió una mayor interacción intermolecular, esto se muestra en la disminución en intensidad en la señal en (15) correspondiente al enlace intra-molecular del almidón, la cual es ligeramente más grande cuando la concentración de glicerol es menor. Esto explica que la película con menor concentración de glicerol (película 4) presento mayor valor de tensión que la película 8 (mayor concentración de glicerol), debido a la reorganización de las moléculas de almidón.

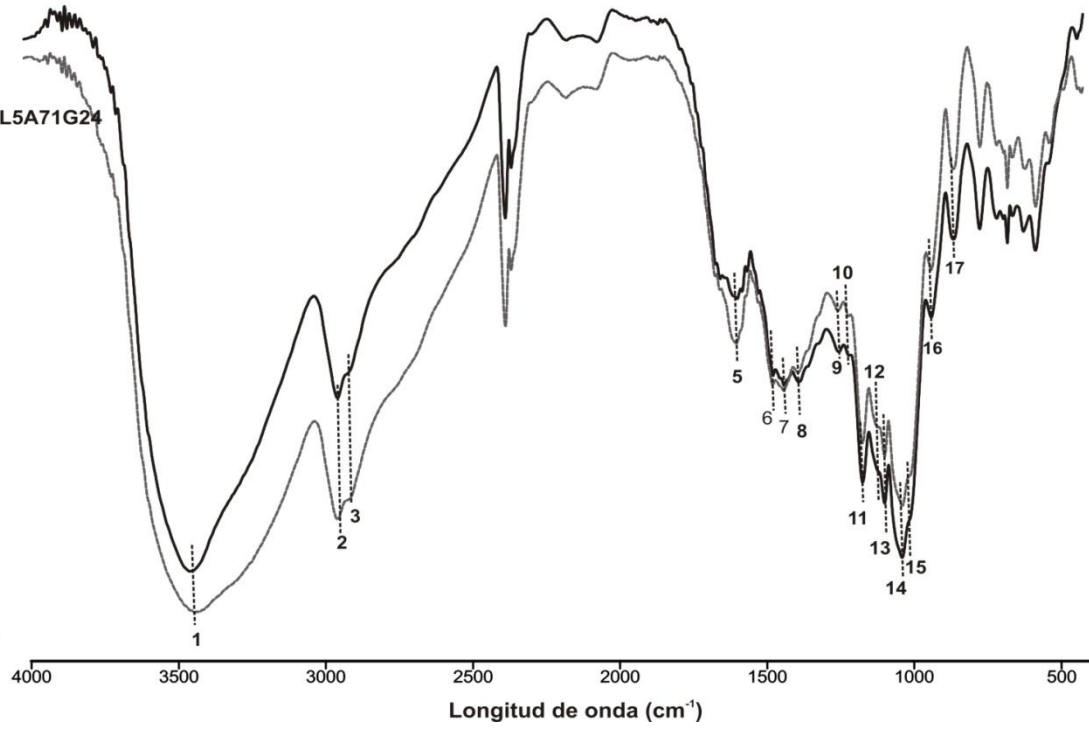
En presencia de lignina en combinación con contenidos bajos de glicerol se favorecieron interacciones intermoleculares y a medida que se incrementó en concentración este componente se favorecieron interacciones intra-moleculares. La señal en (15) para los materiales con lignina confirma la disminución de interacciones intra-moleculares siendo la señal más débil cuando el glicerol es menor en proporción. Estas interacciones intra-moleculares cuando están presentes los tres componentes permitieron una mayor permeabilidad al vapor de agua. En los diferentes contenidos de lignina la menor permeabilidad se obtuvo cuando se presentaron las interacciones intermoleculares, es decir, estas combinaciones entre los componentes permitió una mayor asociación disminuyendo dicha propiedad de barrera.



7: L5A83.5G11.5

6: L5A71G24

b)

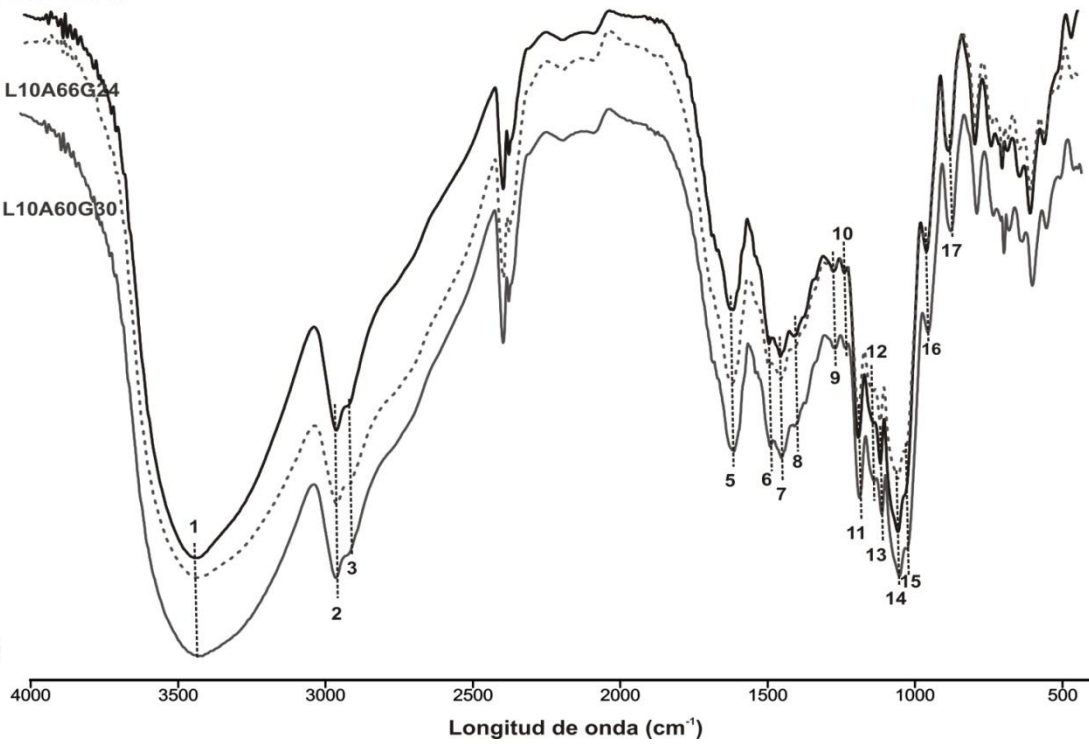


10: L10A72G18

2: L10A66G24

1: L10A60G30

c)



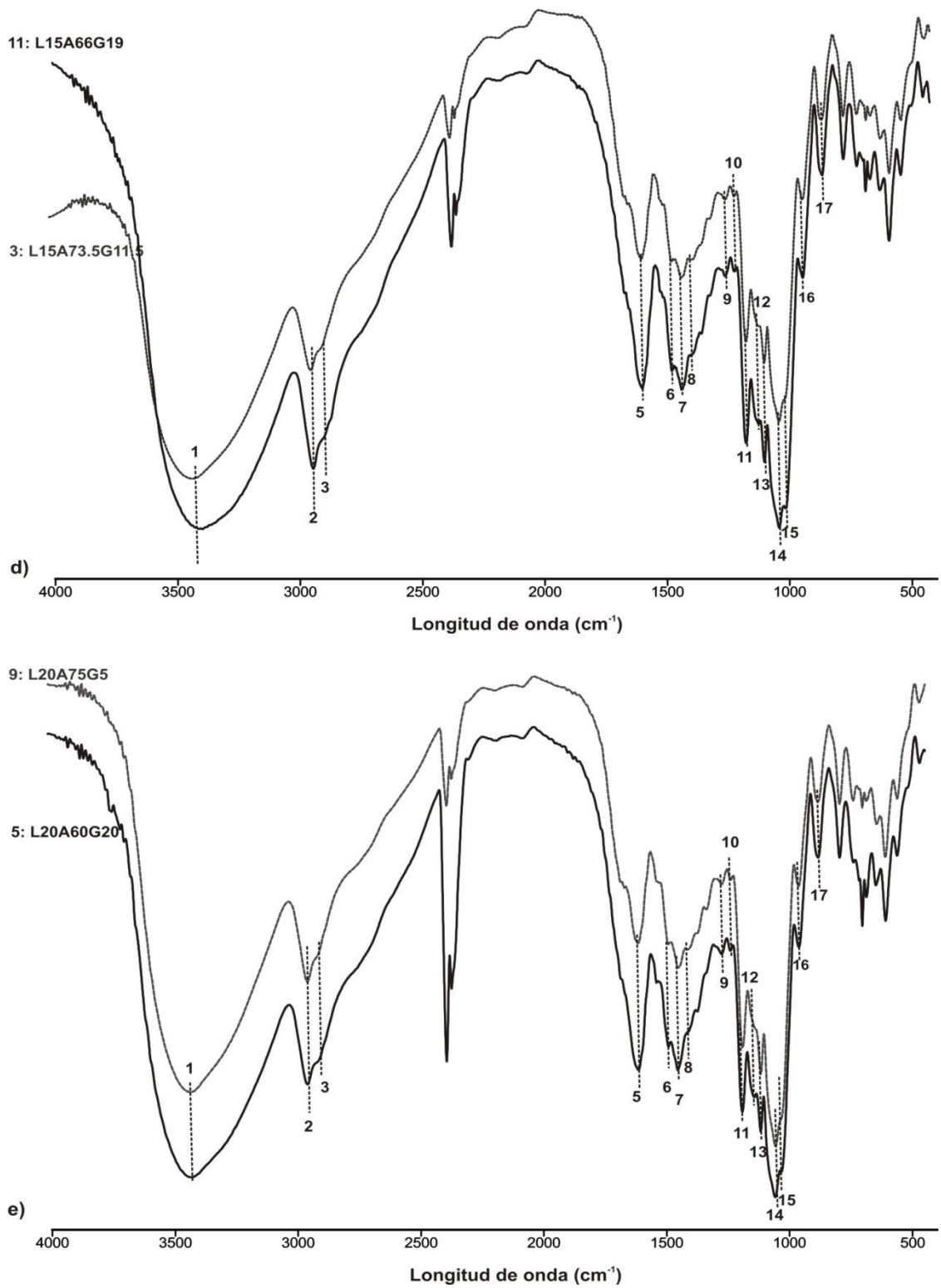


Figura 5.16 Espectros FTIR de los materiales (L: lignina; A: almidón; G: glicerol). a) 0% lignina, b) 5% lignina, c) 10% lignina, d) 15% lignina, e) 20% lignina.

5.5.2 Observación por SEM.

Se realizaron observaciones de la estructura de los materiales a partir de su sección transversal por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), las micrografías se muestran en la Figura 5.17. Para el análisis se tomaron en cuenta ambas superficies de la película debido al efecto que pueden ejercer en la conformación de la estructura del material durante el proceso de secado. Las dos superficies se denotan como sigue: a (superficie en contacto con el aire durante el secado) y b (superficie en contacto con la placa de teflón).

Todas las películas presentaron una estructura homogénea y compacta en la parte central de los materiales (sección transversal), esto podría indicar una buena dispersión de los componentes en la matriz polimérica. Sin embargo, esta conformación se presenta en mayor o menor espesor dependiendo de la composición de las películas, ya que en los extremos de la sección transversal presentaron una estructura diferente debido a la fase de contacto durante el secado.

Las películas que no contienen lignina (Figura 5.17: películas 4 y 8) presentan una estructura irregular y amorfa, aunque en extremos opuestos, es decir, mientras en la película 4 esta región se presenta en la cara que estuvo en contacto con el aire durante el secado (lado a), en la película 8 se presenta en la superficie en contacto con la placa, esto podría deberse a la concentración de glicerol, en el primer caso se tiene un 5 % mientras que en el segundo contiene un 30%, el material con menor porcentaje de glicerol tiene menos grupos hidroxilos que pueden formar puentes de hidrogeno con el almidón, por lo que la capacidad de retener agua es menor y la velocidad de retrogradación y reacción entre las moléculas de almidón es más rápida formándose un material rígido y frágil, lo cual no sucede para el material que posee una mayor concentración de glicerol, ya que existe una mayor cantidad de moléculas de plastificante que pueden interactuar con las cadenas del almidón, formando una mayor cantidad de puentes de hidrógeno intermoleculares, obteniendo una estructura más homogénea y compacta, la estructura amorfa que se forma en la superficie que estuvo en contacto con la placa de teflón podría deberse a las características hidrofóbicas del material, orientando las moléculas del polisacárido de tal forma que reaccionan con estructuras similares, originándose este tipo de conformación.

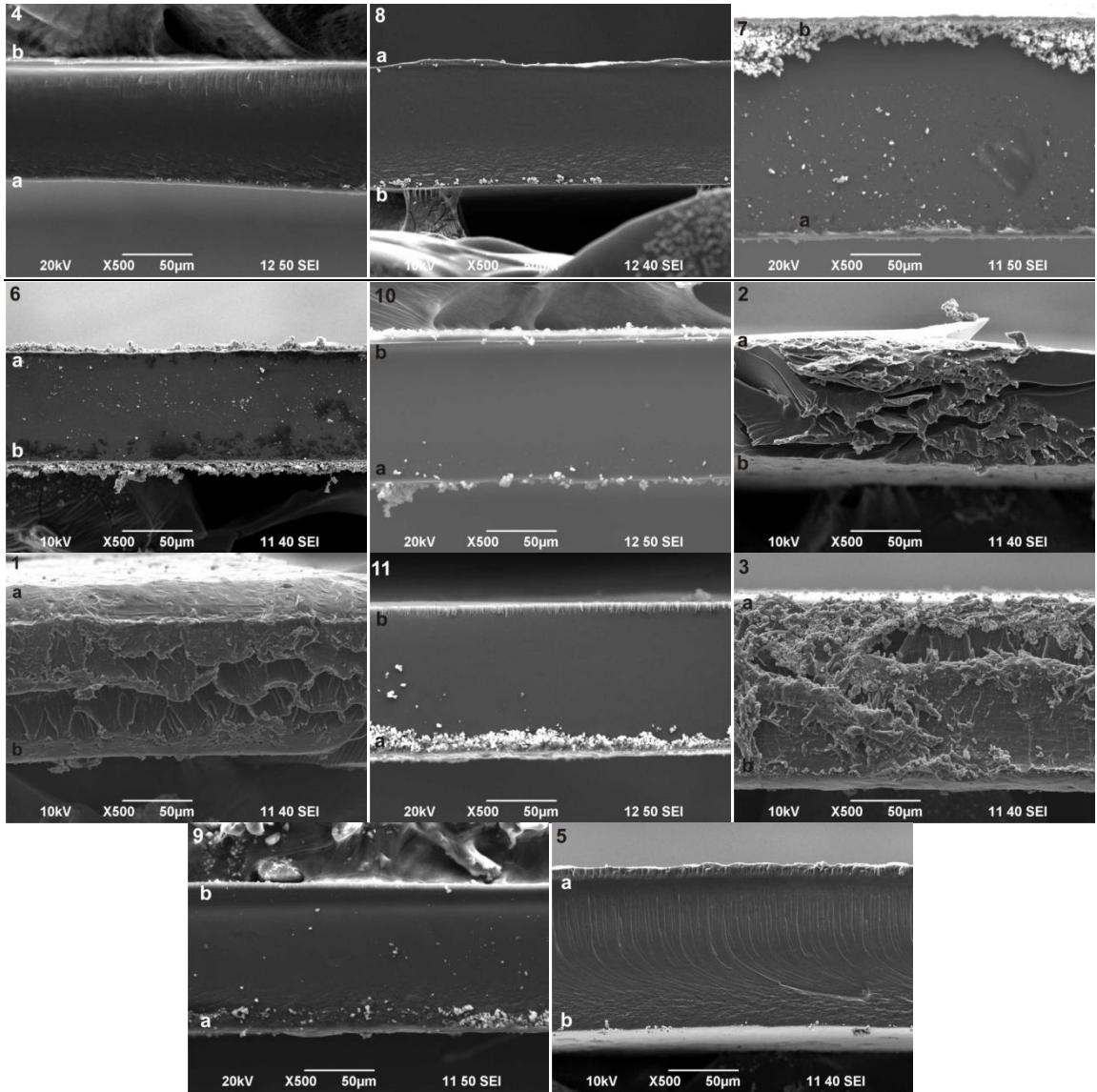


Figura 5.17 Micrografías de los materiales con 0% lignina (películas 4 y 8), 5% lignina (películas 7 Y 6), 10% (películas 10, 2 y 1), 15% (películas 11 y 3) y 20% lignina (películas 9 Y 5).

En el caso de las películas con 20 % de lignina (Figura 5.17: películas 9 y 5) se observó el mismo comportamiento que para las películas 4 y 8. La diferencia radica en el hecho de que la lignina permitió obtener una estructura más homogénea y compacta, evitando la formación de grietas en la superficie que estuvo en contacto con la placa durante el secado, esto podría explicarse por la naturaleza relativamente hidrofóbica de la lignina, permitiendo una mayor interacción entre los componentes. En la película 5 se observó una especie de canales verticales que pudieron formarse durante el secado por el movimiento de las moléculas de agua hacia el exterior del material.

Las películas con 5 % (películas 7 y 6) y 15 % de lignina (películas 11 y 3) de la Figura 5.17, presentaron una especie de agregados en alguno de sus extremos, estas partículas podrían estar formadas por moléculas de lignina que no reaccionaron en la matriz polimérica. Sin embargo, se tienen estructuras compactas y homogéneas en el centro del material, indicando una buena dispersión entre los componentes. La mayor cantidad de partículas se presentaron en los materiales que contienen mayores concentraciones de plastificante (películas 6 y 3), esto podría indicar que la presencia en mayor proporción de este componente interactúa en mayor medida con el almidón, evitando la interacción completa de la lignina en la mezcla. Las películas 7 y 11 contienen la misma concentración de glicerol siendo más baja que las películas 6 y 3, y presentaron menor cantidad de agregados.

Respecto a lo anterior, Norton y Frith (2001) mencionan que la naturaleza de las moléculas tiene influencia en la interacción, ya que cuando se mezclan biopolímeros, a menudo hay una separación de fases para formar dominios que son ricos en un polímero y pobres en otro, debido a que las moléculas prefieren asociarse con moléculas vecinas que tengan una estructura similar.

En las películas con 10 % de lignina (películas 10, 2 y 1) se observaron estructuras compactas y homogéneas, en el caso de los materiales 2 y 1 se observan fracturas debido al corte para su análisis, sin embargo puede apreciarse homogeneidad en su estructura.

De acuerdo a las observaciones por SEM una mejor estructura se obtuvo para el material cuya composición es 72:18:10 (ALM:GLI:LIG, película 10), en este material no se observó presencia de una fase amorfa, indicando una buena dispersión de los componentes, así mismo representa uno de los materiales con buenas propiedades mecánicas, y su valor de permeabilidad al vapor de agua es baja en este estudio.

5.5.3 Determinación de ángulo de contacto.

La medición de ángulo de contacto inicial, es una forma de cuantificar la hidrofiliidad-hidrofobicidad de las superficies de los materiales. Sobre cada una de las superficies de los materiales desarrollados se realizó la medición de ángulo de contacto, que consistió en colocar una gota de agua ultrapura (3 μ L) y tomar imágenes en función del tiempo para evaluar el cambio en el ángulo de contacto de las superficies de las películas.

Para todas las muestras analizadas se obtuvieron valores de ángulo de contacto menores a 90° indicando materiales hidrofílicos (ver Anexo 2); asimismo la superficie en contacto con el aire durante el secado presentó menor ángulo de contacto que la superficie en contacto con la placa. Los materiales compuestos por almidón y glicerol presentaron ángulos de contacto mayores en ambas superficies que los materiales que contienen lignina, indicando que la presencia de lignina favorece el carácter hidrofílico en las películas de mezclas con almidón.

Se observó una disminución gradual de ángulo de contacto entre la medición inicial y final en los materiales, lo cual indica mejora del carácter hidrofílico y capacidad de humectación de la película (Zhang *et al*, 2011). La variabilidad de los resultados en el ángulo de contacto es común para este tipo de películas, ya que depende de la composición y las propiedades así como de la rugosidad de la superficie de la película (Fechner *et al*, 2005; Jonhed *et al*, 2008).

Debido a los valores de ángulo de contacto menores a 90° (ver anexo 2) en los materiales que contienen un componente relativamente hidrofóbico como la lignina, puede deberse a la reorientación molecular en la superficie del polímero, bajo la influencia de la fase líquida en contacto ya que los materiales presentan puentes de hidrogeno en su estructura debido también a una mayor cantidad de grupos OH del almidón, componente con mayor proporción en los materiales desarrollados. Los grupos hidroxilo de la cadena del polímero se encuentran lejos de la fase aire para una interfaz de polímero-aire, pero cuando una gota de agua se forma en la superficie del polímero, los grupos hidroxilo vuelven a formar puentes de hidrogeno con el agua. Este movimiento da lugar a la re-orientación de la superficie bajo prueba y puede ser detectada por el cambio de ángulo de contacto dependiente de tiempo (Erbil, 2006), lo cual sucede con los materiales desarrollados, disminuyendo el ángulo de contacto en función del tiempo de interacción entre la superficie de la película y la gota de agua.

Lo anterior podría explicar el paso de las moléculas de vapor de agua, las cuales atraviesan la película interaccionando con los grupos OH, permitiendo así una mayor permeabilidad cuando en teoría existe un mayor número de grupos hidroxilo que pueden interactuar, por ello en la película compuesta por almidón y glicerol se da una mayor permeabilidad al vapor de agua, por la cantidad de grupos OH que tienen ambas moléculas. Sin embargo, cuando la lignina está presente se logra disminuir en cierto

grado esta propiedad, siendo que el glicerol afecta la permeabilidad por su carácter hidrofílico.

Se midió la diferencia de ángulo de contacto entre ambas superficies de las películas (Tabla 5.9), de la cual se observó que se da un ángulo de contacto mayor entre superficies cuando el contenido de glicerol incrementa en las películas con el mismo contenido de lignina. Estas diferencias en el ángulo de contacto entre las superficies de las películas podría ser un indicador de la composición del material, entre menor sea la diferencia en el ángulo de contacto, la estructura de la película es más compacta y homogénea, permitiendo obtener materiales con una mejor distribución entre los componentes a lo largo de la sección transversal de las películas. Sin embargo, será necesario complementar esta observación con otras técnicas que permitan corroborar dicha hipótesis.

Tabla 5.9 Diferencia de ángulo de contacto entre superficies.

| Película | Diferencia de ángulo de contacto entre superficies |
|----------|--|
| 1 | 24.71 ± 1.18 |
| 2 | 23.79 ± 1.46 |
| 3 | 15.27 ± 3.19 |
| 4 | 23.30 ± 2.22 |
| 5 | 19.02 ± 1.64 |
| 6 | 12.08 ± 0.79 |
| 7 | 9.32 ± 3.02 |
| 8 | 14.87 ± 3.47 |
| 9 | 1.6 ± 0.25 |
| 10 | 11.27 ± 0.8 |
| 11 | 12.24 ± 2.03 |

CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES

La lignina proveniente de residuos lignocelulósicos, específicamente del olote de maíz, representa un material con gran potencial de aplicación en el desarrollo de películas de almidón. La utilización de esta lignina en el presente estudio representa el primer trabajo donde ha sido aplicada.

El método de vaciado en placa permitió desarrollar las películas a partir de las mezclas de almidón, glicerol y lignina, manipulando directamente los materiales obtenidos para la caracterización de sus propiedades.

La concentración de plastificante afectó directamente el contenido de humedad de las películas compuestas por almidón y glicerol debido a su naturaleza hidrofílica. El mismo comportamiento se presentó para las películas con concentraciones de lignina menores al 10%. Las películas con concentraciones de lignina entre el 10 y 20% presentaron menor capacidad de retención de humedad, debido al carácter relativamente hidrofóbico de este componente.

La presencia de lignina en mayores concentraciones favoreció el incremento en la coloración café oscura de las películas. La evaluación resultó importante en términos de apariencia y aceptabilidad.

La presencia de lignina disminuyó la tensión de las películas en referencia a las películas compuestas por almidón y glicerol. Estos resultados podrían sugerir una mayor degradabilidad de los materiales.

La mayor resistencia de las películas se podrían obtener utilizando porcentajes de lignina menores al 10% combinado con bajos porcentajes de plastificante, esta combinación también permitiría mejorar la elasticidad de las películas.

El análisis de regresión de mezclas proporcionó una aproximación de tendencia matemática que permitió hacer deducciones sobre el efecto de los componentes en las propiedades mecánicas.

Los resultados de propiedades mecánicas obtenidos en este trabajo son similares a los valores de otros estudios que emplean sistemas de almidón-lignina. Cabe mencionar que

existe una diferencia enfocada en la lignina por el tipo de recurso y método empleado en su extracción. Este trabajo representa el primero donde se utiliza lignina de olote de maíz como componente en películas de almidón.

La utilización de lignina permitió disminuir la permeabilidad al vapor de agua de las películas en comparación con el sistema que involucra almidón y alta concentración de glicerol utilizada en el estudio. La película compuesta por almidón y baja concentración de plastificante no fue evaluada la permeabilidad al vapor de agua debido a su fragilidad.

La concentración de glicerol afectó directamente la permeabilidad al vapor de agua debido a sus características hidrofílicas. En el análisis se pudo observar que la permeabilidad podría disminuirse utilizando concentraciones de glicerol entre el 10 y 18 %.

Este estudio representa el primer trabajo donde se ha realizado un análisis de permeabilidad para las películas donde se ha utilizado el sistema almidón-lignina.

En el análisis por FTIR no se observaron variaciones en las películas desarrolladas, debido a que los componentes individuales comparten vibraciones de grupos funcionales similares.

La presencia de glicerol en concentraciones bajas favoreció las interacciones intramoleculares en el almidón. En presencia de lignina en combinación con contenidos bajos de glicerol se favorecieron las interacciones intermoleculares y a medida que incrementó el contenido de plastificante se vieron favorecidas las interacciones intra-moleculares.

El análisis por SEM permitió observar la estructura de las películas. El tipo de estructura obtenida fue principalmente influenciado por el tipo de material con el que estuvo en contacto la película durante su formación y secado. La presencia de lignina contribuyó a generar estructuras más homogéneas y con ello el mejoramiento en propiedades como la permeabilidad al vapor de agua.

Los materiales desarrollados a partir de lignina-almidón podrían representar alternativas en aplicaciones como recubrimiento en ciertos productos (alimentos, bolsas de papel) debido a sus bajas propiedades mecánicas, que las limita para su empleo como empaques o películas independientes, pero podría representar como ventaja la biodegradación de los materiales. Sin embargo, es necesario complementar estudios que permitan determinar sus aplicaciones e incluso mejorar sus propiedades.

CAPÍTULO 7 PERSPECTIVAS

El presente proyecto representa un esquema de trabajo bajo el cual se han desarrollado materiales a partir de almidón y lignina. Éste trabajo se enfocó en la formación y caracterización con el fin de observar su comportamiento debido a la utilización de un componente específico, la lignina y con ello evaluar la posibilidad de ser empleados como recubrimientos o películas independientes.

La caracterización mecánica permitió evaluar la resistencia de los materiales, siendo baja, por lo que su empleo como empaques independientes es limitado. Sin embargo podrían emplearse como recubrimiento, por ejemplo en algunos alimentos, aunque dicha aplicación dependerá de las características del material a recubrir. Otra alternativa de aplicación para los materiales desarrollados podría ser como componente en bolsas de papel. Debido a lo anterior es necesario complementar este estudio para llegar a dichas aplicaciones. Por lo tanto, se propone trabajar bajo dos enfoques con estos sistemas para el aprovechamiento de la lignina del olote de maíz como alternativa a otros materiales en el desarrollo de películas. Los enfoques propuestos son los siguientes:

1. Ciencia básica.

En esta línea de investigación se propone explicar qué tipo de interacciones y comportamientos se presentan en el desarrollo de los materiales, analizar el efecto de los factores y variables sobre las respuestas, a través de técnicas que complementen lo ya realizado y proporcionen mayor información sobre el comportamiento de los componentes.

Primero es necesario conocer a profundidad la estructura de la molécula de la lignina, sus características y propiedades, determinar el peso molecular y polidispersidad de este polímero proveniente específicamente del olote de maíz y bajo el método de extracción (tratamiento termoquímico). Será de interés explorar la posibilidad de realizar modificaciones que ayuden a mejorar las propiedades de la lignina cuando es combinada con otros materiales como el almidón, sin que esto repercuta demasiado en costos. Bajo este contexto podría seguirse el esquema de modificación mostrado en el Anexo 3.

En cuanto al desarrollo de los materiales (películas) es necesario involucrar otros componentes que permitan estabilizar el material. Por ejemplo, utilizar agentes de

entrecruzamiento que permitan una mayor interacción entre componentes y evitar fases de separación aportando estabilidad a las películas. Asimismo, determinar sus propiedades térmicas (DSC, TGA), profundizar en el análisis de la estructura de los materiales por (SEM) y, análisis superficial y rugosidad por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). Por otro lado, analizar técnicas de elaboración de películas delgadas como Langmuir-Blodgett y spin-coating, que permitirán estudiar y controlar el espesor, la estructura y organización molecular entre los componentes de las películas. A través de una microbalanza de cuarzo (QCM) se podría estudiar la estabilidad de las superficies modelo al ponerlas en contacto con diversos medios incluyendo agua, soluciones buffer, soluciones de enzimas y solventes orgánicos (q-sense, 2013)

Algunos de los trabajos que pueden consultarse que emplean estas técnicas para generar superficies modelo basadas en lignina son los reportados por Barros *et al*, 1999; Norgren *et al*, 2006; Notley y Norgren, 2008; Pasquini *et al*, 2002; Espinosa, 2010; entre otros. Asimismo en el texto de Erbil (2006) pueden revisarse técnicas complementarias para el análisis de los materiales.

2. A nivel industrial

Algunos de los materiales desarrollados en el presente trabajo, tomando en cuenta sus propiedades mecánicas y de permeabilidad podrían ser considerados para aplicación a nivel industrial como recubrimiento ya sea en alimentos o en aplicaciones no alimentarias.

En aplicaciones alimenticias es necesario considerar variables para su factibilidad, tal como, condiciones de preparación y aplicación (inmersión, aspersion, etc.), pruebas de esterilidad, toxicológicas, análisis microbiológico, pruebas sensoriales y de color, que permitan proporcionar una aplicación segura.

Cabe mencionar que la lignina es un material que puede utilizarse con potenciales beneficios a la salud, que han sido atribuidos a sus diferentes propiedades, tal como: su alta actividad para vincular sales de sodio del ácido cólico, es antitumoral, antiviral y con actividad inmunopotenciadora; así como, antibacterial y antiparasitario (Mitjans and Vinardell, 2005). Es un material polifenólico con potencial actividad antioxidante (Dizhbite *et al.*, 2004; Pan *et al.*, 2006) debido a su capacidad para reducir la producción de radicales, y su habilidad para estabilizar reacciones inducidas por oxígeno y sus especies

radicales (Dizhbite *et al.*, 2004; Sakagami *et al.*, 1992). Debido a lo anterior podrían generarse materiales a partir de lignina, brindando mayor valor agregado.

Debido a lo anterior sería necesario determinar los perfiles biológicos de la lignina y su actividad citotóxica, garantizando que la lignina es segura para las células normales del cuerpo y que las concentraciones empleadas en futuras formulaciones no representan riesgo alguno, tal como lo sugiere Ugartondo *et al.*, 2008.

En cuanto a aplicaciones no alimentarias podría explorarse su aplicación como cubierta para bolsas de papel kraft para mejorar sus propiedades mecánicas o de permeabilidad generando superficies hidrofóbicas con la inclusión de lignina.

Otra alternativa es incluir este tipo de lignina en mezclas con plásticos sintéticos para generar materiales con periodos de vida relativamente corto. Bajo este contexto, algunos autores (Pouteau, *et al.*, 2003; Pucciariello, *et al.*, 2004; Kubo y Kadla, 2004; Ciobanu, *et al.*, 2004; Li, *et al.*, 1997; entre otros) han trabajado con estos sistemas, aunque con diferentes tipos de lignina.

Independientemente de la aplicación que se le dé a la lignina será necesario realizar un estudio de biodegradabilidad.

En general estas aplicaciones propuestas para los materiales desarrollados en este estudio representan una perspectiva, siempre y cuando dicha aplicación no genere efectos adversos tanto económica como ambientalmente.

CAPÍTULO 8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves, V.D., Mali, S., Beléia, A. & Grossmann, M.V.E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*. 78:941-946, 2007.
- ASTM E96. 1995. Standard test methods for water vapor transmission of materials. American Society for Testing Materials, West Conshohocken, PA, USA.
- Barros, A.M., Dhanabalan, A., Constantino, C.J.L, Balogh, D.T. & Oliveira Jr, O.N. Langmuir monolayers of lignins obtained with different isolation methods. *Thin Solid Films*. 354: 215-221, 1999.
- Baumberger, S., Lapierre, C. & Monties, B. Utilization of pine kraft lignin in starch composites: Impact of structural heterogeneity. *J. Agric. Food Chem*. 46:2234-2240, 1998a.
- Bertuzzi, M. A., Armada, M. & Gottifredi, J. C., Physicochemical characterization of starch based films. *J. Food Eng*. 82:17–25, 2007.
- Bourtoom, T. & Chinnan, M.S. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. *Food Science and Technology*. 41:1633-1641, 2008.
- Carmen G. Boeriu, C.G., Bravo, D., Gosselink, R.J.A. & van Dam, J.E.G. Characterization of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Industrial Crops and Products*. 20:205–218, 2004.
- Carter, F., Chemical and thermal characterization of three industrial lignins and theirs corresponding lignin esters. M. Sc. 2006.
- Chen, L., Tang, C., Ning, N., Wang, C., Fu, Q. & Zhang, Q. Preparation and properties of chitosan/lignin composite films. *Chinese Journal of Polymer Science*. 27(5):739-746, 2009.

- CIE. Official recommendations on uniform colour spaces. Color difference equations and metric colour terms, sppl. No. 2. CIE publications No 15 Colorimetry. Commission internationals de L'éclairage. Paris.
- Ciobanu, C., Ungureanu, M., Ignat, L., Ungureanu, D. & Popa, V.I. Properties of lignin-polyurethane films prepared by casting method. *Industrial crops and products*. 20:231-241, 2004.
- Dimell, D. Overview. En *Lignin and lignans. Advances in chemistry*. Heitner, C., Dimmel, D. & J.A. Schmidt. *CRC Press*. 1-10, 2010.
- Dizhbite, T., Telysheva, G., Jurkjane, V. & Viesturs, U. Characterization of the radical scavenging activity of lignins-natural antioxidants. *Bioresource Technol.* 95:309–317, 2004.
- Donhowe, I.G. & Fennema, O. Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions and testing methods. In: *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Krochta, J.M., E.A. Baldwin, & Nisperos-Carriedo, M. Ed. Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, EUA. 1–24, 1994.
- El Mansouri, N. E. Depolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas. Tesis Doctoral. 2006
- Embuscado, M.E. & Huber, K.C. Edible films and coatings for food applications. New York, Unite States of America. *Springer*. 2009.
- Erbil, H.Y. Surface chemistry of solid and liquid interfaces. Blackwell Publishing Ltd. USA. 2006
- Espinosa D, S.U. Obtención y estudio de superficies lignocelulósicas modelo. Tesis Maestría. 2010.
- Fechner, P.M., Wartewig, S., Kiesow, A., Heilmann, A., Kleinebudde, P. & Neubert, R.H.H. Influence of Water on Molecular and Morphological Structure of Various Starches and Starch Derivatives. *Starch/Stärke*. 57:605–615, 2005.
- Flores, S.K., Costa, D., Yamashita, F., Gerschenson, L.M. & Grossman, M.V.E. Mixture design for evaluation of potassium sorbate and xanthan gum effect on properties of

- tapioca starch films obtained by extrusion. *Materials Science and Engineering C*. 30:196-202, 2010.
- Fox, C. Chemical and thermal characterization of three industrial lignins and their corresponding lignin esters. M. Sc Thesis. 2006.
- Galdeano, M.C., Grossmann, M.V.E., Mali, S., Bello-Peréz, L.A., García, M.A. & Zamudio-Flores, P.B. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. *Materials Science and Engineering C* 29: 492–498, 2009a
- Galdeano, M.C., Mali, S., Grossmann, M.V.E., Yamashita, F. & García, M.A. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. *Materials Science and Engineering C* 29:532–538, 2009b
- Ghosh, I. Blends of biodegradable thermoplastics with lignin esters. M. Sc Thesis. 1998
- Herrera-Brandelero, R.P., Eiras-Grossmann, M.V. & Yamashita, F. Effect of the method of production of the blends on mechanical and structural. *Carbohydrate Polymers*. 86:1344-1350, 2011.
- Jonhed, A., Anderson, C. & Järnström L. Effects of film forming and hydrophobic properties of starches on surface sized packaging paper. *Packag. Technol. Sci.* 21: 123–135, 2008.
- Kaewtatip, K., Menut, P., Auvergne, R., Tanrattanakul, V., More, M.H. & Guilbert, S. Interactions of kraftlignins and wheat gluten during biomaterial processing: Evidence for the rol of phenolic groups. *J. Agric. Food Chem.* 58:4185-4192, 2010.
- Kester, J. J. & Fennema, O. R. Edible films and coatings: a review. *Food Technol.* 12:47-59, 1986.
- Kramer, M.E. Structure and Function of Starch-Based Edible Films and Coatings. En: *Edible films and coatings for food applications*; M.E. Embuscado & K.C. Huber (eds.) Springer: New York, Unite states of America. 113-134, 2009.
- Krotcha, J. M., Baldwin, E. A. & Nisperos-Carriedo, M. Edible coatings and films to improve food quality. Ed. Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, EUA. 1994.

- Kubo, S. & Kadla, J.F. Hydrogen Bonding in Lignin: A Fourier Transform Infrared Model Compound Study. *Biomacromolecules*. 6:2815-2821, 2005.
- Leprife, S., Baumberger, S., Pollet, B., Cazaux, F., Coqueret, X. & Lapierre, C. Reactivity of sulphur-free alkali lignins within starch films. *Industrial Crops and products*. 20:219-230, 2004
- Li, Y., Mlynar, J. & Sarkanen, S. The first 85% kraft lignin-based thermoplastics. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 35:1899–1910, 1997.
- Liu, H., Adhikari, R., Guo, Q. & Adhikari, B. Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch–chitosan films. *Journal of Food Engineering*. 116:588-597, 2013.
- López, O.V., Zaritzky, N.E., Grossman, M.V.E. & Garcia, M.A. Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion. *Journal of Food Engineering*. 116:286-297, 2013.
- Lora, J.H. & Glasser, W.G. Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of polymer and the Environment*. 10: 39-47, 2002.
- Macorra G. C. Tratamiento de impregnación con álcali y peróxido de hidrógeno para reducir el consumo energético en la producción de pastas mecánicas: modificaciones estructurales de la molécula de la lignina. Tesis Doctoral. 2004.
- Mali, S., Grossmann, M. V. E., Garcia, M. A., Martino, M. N. & Zaritzky, N. E. Effect of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*, 75:453-460, 2006.
- Mancera, C., Ferrando, F., Salvadó, J. & El Mansouri, N.E. Kraft lignin behavior during reaction in an alkaline medium. *Biomass and Bioenergy*. 35:2071-2079, 2011.
- Marzo-Rojas, I. Efecto del tipo y contenido de aceites esenciales sobre las propiedades mecánicas y barrera de películas comestibles basadas en zeína. 2010

- McHugh T.H., Avena-Bustillos, R. & Krochta, J.M. 1993. Hydrophilic edible films: Modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *Journal of Food Science* 58:899-903, 1993.
- McHugh, T.H. & Krochta, J.M. Permeability properties of edible films. En: Krochta, J.M., Baldwin, E.A., Nisperos-Carriedo, M.O. (eds.). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Ed. Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, USA. 139-187, 1994d.
- Minitab, Inc. (2009). Minitab Statistical Software, Versión 16 para Windows, State College, Pennsylvania.
- Mitjans, M. & Vinardell, M.P. Biological activity and health benefits of lignans and lignins. *Trends Comp Biochem Physiol*. 11:55–62, 2005.
- Morais, L.C., Curvelo, A.A.S. & Zambon, M.D. Thermoplastic starch-lignosulfonate blends. 1. Factorial planning as a tool for elucidating new data from high performance size-exclusion chromatography and mechanical test. *Carbohydrate Polymers*. 62:104-112, 2005.
- Morandim-Giannetti, A.A., Agnelli, J.A.M., Lanças, B.Z., Magnabosco, R., Casarin, S.A. & Bettini, S.H.P. Lignin as additive in polypropylene/coir composites: Thermal, mechanical and morphological properties. *Carbohydrate Polymers*. 87:2563–2568, 2012.
- Nabarlatz, D. Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides. Ph. D. Thesis. 2006.
- Nispero-Carriedo, M.G. Edible coatings and films based on polysaccharides. In Edible coatings and films to improve food quality. J.M. Krochta, E.A. Baldwin, & M.G. Nispero-Carriedo (Eds.), *Technomic, Lancaster, PA*. 305–335, 1994.
- Norgren, M., Notley, S.M., Majtnerova, A. & Gellerstedt, G. Smooth Model Surfaces from lignin Derivates. I. Preparation and Characterization. *Langmuir*. 22:1209-1214, 2006.
- Notley, S.M. & Norgren, M. Adsorption of a Strong Polyelectrolyte to Model Lignin Surfaces. *Biomacromolecules*. 9: 2081–2086, 2008.

- Olivato, J.B., Nobrega, M.M., Müller, C.M.O., Shirai, M.A., Yamashima, F. & Grosmann, M.V.E. Mixture design applied for the study of the tartaric acid effect on starch/polyester films. *Carbohydrate Polymers*. 92:1705-1710, 2013.
- Óses F, J. Desarrollo, caracterización y aplicaciones alimentarias de recubrimientos comestibles basados en proteína de suero de leche, almidón y goma de mezquite. Tesis Doctoral, 2006.
- Pan, X., Kadla, J.F., Ehara, K., Gilkes, N. & Saddler, J.N. Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity. *J. Agric. Food Chem.* 54:5806–5813, 2006.
- Parra, D.F., Tadini, C.C., Poce, P. & Lugão, A.B. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*. 58: 475–481, 2004.
- Pasquini, D., Balogh, D.T., Antunes, P.a., Constantino, C.J.L., Curvelo, A.A.S., Aroca, R.F. & Oliveira Jr, O.N. Surface Morphology and Molecular Organization of Lignins in Langmuir-Blodgett Films. *Langmuir*. 18: 6593-6596, 2002.
- Pelissari, F.M., Yamashita, F., García, M.A. Martino, M.N., Zaritzky, N.E & Grossman, M.V.E. Constrained mixture design applied to the development of cassava starch–chitosan blown films. *Journal of Food Engineering*. 108:262-267, 2012.
- Pérez, J., Muñoz-Dorado, J., de la Rubia, T. & Martínez, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. *Int Microbiol*. 5:53-63, 2002.
- Pouteau, C., Dole, P., Cathala, B., Averoux, L. & Boquillon, N. Antioxidant properties of lignin in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*. 81:9–18, 2003.
- Pucciariello, R., Villani, V., Bonini, C., D'Auria, M. & Vetere, T. Physical properties of straw lignin-based polymer blends. *Polymer*. 45:4159–4169, 2004.

- Pushpadass, H.A., Bhandari, P. & Hanna, M.A. Effects of LDPE and glycerol contents and compounding on the microstructure and properties of starch composite films. *Carbohydrate Polymers*. 82:1082–1089, 2010.
- Puspadass, H.A., Marx, D.B., Wehling, R.L., Hanna, M.A. Extrusion and Characterization of Starch Films. *Cereal Chem*. 86(1):44–51, 2009.
- Sakagami, H., Kohno, S., Takeda, M., Nakamura, K., Nomoto, K., Ueno, I., Kanegasaki, S., Naoe, T. & Kawazoe, Y. O₂-scavenging activity of lignins, tannins and PSK. *Anticancer Res*. 12:1995–2000, 1992.
- Schmidt, V.C.R., Porto, L.M., Laurindo, J.B. & Menegalli, F.C. Water vapor barrier and mechanical properties of starch films containing stearic acid. *Industrial Crops and Products*. 41:227– 234, 2013.
- q-sense, 2013. Sitio web: <http://www.q-sense.com/applications>.
- Spiridion, I., Teaca, C.A. & Bodirlau. Preparation and characterization of adipic acid-modified starch microparticles/plastified starch composite films reinforced by lignin. *J. Mater Sci*. 46:3241-3251, 2011.
- Stephen, A.M. Phillips, G.O. & Williams P. A. Food polysaccharides and their applications. *Food Science and Technology*. CRC Press, Taylor and Francis Group. 2006
- Stewart, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Industrial crops and products*. 27:202-207, 2008.
- Stuart B. Polymer Analysis. John Wiley and Sons.LTD, London 2002.
- Sun, R. C., Fang, J.M. & J. Tomkison. 2000. Delignification of rye straw using hydrogen peroxide. *Industrial Crops and Products*. 12: 71 – 83.
- Swinkels, J. M. Properties, modifications and applications of starches. En *Industrial Starch Chemistry*. Ed. Avebe. 3-48, 1996.
- Takeda, Y. Shitaozono, T & Hizukuri, S. Structures of subfractions of corn amylose. *Carbohydrate Res*. 199:207-214, 1990.

- Talja, R.A., Helén, H., Roos, Y.H. & Jouppila, K. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Carbohydrate Polymers*. 67:288–295, 2007.
- Thomas, D. J. & Atwell, W. A. Starches: Practical guides for the food industry. Eds Eagan Press. St. Paul, Minnesota. 1999
- Toribio-Cuaya, H. Producción de lignina y xilano a partir de olote tratado termoquímicamente. Presentación en modalidad de poster en el 1er Congreso Iberoamericano sobre Biorrefinerías. 2012.
- Torné-Fernández, V. Preparación, caracterización y aplicaciones de carbonos activados preparados a partir de lignina Kraft. Tesis Doctoral. 2006.
- Ugartondo, V., Mitjans, M. & Vinardell, M.P. Comparative antioxidant and cytotoxic effects of lignins from different sources. *Bioresource Technology*. 99: 6683–6687, 2008.
- Valeria-López, O. Desarrollo, caracterización y aplicación de envases biodegradables a partir de almidón. Tesis Doctoral, 2011.
- Yong-Chang, S., Jia-Long, W., Feng, X. & Run-Cang, S. Fractional and structural characterization of organosolv and alkaline lignins from *Tamarix austromogoliac*. *Scientific Research and Essays*. 5(24):3850-3864, 2010.
- Zhang, Y. & Han, J.H. Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. *Journal of Food Science*. 71(6):253-261, 2006.
- Zhang, Y., Thompson, M. & Liu, Q. The effect of pea fiber and potato pulp on thermal property, surface tension, and hydrophilicity of extruded starch thermoplastics. *Carbohydrate Polymers*. 86:700-707, 2011.

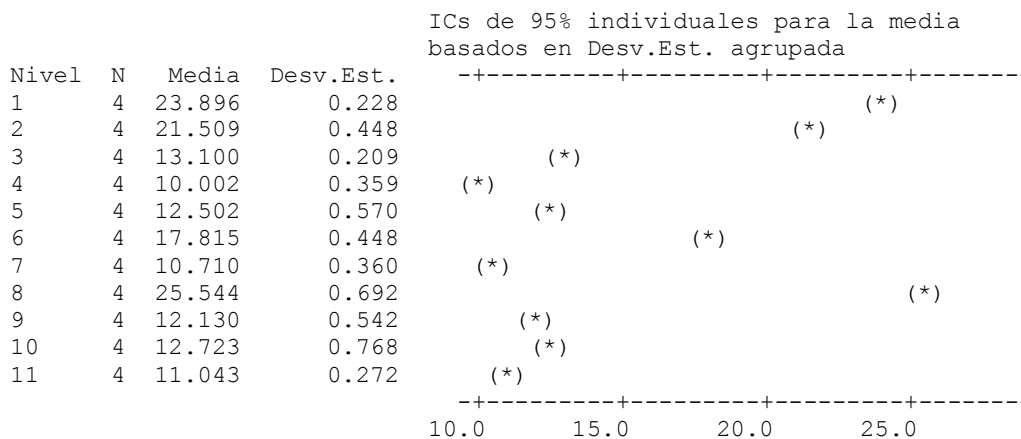
CAPÍTULO 9 ANEXOS

ANEXO 1: Análisis estadístico.

ANOVA unidireccional: Contenido de humedad (%)

| Fuente | GL | SC | CM | F | P |
|--------|----|----------|---------|--------|-------|
| Factor | 10 | 1278.779 | 127.878 | 558.87 | 0.000 |
| Error | 33 | 7.551 | 0.229 | | |
| Total | 43 | 1286.330 | | | |

S = 0.4783 R-cuad. = 99.41% R-cuad.(ajustado) = 99.24%



Desv.Est. agrupada = 0.478

Agrupar información utilizando el método de Dunnett

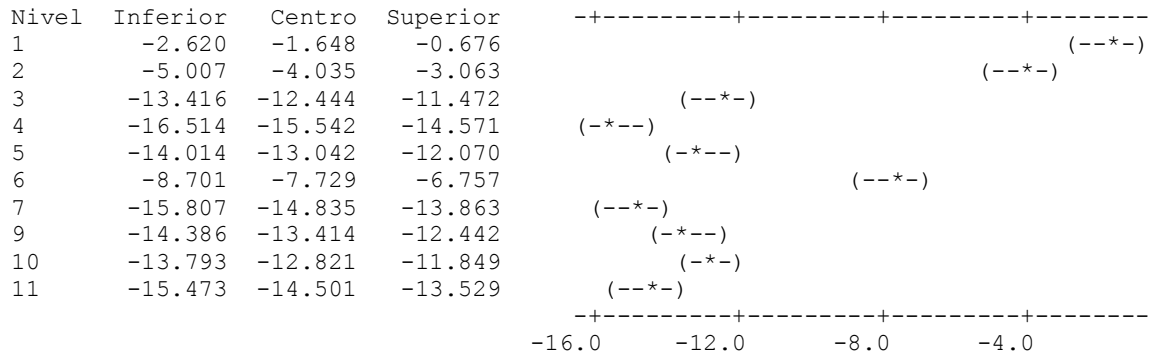
| Nivel | N | Media | Agrupación |
|-------------|---|--------|------------|
| 8 (control) | 4 | 25.544 | A |
| 1 | 4 | 23.896 | |
| 2 | 4 | 21.509 | |
| 6 | 4 | 17.815 | |
| 3 | 4 | 13.100 | |
| 10 | 4 | 12.723 | |
| 5 | 4 | 12.502 | |
| 9 | 4 | 12.130 | |
| 11 | 4 | 11.043 | |
| 7 | 4 | 10.710 | |
| 4 | 4 | 10.002 | |

Las medias no etiquetadas con la letra A son significativamente diferentes de la media del nivel de control.

Comparación de Dunnett con un control

Tasa de error por familia = 0.05
Tasa de error individual = 0.0070
Valor crítico = 2.87
Control = 8

Intervalos para media de tratamientos menos media de control



Agrupar información utilizando el método de Tukey

| | N | Media | Agrupación |
|----|---|--------|------------|
| 8 | 4 | 25.544 | A |
| 1 | 4 | 23.896 | B |
| 2 | 4 | 21.509 | C |
| 6 | 4 | 17.815 | D |
| 3 | 4 | 13.100 | E |
| 10 | 4 | 12.723 | E |
| 5 | 4 | 12.502 | E |
| 9 | 4 | 12.130 | E F |
| 11 | 4 | 11.043 | F G |
| 7 | 4 | 10.710 | G |
| 4 | 4 | 10.002 | G |

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

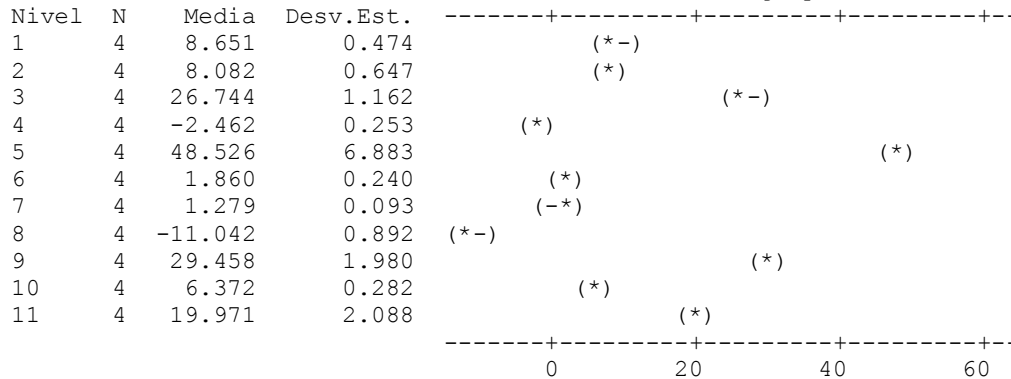
Intervalos de confianza simultáneos de Tukey del 95%
 Todas las comparaciones en parejas

ANOVA unidireccional: Índice de color

| Fuente | GL | SC | CM | F | P |
|--------|----|----------|---------|--------|-------|
| Factor | 10 | 11732.91 | 1173.29 | 220.03 | 0.000 |
| Error | 33 | 175.97 | 5.33 | | |
| Total | 43 | 11908.88 | | | |

S = 2.309 R-cuad. = 98.52% R-cuad. (ajustado) = 98.07%

ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada

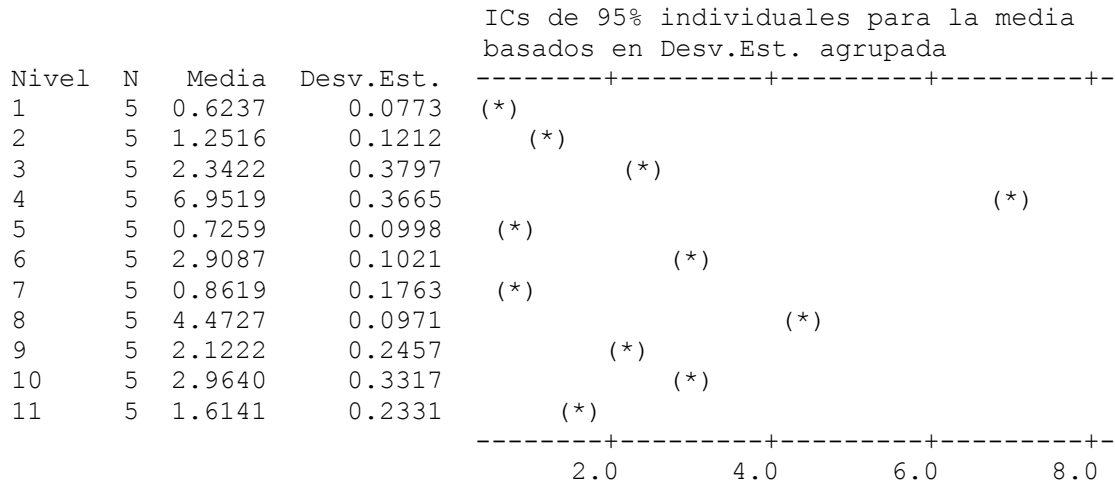


Desv.Est. agrupada = 2.309

ANOVA unidireccional: Tensión (MPa)

| Fuente | GL | SC | CM | F | P |
|--------|----|----------|---------|--------|-------|
| Factor | 10 | 179.5813 | 17.9581 | 337.78 | 0.000 |
| Error | 44 | 2.3393 | 0.0532 | | |
| Total | 54 | 181.9206 | | | |

S = 0.2306 R-cuad. = 98.71% R-cuad. (ajustado) = 98.42%



Agrupar información utilizando el método de Dunnett

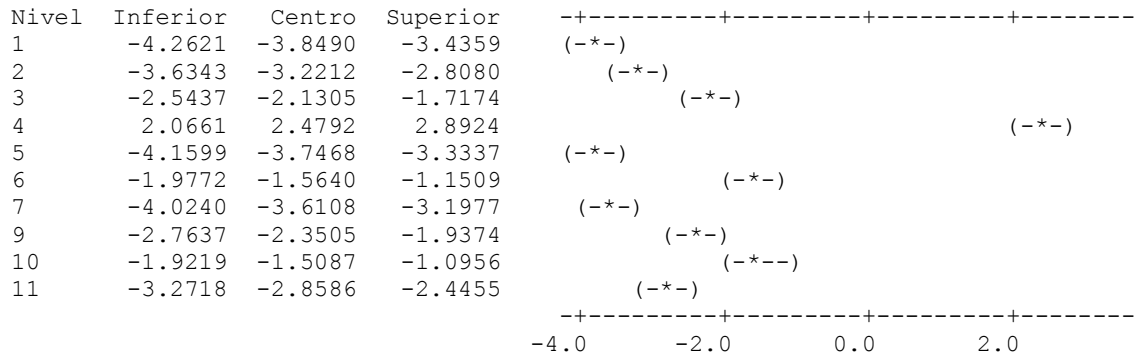
| Nivel | N | Media | Agrupación |
|-------------|---|--------|------------|
| 8 (control) | 5 | 4.4727 | A |
| 4 | 5 | 6.9519 | |
| 10 | 5 | 2.9640 | |
| 6 | 5 | 2.9087 | |
| 3 | 5 | 2.3422 | |
| 9 | 5 | 2.1222 | |
| 11 | 5 | 1.6141 | |
| 2 | 5 | 1.2516 | |
| 7 | 5 | 0.8619 | |
| 5 | 5 | 0.7259 | |
| 1 | 5 | 0.6237 | |

Las medias no etiquetadas con la letra A son significativamente diferentes de la media del nivel de control.

Comparación de Dunnett con un control

Tasa de error por familia = 0.05
Tasa de error individual = 0.0069
Valor crítico = 2.83
Control = 8

Intervalos para media de tratamientos menos media de control



Agrupar información utilizando el método de Tukey

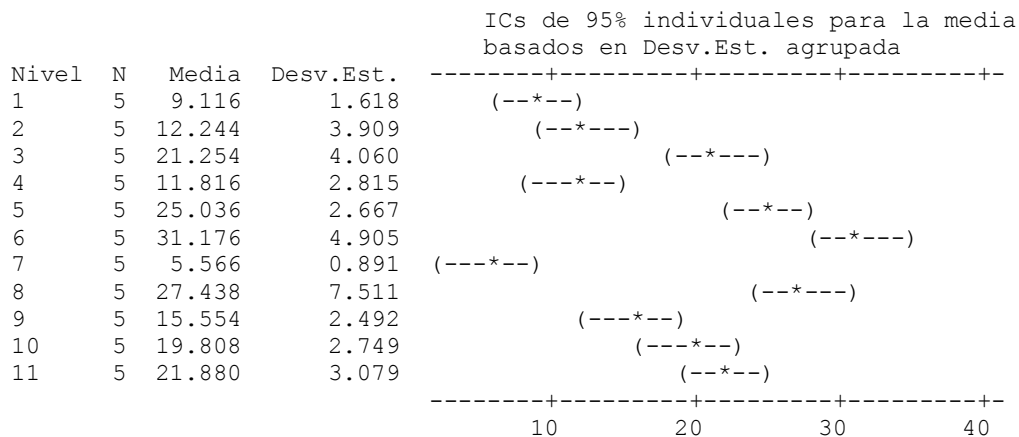
| | N | Media | Agrupación |
|----|---|--------|------------|
| 4 | 5 | 6.9519 | A |
| 8 | 5 | 4.4727 | B |
| 10 | 5 | 2.9640 | C |
| 6 | 5 | 2.9087 | C |
| 3 | 5 | 2.3422 | D |
| 9 | 5 | 2.1222 | D |
| 11 | 5 | 1.6141 | E |
| 2 | 5 | 1.2516 | E F |
| 7 | 5 | 0.8619 | F G |
| 5 | 5 | 0.7259 | G |
| 1 | 5 | 0.6237 | G |

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.
Intervalos de confianza simultáneos de Tukey del 95%
Todas las comparaciones en parejas

ANOVA unidireccional: Elongación (%)

| Fuente | GL | SC | CM | F | P |
|--------|----|--------|-------|-------|-------|
| Factor | 10 | 3256.1 | 325.6 | 23.27 | 0.000 |
| Error | 44 | 615.8 | 14.0 | | |
| Total | 54 | 3871.9 | | | |

S = 3.741 R-cuad. = 84.10% R-cuad. (ajustado) = 80.48%



Desv.Est. agrupada = 3.741

Agrupar información utilizando el método de Dunnett

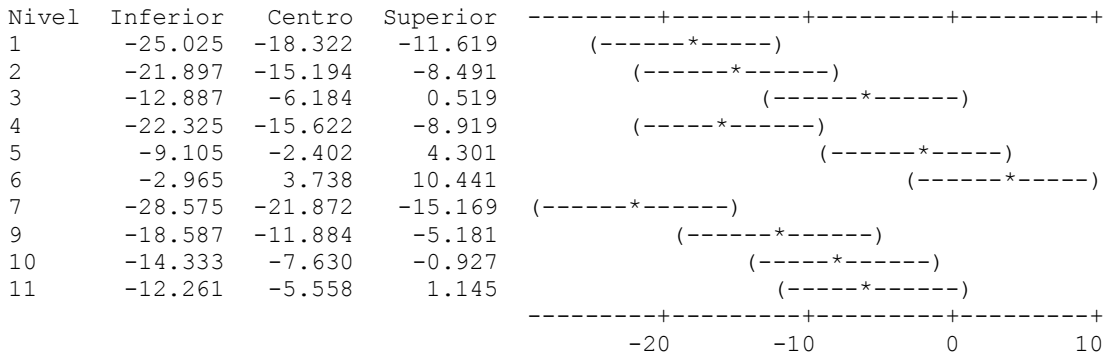
| Nivel | N | Media | Agrupación |
|-------------|---|--------|------------|
| 8 (control) | 5 | 27.438 | A |
| 6 | 5 | 31.176 | A |
| 5 | 5 | 25.036 | A |
| 11 | 5 | 21.880 | A |
| 3 | 5 | 21.254 | A |
| 10 | 5 | 19.808 | |
| 9 | 5 | 15.554 | |
| 2 | 5 | 12.244 | |
| 4 | 5 | 11.816 | |
| 1 | 5 | 9.116 | |
| 7 | 5 | 5.566 | |

Las medias no etiquetadas con la letra A son significativamente diferentes de la media del nivel de control.

Comparación de Dunnett con un control

Tasa de error por familia = 0.05
 Tasa de error individual = 0.0069
 Valor crítico = 2.83
 Control = 8

Intervalos para media de tratamientos menos media de control



Agrupar información utilizando el método de Tukey

| | N | Media | Agrupación |
|----|---|--------|------------|
| 6 | 5 | 31.176 | A |
| 8 | 5 | 27.438 | A B |
| 5 | 5 | 25.036 | A B |
| 11 | 5 | 21.880 | B C |
| 3 | 5 | 21.254 | B C |
| 10 | 5 | 19.808 | B C D |
| 9 | 5 | 15.554 | C D E |
| 2 | 5 | 12.244 | D E F |
| 4 | 5 | 11.816 | D E F |
| 1 | 5 | 9.116 | E F |
| 7 | 5 | 5.566 | F |

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

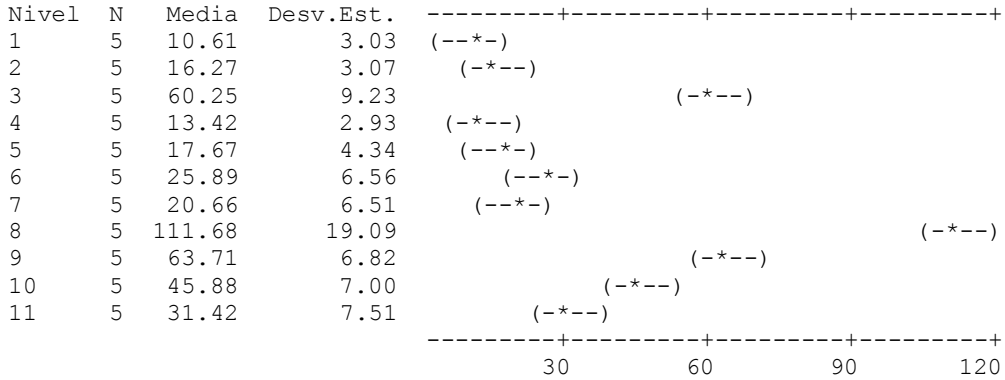
Intervalos de confianza simultáneos de Tukey del 95%
 Todas las comparaciones en parejas

ANOVA unidireccional: Módulo de Young (MPa)

| Fuente | GL | SC | CM | F | P |
|--------|----|---------|--------|-------|-------|
| Factor | 10 | 46887.6 | 4688.8 | 70.38 | 0.000 |
| Error | 44 | 2931.4 | 66.6 | | |
| Total | 54 | 49819.0 | | | |

S = 8.162 R-cuad. = 94.12% R-cuad. (ajustado) = 92.78%

ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada



Desv.Est. agrupada = 8.16

Agrupar información utilizando el método de Dunnett

| Nivel | N | Media | Agrupación |
|-------------|---|--------|------------|
| 8 (control) | 5 | 111.68 | A |
| 9 | 5 | 63.71 | |
| 3 | 5 | 60.25 | |
| 10 | 5 | 45.88 | |
| 11 | 5 | 31.42 | |
| 6 | 5 | 25.89 | |
| 7 | 5 | 20.66 | |
| 5 | 5 | 17.67 | |
| 2 | 5 | 16.27 | |
| 4 | 5 | 13.42 | |
| 1 | 5 | 10.61 | |

Las medias no etiquetadas con la letra A son significativamente diferentes de la media del nivel de control.

Comparación de Dunnett con un control

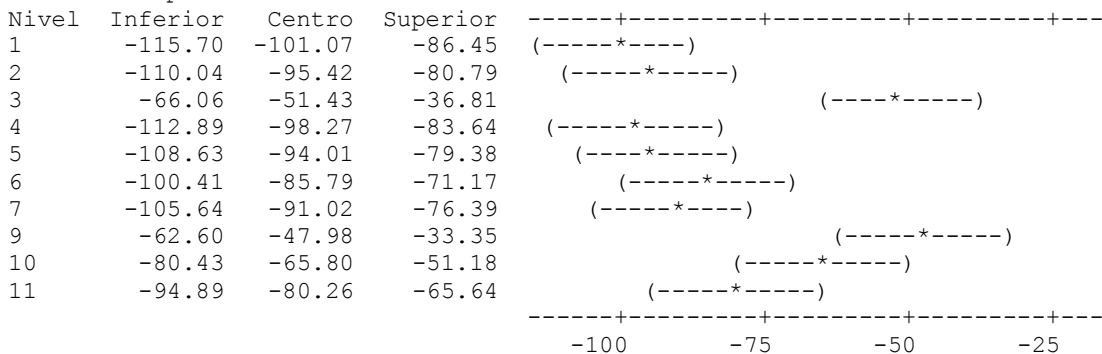
Tasa de error por familia = 0.05

Tasa de error individual = 0.0069

Valor crítico = 2.83

Control = 8

Intervalos para media de tratamientos menos media de control



Agrupar información utilizando el método de Tukey

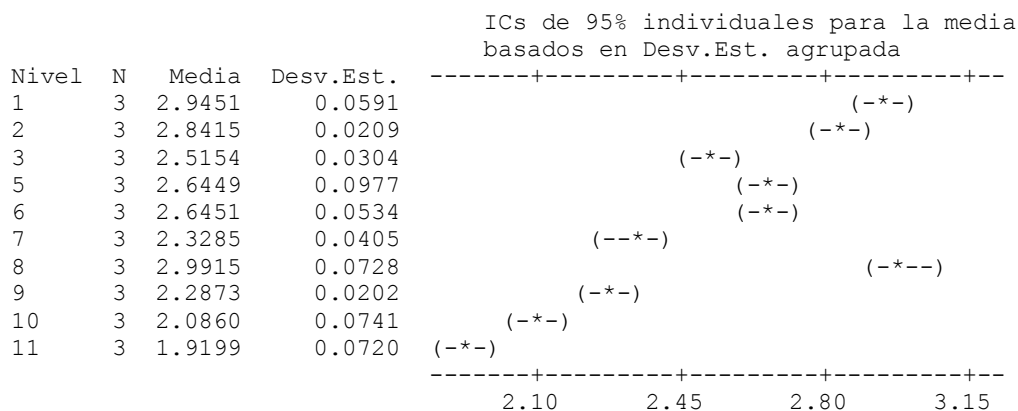
| | N | Media | Agrupación |
|----|---|--------|------------|
| 8 | 5 | 111.68 | A |
| 9 | 5 | 63.71 | B |
| 3 | 5 | 60.25 | B C |
| 10 | 5 | 45.88 | C D |
| 11 | 5 | 31.42 | D E |
| 6 | 5 | 25.89 | E F |
| 7 | 5 | 20.66 | E F |
| 5 | 5 | 17.67 | E F |
| 2 | 5 | 16.27 | E F |
| 4 | 5 | 13.42 | F |
| 1 | 5 | 10.61 | F |

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.
Intervalos de confianza simultáneos de Tukey del 95%
Todas las comparaciones en parejas

ANOVA unidireccional: Permeabilidad al vapor de agua

| Fuente | GL | SC | CM | F | P |
|--------|----|---------|---------|--------|-------|
| Factor | 9 | 3.53067 | 0.39230 | 111.22 | 0.000 |
| Error | 20 | 0.07054 | 0.00353 | | |
| Total | 29 | 3.60122 | | | |

S = 0.05939 R-cuad. = 98.04% R-cuad. (ajustado) = 97.16%



Desv.Est. agrupada = 0.0594

Agrupar información utilizando el método de Dunnett

| Nivel | N | Media | Agrupación |
|-------------|---|--------|------------|
| 8 (control) | 3 | 2.9915 | A |
| 1 | 3 | 2.9451 | A |
| 2 | 3 | 2.8415 | |
| 6 | 3 | 2.6451 | |
| 5 | 3 | 2.6449 | |
| 3 | 3 | 2.5154 | |
| 7 | 3 | 2.3285 | |
| 9 | 3 | 2.2873 | |
| 10 | 3 | 2.0860 | |
| 11 | 3 | 1.9199 | |

Las medias no etiquetadas con la letra A son significativamente diferentes de la media del nivel de control.
Comparación de Dunnett con un control

Tasa de error por familia = 0.05
 Tasa de error individual = 0.0080
 Valor crítico = 2.95
 Control = 8

Intervalos para media de tratamientos menos media de control

| Nivel | Inferior | Centro | Superior | |
|-------|----------|---------|----------|-----------|
| 1 | -0.1893 | -0.0464 | 0.0964 | (---*---) |
| 2 | -0.2929 | -0.1500 | -0.0071 | (---*---) |
| 3 | -0.6189 | -0.4761 | -0.3332 | (---*---) |
| 5 | -0.4895 | -0.3466 | -0.2037 | (---*---) |
| 6 | -0.4892 | -0.3463 | -0.2035 | (---*---) |
| 7 | -0.8058 | -0.6629 | -0.5201 | (---*---) |
| 9 | -0.8470 | -0.7041 | -0.5613 | (---*---) |
| 10 | -1.0483 | -0.9055 | -0.7626 | (---*---) |
| 11 | -1.2145 | -1.0716 | -0.9288 | (---*---) |

-----+-----+-----+-----+-----
 -1.05 -0.70 -0.35 0.00

Agrupar información utilizando el método de Tukey

| | N | Media | Agrupación |
|----|---|--------|------------|
| 8 | 3 | 2.9915 | A |
| 1 | 3 | 2.9451 | A |
| 2 | 3 | 2.8415 | A |
| 6 | 3 | 2.6451 | B |
| 5 | 3 | 2.6449 | B |
| 3 | 3 | 2.5154 | B |
| 7 | 3 | 2.3285 | C |
| 9 | 3 | 2.2873 | C |
| 10 | 3 | 2.0860 | D |
| 11 | 3 | 1.9199 | D |

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.
 Intervalos de confianza simultáneos de Tukey del 95%
 Todas las comparaciones en parejas

Regresión para mezclas: INDICE DE COLOR vs. Almidón, Glicerol, Lignina

Coefficientes de regresión estimados para INDICE DE COLOR (proporciones del componente)

| Término | Coef | EE del coef. | T | P | VIF |
|------------------|-------|--------------|-------|-------|--------|
| Almidón | -5 | 3.709 | * | * | 16.00 |
| Glicerol | -256 | 87.763 | * | * | 671.41 |
| Lignina | 1194 | 154.827 | * | * | 768.31 |
| Almidón*Glicerol | 334 | 134.888 | 2.48 | 0.056 | 720.12 |
| Almidón*Lignina | -1343 | 197.359 | -6.80 | 0.001 | 585.19 |
| Glicerol*Lignina | -372 | 180.136 | -2.07 | 0.093 | 31.12 |

S = 2.23428 PRESS = 160.561
 R-cuad. = 99.15% R-cuad. (pred.) = 94.53% R-cuad. (ajustado) = 98.30%

Análisis de varianza para INDICE DE COLOR (proporciones del componente)

| Fuente | GL | SC Sec. | SC Ajust. | CM Ajust. | F | P |
|------------|----|---------|-----------|-----------|--------|-------|
| Regresión | 5 | 2908.20 | 2908.203 | 581.641 | 116.51 | 0.000 |
| Lineal | 2 | 2569.66 | 297.405 | 148.703 | 29.79 | 0.002 |
| Cuadrática | 3 | 338.54 | 338.542 | 112.847 | 22.61 | 0.002 |

| | | | | | | |
|------------------|----|---------|---------|---------|-------|-------|
| Almidón*Glicerol | 1 | 42.82 | 30.680 | 30.680 | 6.15 | 0.056 |
| Almidón*Lignina | 1 | 274.38 | 231.028 | 231.028 | 46.28 | 0.001 |
| Glicerol*Lignina | 1 | 21.35 | 21.346 | 21.346 | 4.28 | 0.093 |
| Error residual | 5 | 24.96 | 24.960 | 4.992 | | |
| Total | 10 | 2933.16 | | | | |

Coefficientes de regresión estimados para INDICE DE COLOR (cantidades del componente)

| | |
|------------------|-----------|
| Término | Coef |
| Almidón | -0.882413 |
| Glicerol | -42.6599 |
| Lignina | 199.046 |
| Almidón*Glicerol | 9.28884 |
| Almidón*Lignina | -37.2948 |
| Glicerol*Lignina | -10.3470 |

Regresión para mezclas: Tensión vs. Almidón, Glicerol, Lignina

Coefficientes de regresión estimados para Tensión (proporciones del componente)

| Término | Coef | EE del coef. | T | P | VIF |
|--------------------------|-------|--------------|-------|-------|---------|
| Almidón | 12 | 1.74 | * | * | 36.00 |
| Glicerol | 209 | 54.74 | * | * | 2685.29 |
| Lignina | 589 | 118.02 | * | * | 4589.19 |
| Almidón*Glicerol | -317 | 83.16 | -3.81 | 0.019 | 2813.72 |
| Almidón*Lignina | -823 | 162.67 | -5.06 | 0.007 | 4086.21 |
| Glicerol*Lignina | -3623 | 798.19 | -4.54 | 0.011 | 6279.74 |
| Almidón*Glicerol*Lignina | 4818 | 1106.67 | 4.35 | 0.012 | 5006.64 |

S = 0.696888 PRESS = 101.397
R-cuad. = 94.59% R-cuad. (pred.) = 0.00% R-cuad. (ajustado) = 86.47%

Análisis de varianza para Tensión (proporciones del componente)

| Fuente | GL | SC Sec. | SC Ajust. | CM Ajust. | F | P |
|--------------------------|----|---------|-----------|-----------|-------|-------|
| Regresión | 6 | 33.9521 | 33.9521 | 5.6587 | 11.65 | 0.016 |
| Lineal | 2 | 20.0309 | 11.8608 | 5.9304 | 12.21 | 0.020 |
| Cuadrática | 3 | 4.7157 | 13.5117 | 4.5039 | 9.27 | 0.028 |
| Almidón*Glicerol | 1 | 0.3601 | 7.0621 | 7.0621 | 14.54 | 0.019 |
| Almidón*Lignina | 1 | 0.5895 | 12.4223 | 12.4223 | 25.58 | 0.007 |
| Glicerol*Lignina | 1 | 3.7662 | 10.0054 | 10.0054 | 20.60 | 0.011 |
| Cúbico especial | 1 | 9.2054 | 9.2054 | 9.2054 | 18.95 | 0.012 |
| Almidón*Glicerol*Lignina | 1 | 9.2054 | 9.2054 | 9.2054 | 18.95 | 0.012 |
| Error residual | 4 | 1.9426 | 1.9426 | 0.4857 | | |
| Total | 10 | 35.8947 | | | | |

Coefficientes de regresión estimados para Tensión (cantidades del componente)

| | |
|--------------------------|----------|
| Término | Coef |
| Almidón | 2.01656 |
| Glicerol | 34.8732 |
| Lignina | 98.0957 |
| Almidón*Glicerol | -8.80926 |
| Almidón*Lignina | -22.8523 |
| Glicerol*Lignina | -100.637 |
| Almidón*Glicerol*Lignina | 22.3062 |

Regresión para mezclas: Elongación (%) vs. Almidón, Glicerol, Lignina

Coefficientes de regresión estimados para Elongación (%) (Proporciones del componente)

| Término | Coefcoef. | EE del | T | P | VIF |
|--------------------------|-----------|---------|-------|-------|---------|
| Almidón | 7 | 6.23 | * | * | 7.36 |
| Glicerol | 85 | 24.20 | * | * | 8.33 |
| Lignina | 2331 | 669.87 | * | * | 2347.87 |
| Almidón*Lignina | -3041 | 900.40 | -3.38 | 0.020 | 1988.36 |
| Glicerol*Lignina | -10668 | 3202.38 | -3.33 | 0.021 | 1605.33 |
| Almidón*Glicerol*Lignina | 13713 | 4442.58 | 3.09 | 0.027 | 1281.36 |

S = 5.52989 PRESS = 1235.09
R-cuad. = 76.52% R-cuad. (pred.) = 0.00% R-cuad. (ajustado) = 53.04%

Análisis de varianza para Elongación (%) (Proporciones del componente)

| Fuente | GL | SC Sec. | SC Ajust. | CM Ajust. | F | P |
|--------------------------|----|---------|-----------|-----------|-------|-------|
| Regresión | 5 | 498.329 | 498.329 | 99.666 | 3.26 | 0.110 |
| Lineal | 2 | 85.183 | 491.776 | 245.888 | 8.04 | 0.027 |
| Cuadrática | 2 | 121.807 | 359.303 | 179.651 | 5.87 | 0.049 |
| Almidón*Lignina | 1 | 2.320 | 348.765 | 348.765 | 11.41 | 0.020 |
| Glicerol*Lignina | 1 | 119.487 | 339.361 | 339.361 | 11.10 | 0.021 |
| Cúbico especial | 1 | 291.339 | 291.339 | 291.339 | 9.53 | 0.027 |
| Almidón*Glicerol*Lignina | 1 | 291.339 | 291.339 | 291.339 | 9.53 | 0.027 |
| Error residual | 5 | 152.898 | 152.898 | 30.580 | | |
| Total | 10 | 651.228 | | | | |

Coefficientes de regresión estimados para Elongación (%) (Cantidades del componente)

| Término | Coef |
|--------------------------|----------|
| Almidón | 1.13389 |
| Glicerol | 14.1148 |
| Lignina | 388.541 |
| Almidón*Lignina | -84.4661 |
| Glicerol*Lignina | -296.336 |
| Almidón*Glicerol*Lignina | 63.4841 |

Regresión para mezclas: Módulo de Young vs. Almidón, Glicerol, Lignina

Coefficientes de regresión estimados para Módulo de Young (proporciones del componente)

| Término | Coefcoef. | EE del | T | P | VIF |
|------------------|-----------|---------|-------|-------|--------|
| Almidón | -10 | 24.11 | * | * | 6.677 |
| Glicerol | 317 | 96.16 | * | * | 7.962 |
| Lignina | 495 | 174.51 | * | * | 9.642 |
| Glicerol*Lignina | -3635 | 1100.37 | -3.30 | 0.013 | 11.470 |

S = 22.4797 PRESS = 12896.8
R-cuad. = 62.28% R-cuad. (pred.) = 0.00% R-cuad. (ajustado) = 46.11%

Análisis de varianza para Módulo de Young (proporciones del componente)

| Fuente | GL | SC Sec. | SC Ajust. | CM Ajust. | F | P |
|------------------|----|---------|-----------|-----------|-------|-------|
| Regresión | 3 | 5840.14 | 5840.14 | 1946.71 | 3.85 | 0.064 |
| Lineal | 2 | 325.05 | 4532.45 | 2266.23 | 4.48 | 0.056 |
| Cuadrática | 1 | 5515.09 | 5515.09 | 5515.09 | 10.91 | 0.013 |
| Glicerol*Lignina | 1 | 5515.09 | 5515.09 | 5515.09 | 10.91 | 0.013 |
| Error residual | 7 | 3537.37 | 3537.37 | 505.34 | | |
| Total | 10 | 9377.52 | | | | |

Coefficientes de regresión estimados para Módulo de Young (cantidades del componente)

| Término | Coef |
|------------------|----------|
| Almidón | -1.69326 |
| Glicerol | 52.8712 |
| Lignina | 82.4436 |
| Glicerol*Lignina | -100.977 |

Regresión para mezclas: Permeabilidad vs. Almidón, Glicerol, Lignina

Coefficientes de regresión estimados para Permeabilidad (proporciones del componente)

| Término | Coef | EE del coef. | T | P | VIF |
|----------|-------|--------------|---|---|--------|
| Almidón | 1.728 | 0.3394 | * | * | 10.486 |
| Glicerol | 5.564 | 0.8440 | * | * | 5.722 |
| Lignina | 2.200 | 1.1513 | * | * | 3.937 |

S = 0.232084 PRESS = 0.765892
R-cuad. = 67.88% R-cuad. (pred.) = 34.75% R-cuad. (ajustado) = 58.70%

Análisis de varianza para Permeabilidad (proporciones del componente)

| Fuente | GL | SC Sec. | SC Ajust. | CM Ajust. | F | P |
|----------------|----|---------|-----------|-----------|------|-------|
| Regresión | 2 | 0.79667 | 0.796669 | 0.398335 | 7.40 | 0.019 |
| Lineal | 2 | 0.79667 | 0.796669 | 0.398335 | 7.40 | 0.019 |
| Error residual | 7 | 0.37704 | 0.377041 | 0.053863 | | |
| Total | 9 | 1.17371 | | | | |

Coefficientes de regresión estimados para Permeabilidad (cantidades del componente)

| Término | Coef |
|----------|----------|
| Almidón | 0.288074 |
| Glicerol | 0.927286 |
| Lignina | 0.366645 |

ANEXO 2: Ángulo de Contacto

Tabla 9.1 Datos de ángulo de contacto para las diferentes películas desarrolladas.

| | | Superficie en contacto con el aire | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Tiempo (s) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
| Película | 4 | 41.08 | 28.77 | 27.39 | 24.57 | 22.26 | 21.11 | 20.05 | 19.33 | 18.54 | 18.15 | 17.70 | 17.41 | 17.04 | 16.69 | 16.33 | 16.16 | 15.86 | 15.69 | 15.56 |
| | 8 | 34.72 | 32.12 | 28.43 | 24.48 | 20.93 | 20.81 | 18.68 | 19.00 | 19.36 | 19.84 | 17.21 | 15.16 | 15.93 | 16.08 | 15.28 | 15.95 | 16.63 | 14.52 | 12.94 |
| | 7 | 41.89 | 36.41 | 29.95 | 29.72 | 25.97 | 25.34 | 24.79 | 23.90 | 23.59 | 23.11 | 22.80 | 22.18 | 21.92 | 21.72 | 21.63 | 21.43 | 21.30 | 21.23 | 21.00 |
| | 6 | 51.76 | 45.26 | 43.52 | 42.84 | 41.80 | 40.64 | 39.92 | 39.18 | 38.73 | 38.21 | 37.97 | 37.98 | 37.85 | 37.74 | 37.61 | 37.42 | 37.30 | 37.27 | 37.19 |
| | 10 | 36.74 | 30.95 | 28.05 | 25.40 | 25.25 | 24.57 | 24.32 | 23.58 | 21.66 | 22.99 | 22.75 | 22.28 | 21.96 | 21.73 | 21.66 | 21.49 | 21.40 | 21.25 | 21.09 |
| | 2 | 29.43 | 24.26 | 20.59 | 19.14 | 17.94 | 17.37 | 16.91 | 16.47 | 15.95 | 15.58 | 15.31 | 14.70 | 14.58 | 14.30 | 14.12 | 13.71 | 13.54 | 13.59 | 13.44 |
| | 1 | 46.06 | 33.18 | 28.12 | 25.04 | 23.46 | 21.77 | 21.00 | 19.54 | 18.47 | 17.81 | 17.82 | 18.00 | 17.91 | 17.37 | 17.26 | 17.19 | 17.05 | 16.81 | 16.62 |
| | 11 | 58.24 | 50.01 | 45.72 | 41.89 | 39.81 | 38.42 | 37.90 | 37.12 | 35.82 | 34.86 | 33.92 | 33.32 | 33.49 | 33.22 | 32.99 | 32.82 | 32.76 | 32.37 | 32.38 |
| | 3 | 49.43 | 42.08 | 41.47 | 41.26 | 41.05 | 40.68 | 40.69 | 40.51 | 40.40 | 40.22 | 40.15 | 40.00 | 39.64 | 39.58 | 39.50 | 39.34 | 39.26 | 39.03 | 38.95 |
| | 9 | 26.26 | 21.45 | 18.86 | 17.70 | 17.40 | 16.99 | 16.42 | 16.02 | 15.82 | 15.47 | 15.41 | 15.10 | 14.89 | 14.45 | 14.20 | 14.18 | 14.06 | 12.51 | 12.70 |
| 5 | 39.83 | 32.06 | 29.21 | 27.91 | 26.97 | 26.09 | 25.81 | 25.22 | 24.77 | 24.65 | 24.51 | 24.46 | 24.41 | 24.24 | 24.17 | 23.96 | 23.96 | 23.90 | 23.73 | |
| | | Superficie en contacto con la placa de teflón | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Tiempo (s) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
| Película | 4 | 66.42 | 55.19 | 52.57 | 51.43 | 47.61 | 44.03 | 45.16 | 44.80 | 44.46 | 43.24 | 43.65 | 41.46 | 40.59 | 40.68 | 40.65 | 38.88 | 39.54 | 39.42 | 39.35 |
| | 8 | | 58.25 | 52.10 | 48.63 | 47.26 | 45.40 | 43.41 | 42.75 | 41.83 | 40.92 | 40.59 | 40.15 | 39.83 | 39.32 | 37.35 | 38.44 | 38.42 | 38.38 | 38.46 |
| | 7 | 48.00 | 44.91 | 42.99 | 41.84 | 41.17 | 40.73 | 40.77 | 39.87 | 40.31 | 39.54 | 39.99 | 39.91 | 39.74 | 38.81 | 38.84 | 38.57 | 38.42 | 38.37 | 37.26 |
| | 6 | 68.97 | 65.16 | 64.13 | 63.72 | 63.66 | 63.43 | 62.92 | 63.10 | 63.13 | 62.92 | 62.83 | 62.81 | 62.66 | 62.43 | 62.40 | 62.18 | 62.21 | 62.18 | 62.04 |
| | 10 | 52.34 | 46.15 | 44.27 | 43.92 | 43.55 | 43.29 | 43.14 | 42.88 | 42.61 | 42.51 | 42.42 | 42.17 | 42.01 | 41.85 | 41.71 | 41.62 | 41.51 | 41.39 | 41.25 |
| | 2 | 40.41 | 36.31 | 32.18 | 30.76 | 29.79 | 29.31 | 29.05 | 27.35 | 28.58 | 26.68 | 26.70 | 26.62 | 26.31 | 26.73 | 26.80 | 27.71 | 26.55 | 26.09 | 26.45 |
| | 1 | 45.75 | 37.14 | 34.20 | 32.97 | 31.46 | 30.40 | 30.02 | 29.55 | 29.35 | 29.11 | 29.09 | 28.89 | 28.71 | 28.57 | 28.59 | 28.42 | 28.30 | 28.24 | 28.15 |
| | 11 | 64.56 | 58.05 | 55.76 | 53.84 | 52.96 | 52.69 | 52.33 | 52.28 | 51.99 | 51.69 | 51.10 | 50.89 | 50.63 | 50.53 | 50.51 | 49.92 | 50.13 | 49.95 | 49.81 |
| | 3 | 47.14 | 41.06 | 40.15 | 39.85 | 39.58 | 39.15 | 39.06 | 38.99 | 38.66 | 38.58 | 38.29 | 38.19 | 38.09 | 38.01 | 37.78 | 37.81 | 37.59 | 37.45 | 37.38 |
| | 9 | 37.09 | 32.45 | 30.12 | 29.11 | 27.42 | 27.08 | 26.81 | 26.71 | 26.54 | 26.58 | 26.43 | 26.40 | 26.28 | 26.09 | 26.08 | 25.88 | 25.77 | 25.59 | 25.61 |
| 5 | 46.13 | 40.01 | 40.78 | 40.31 | 38.39 | 38.54 | 38.20 | 39.30 | 37.48 | 37.24 | 37.55 | 35.80 | 38.60 | 38.50 | 36.73 | 36.74 | 38.16 | 37.39 | 36.63 | |

ANEXO 3: Caracterización de película de lignina modificada.

Se desarrolló una modificación a la lignina obtenida del olote de maíz, la cual consistió en solubilizarla completamente en agua, debido a que ésta dependía de sistemas alcalinos para su solubilización. A partir de esta lignina, se desarrolló y caracterizó una película cuya composición es A72:G18:L10 (película 10). Esta formulación corresponde a la película con mejores propiedades mecánicas y menor permeabilidad en el estudio realizado. Las propiedades de la película se muestran en la Tabla 9.2, y en la Figura 9.1 se muestran algunas películas obtenidas.

Tabla 9.2 Caracterización de la película desarrollada a partir de lignina modificada.

| | |
|--|---------------|
| Índice de color | 5.56 ± 0.36 |
| Tensión (MPa) | 4.55 ± 0.45 |
| Elongación (%) | 26.27 ± 1.95 |
| Módulo de Young (MPa) | 169.37 ± 7.43 |
| Permeabilidad al vapor de agua (g*mm/h m² KPa) | 2.21 ± 0.04 |



Figura 9.1 Películas obtenidas a partir de lignina modificada.