

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGÍA AVANZADA



CICATA-IPN

ÁREA DE ALIMENTOS

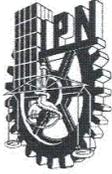
PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE ALMIDONES CATIÓNICOS
ELABORADOS POR EXTRUSIÓN

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN TECNOLOGÍA AVANZADA
P R E S E N T A:

T. S. U. ISMAEL SÁNCHEZ GONZÁLEZ

MÉXICO, D. F.

SEPTIEMBRE, 2007.



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO**

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 11:00 horas del día 08 del mes de agosto del 2007 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis de grado titulada:

Propiedades fisicoquímicas de almidones catiónicos elaborados por extrusión.

Presentada por el alumno:

Sánchez

Apellido paterno

González

materno

Ismael

nombre(s)

Con registro:

B	0	5	1	5	6	7
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de:

Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de tesis

M. C. Mónica Rosalía Jaime Fonseca

Dr. José Luis Fernández Muñoz

Dr. Eduardo San Martín Martínez

Dr. Miguel Angel Aguilar Frutis

Dr. Ramón Arana Errasquín

Dr. José Antonio Calderón Arenas

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora

SECRETARIA DE INVESTIGACION EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA
DEL IPN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México D. F. el día 10 del mes agosto del año 2007, el (la) que suscribe **T.S.U. Ismael Sánchez González** alumno (a) del Programa de Tecnología Avanzada con número de registro B051567, adscrito a CICATA-IPN, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de M. C. Monica Rosalía Jaime Fonseca y cede los derechos del trabajo intitulado **Propiedades fisicoquímicas de almidones catiónicos elaborados por extrusión**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección isanchezg06@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

T.S.U. Ismael Sánchez González

Nombre y firma

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	XIII
----------------------	------

ABSTRACT	XIV
-----------------------	-----

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN	1
------------------------------	---

CAPÍTULO 2

2. ANTECEDENTES	2
------------------------------	---

2.1. Aspectos generales del almidón.....	2
--	---

2.2. Propiedades funcionales del almidón.....	6
---	---

2.2.1. Cristalinidad.....	6
---------------------------	---

2.2.2. Birrefringencia.....	7
-----------------------------	---

2.2.3. Solubilidad en agua fría.....	7
--------------------------------------	---

2.2.4. Absorción de agua.....	7
-------------------------------	---

2.2.5. Poder de hinchamiento.....	8
-----------------------------------	---

2.3. Cambios en el almidón producidos por tratamientos hidrotérmicos.....	8
---	---

2.3.1.	Gelatinización.....	8
2.3.2.	Pastificación.....	10
2.3.3.	Retrogradación.....	10
2.3.4.	Sinéresis.....	11
2.4.	Almidones modificados.....	12
2.4.1.	Almidones catiónicos.....	14
2.4.1.1.	Propiedades y usos del almidón catiónico.....	15
2.4.1.2.	Procesos para cationizar el almidón.....	16
2.5.	Extrusión.....	21
2.5.1.	Tipos de los extrusores.....	21
2.5.1.1.	Extrusor de tornillo simple.....	22
2.5.1.2.	Extrusores de tornillos gemelos.....	22
2.5.1.3.	Características generales de un extrusor.....	22
2.6.	Métodos de análisis.....	23
2.6.1.	Análisis de viscosidad y textura del gel.....	23
2.6.2.	Análisis térmicos.....	24
2.6.3.	Difracción de rayos X.....	25

2.6.4. Grado de sustitución (DS) y la eficiencia de la reacción (RE).....	25
2.6.5. Espectroscopia de impedancia.....	26
2.6.5.1. Solartron 1260.....	29
2.6.5.2. Presentación de los datos.....	29
2.6.5.3. Funciones de medida.....	29
2.6.5.4. Extracción del modelo a partir de los datos experimentales.....	30

CAPÍTULO 3

3. JUSTIFICACIÓN.....	31
------------------------------	-----------

CAPÍTULO 4

4. OBJETIVOS.....	32
4.1. Objetivo General.....	32
4.2. Objetivos Específicos.....	32

CAPÍTULO 5

5.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	33
5.1.	Materia prima.....	33
5.2.	Reactivo cationizante.....	33
5.3.	Equipos.....	34
5.4.	Métodos.....	35
5.4.1.	Primera etapa para la elaboración de almidones catiónicos.....	36
5.4.1.1.	Humedad del almidón.....	37
5.4.1.2.	Humedad del almidón ajustada.....	37
5.4.1.3.	Volumen de reactivo	38
5.4.1.4.	Acondicionamiento del almidón.....	39
5.4.1.5.	Extrusión.....	39
5.4.2.	Segunda etapa para la elaboración de almidones catiónicos.....	40
5.4.2.1.	Relaciones molares de reactivo y de hidróxido de sodio.....	41
5.4.2.2.	Acondicionamiento del almidón del segundo diseño.....	41
5.4.2.3.	Extrusión.....	42
5.4.3.	Análisis de las propiedades fisicoquímicas de los almidones catiónicos.....	43

5.4.3.1. Viscosidad.....	43
5.4.3.2. Textura del gel.....	44
5.4.3.3. Índice de solubilidad e Índice de absorción de agua (IAA e ISA).....	45
5.4.3.4. Propiedades térmicas (DSC).....	46
5.4.3.5. Grado de Sustitución (DS).....	47
5.4.3.6. Eficiencia de la Reacción (RE).....	47
5.4.3.7. Impedancia.....	47
5.4.4. Diseño experimental.....	48

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y ANÁLISIS

6. Caracterización de la primera etapa de la investigación.....	49
6.1. Viscosidad.....	53
6.2. Textura del gel.....	58
6.2.1. Ruptura del gel.....	58
6.2.2. Adhesividad.....	60
6.3. Propiedades térmicas (DSC).....	62
6.3.1. Transición vítrea (Tg).....	62

6.3.2. Temperatura de fusión (Tm)	65
6.4. Grado de Sustitución (DS)	67
6.5. Impedancia.....	69
7. Caracterización de la segunda etapa de la investigación.....	75
7.1. Propiedades químicas.....	77
7.1.1. Grado de Sustitución (DS)	77
7.1.2. Eficiencia de la reacción (RE).....	78
7.2. Propiedades físicas.....	80
7.2.1. Viscosidad.....	80
7.2.2. Índice de Absorción de Agua (IAA).....	83
7.2.3. Índice de Solubilidad en Agua (IAA).....	84
7.2.4. Transición vítrea (Tg).....	86
<hr/>	
CONCLUSIONES.....	87
RECOMENDACIONES.....	89
BIBLIOGRAFÍA.....	90

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades generales de los almidones nativos.....	2
Tabla 2. Cristalinidad del almidón, de acuerdo a la especie vegetal.....	6
Tabla 3. Características generales del almidón de maíz y de papa.....	10
Tabla 4. Métodos para modificar almidones.....	14
Tabla 5. Temperaturas de pasta y de transiciones endotérmicas para el almidón de maíz.....	18
Tabla 6. Temperaturas de pasta y de transiciones endotérmicas para el almidón de sago.....	19
Tabla 7. Características de los reactivos cationizantes.....	33
Tabla 8. Diseño de experimentos de Box-Behnken para evaluar almidones catiónicos elaborados mediante el proceso de extrusión (DEX).....	36
Tabla 9. Balance de sólidos solubles.....	38
Tabla 10. Diseño Central Compuesto para evaluar el efecto del reactivo catiónico (DRE).....	40
Tabla 11. Temperaturas de extrusión para el diseño “DRE”.....	42
Tabla 12. Viscosidad (PV), ruptura y adhesividad del gel y grado de sustitución (DS) de los almidones catiónicos extrudidos.....	49
Tabla 13. Transición vítrea (Tg), temperatura de fusión (Tm) e impedancia (Z) a distintas frecuencias (1000, 100 y 10 Hz).....	50
Tabla 14. Coeficientes de regresión para cada una de las variables analizada....	51
Tabla 15. Coeficientes de regresión para cada una de las variables analizada....	51
Tabla 16. Comparación de datos experimentales de viscosidad.....	56
Tabla 17. Datos experimentales de PV, IAA, ISA, Tg, Tm, DS y RE.	75
Tabla 18. Coeficientes de regresión (β) para cada variable de respuesta: PV, IAA, ISA, Tg, Tm, DS y RE.	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción de almidón nativo de maíz comercial en México.....	3
Figura 2. Estructura química de la amilosa.....	4
Figura 3. Estructura química de la amilopectina.....	5
Figura 4. Perfil de viscosidad del almidón nativo.....	9
Figura 5. La producción nacional e importación de almidones, por actividad manufacturera a nivel nacional.....	13
Figura 6. Reacción para la cationización del almidón.....	15
Figura 7. Análisis del perfil de textura (TPA).....	23
Figura 8. Respuesta de voltaje - corriente en un sistema lineal.....	28
Figura 9. Circuito eléctrico, RC.....	30
Figura 10. Estructura química de la sal cuaternaria de amonio empleada para la cationización de los almidones: a) EPTAC; b) CHPTAC.....	33
Figura. 11. Metodología para la elaboración de almidones catiónicos.....	35
Figura 12. Balance de materia.....	37
Figura 13. Ruptura del gel (dureza) y adhesividad de los almidones catiónicos.	44
Figura 14. Amilogramas de los almidones catiónicos extrudidos, agrupadas por temperaturas: a) 60 °C, b) 85 °C c) 85 °C y d) 110 °C.....	54
Figura. 15. Superficie de respuesta para el “pico de viscosidad” de los almidones catiónicos elaborados a: a) 60 °C, b) 85 °C y c) 110 °C.....	57
Figura. 16. Superficie de respuesta para “ruptura del gel” de los almidones catiónicos elaborados a: a) 60 °C, b) 85 °C y c) 110 °C.....	59
Figura. 17. Superficie de respuesta para “adhesividad del gel”, de los almidones catiónicos elaborados a: a) 60 °C, b) 85 °C y c) 110 °C.....	61

Figura 18. Superficie de respuesta para “transición vítrea (Tg)” de los almidones catiónicos elaborados a: a) 60 °C, b) 85 °C y c) 110 °C.....	64
Figura 19. Superficies de respuesta para “temperatura de fusión (Tm)” de los almidones catiónicos elaborados a: a) 60 °C, b) 85 °C y c) 110 °C.....	66
Figura 20. Superficies de respuesta para “grado de sustitución” de los almidones catiónicos elaborados a: a) 60 °C, b) 85 °C y c) 110 °C.....	68
Figura 21. Espectros de impedancia de los almidones catiónicos extrudidos analizados.....	70
Figura 22. Superficies de respuesta para la impedancia a 1000 Hz de los almidones catiónicos elaborados a: a) 60 °C, b) 85 °C y c) 110 °C.....	71
Figura 23. Espectros de impedancia de los almidones catiónicos (ensayo 08 y el comercial) con respecto al almidón nativo.....	73
Figura 24. Superficies de respuesta del “grado de sustitución” de los almidones catiónicos elaborados a 85 °C y 35% de humedad.....	78
Figura 25. Superficies de respuesta de la “eficiencia de la reacción” de los almidones catiónicos elaborados a 85 °C y 35% de humedad.....	79
Figura 26. Amilogramas de los almidones catiónicos elaborados a 85 °C y 35% de humedad.....	80
Figura 27. Superficies de respuesta para la “viscosidad” de los almidones catiónicos elaborados a 85 °C y 35% de humedad.....	82
Figura 28. Superficies de respuesta para el “índice de absorción de agua” de los almidones catiónicos elaborados a 85 °C y 35% de humedad.....	84
Figura 29. Superficies de respuesta para el “índice de solubilidad en agua” de los almidones catiónicos elaborados a 85 °C y 35% de humedad.....	85
Figura 30. Superficies de respuesta para la temperatura de la “transición vítrea” de los almidones catiónicos elaborados a 85 °C y 35% de humedad.....	86

RESUMEN

En la presente investigación fueron elaborados almidones catiónicos empleando un extrusor de tornillo simple y dos reactivos catiónicos: cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio (EPTAC) y 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio (CHPTAC) en solución alcalina (NaOH). Las variables en estudio fueron las siguientes: porcentaje de humedad, relación molar de reactivo/almidón y de NaOH/almidón y la temperatura de extrusión; analizando las propiedades de viscosidad y textura, térmicas (transición vítrea y de fase; T_g y T_m respectivamente), químicas (grado de sustitución y eficiencia de la reacción) y las propiedades eléctricas (impedancia) de los almidones catiónicos. La técnica de espectroscopia de impedancia, se propuso como una alternativa para cuantificar el efecto del tratamiento químico en la modificación de almidones correlacionándola con el grado de sustitución.

La investigación se llevó a cabo en dos etapas: en la primera etapa, se obtuvieron almidones catiónicos con bajos grados de sustitución (0.015 - 0.025), con una alta dependencia de la temperatura de extrusión. Para bajas temperaturas de procesamiento (60 - 85 °C) y una concentración de reactivo (EPTAC) alrededor del 0.75% (p/v), los almidones presentaron una alta viscosidad, aunque menor a la del almidón comercial.

En la segunda etapa de esta investigación, se emplearon para la elaboración de los almidones diferentes relaciones molares de reactivo/almidón (0.03 - 0.23) e hidróxido de sodio/almidón (0.04 - 0.30), manteniendo constantes la temperatura (85 °C) y la humedad (35 %). Para relaciones molares de CHPTAC/almidón de 0.19 y 0.26 para NaOH/almidón, se obtuvieron almidones catiónicos con viscosidades similares a las del almidón comercial y altos grados de sustitución (0.122). Los almidones elaborados en estas condiciones presentaron bajas temperaturas de transición vítrea (T_g), bajos índices de solubilidad en agua (ISA) y altos índices de absorción de agua (IAA). El proceso de extrusión presentó ventajas sobre los procesos convencionales para obtener almidones catiónicos con altos grados de sustitución; disminuyendo el tiempo de procesamiento y el consumo de agua.

ABSTRACT

Cationic starches were prepared in a single extruder by using corn starch and two different reagents: 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride (EPTAC) and 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium (CHPTAC) in alkaline solution (NaOH). The different factors affecting this reaction were investigated. These variables were: percentage of humidity, relation to molar of reagent/starch and NaOH/starch, and the extrusion temperature; analyzing properties of viscosity and texture, thermal (glass transition and melting temperature; T_g and T_m , respectively), chemical (degree of substitution and reaction efficiency) and electrical properties (impedance) of the cationic starches.

The research was carried out in two stages: in the first stage, cationic starches with low degrees of substitution were obtained (0.015 - 0.025), with a high dependency of the temperature of extrusion. For low temperatures of processing (60 - 85 °C) and 0.75% (w/v) of reagent (EPTAC), the starches displayed a high viscosity, although smaller than that a commercial cationic starch. The technique of impedance spectroscopy sets out like an alternative to quantify the effect of the chemical treatment in the starch modification being correlated with the substitution degree.

In the second stage of this research, different molar relations of reagent/starch (0.03 - 0.23) and sodium hydroxide/starch (0.04 – 0.30) were used for the elaboration of starches; maintaining the temperature (85 °C) and the humidity (35%), as constant. For relations of CHPTAC/starch of 0.19 and 0.26 for NaOH/starch, cationic starches with viscosities similar to those of the commercial starch and high degrees of substitution (0.122) were obtained. The starches elaborated in these conditions presented losses in their vitreous transition temperatures (T_g), low solubility in water (ISA) and higher water absorption (IAA).

The evaluated process showed several advantages over the conventional process such as decreased processing time and water consumption.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

Los almidones nativos tienen un uso limitado en la industria en términos de necesidades emergentes y funcionalidad (Flores, 2004), presentando problemas como:

- formación de geles débiles: mínima estabilidad del gel durante el procesamiento mecánico y susceptibilidad al ataque por ácidos,
- altos niveles de recristalización o retrogradación,
- viscosidad inconsistente y baja solubilidad.

Por las razones anteriores, los almidones nativos son modificados por métodos químicos, físicos o enzimáticos realzando sus propiedades funcionales, ofreciendo ventajas sobre el almidón nativo (Flores, 2004). En la actualidad existen almidones modificados elaborados para usos específicos, entre los que destacan los almidones catiónicos obtenidos por eterificación, cuyo principal cliente es la industria del papel (Della Valle et al., 1991; Radosta et al., 2004; Blennow et al., 2003). Los almidones catiónicos son aditivos funcionales obtenidos por modificaciones químicas, empleados principalmente en la fabricación de papel para mejorar su resistencia, rigidez y estabilidad dimensional (Neimo, 1999). Por ser almidones que tienen en su estructura cargas positivas, interactúan con las fibras cortas aniónicas de celulosa aumentando el rendimiento del proceso, facilitando el drenado (Siau et al., 2004).

Debido a lo anterior, en esta investigación se elaboraron almidones catiónicos a partir de la reacción química con una sal cuaternaria de amonio, empleando como reactor, un extrusor de tornillo simple. Asimismo, se estudiaron los factores que influyeron para el desarrollo de almidones catiónicos con un alto grado de sustitución, con propiedades funcionales adecuadas para ser utilizados en la industria del papel.

CAPÍTULO 2

2. ANTECEDENTES

2.1. Aspectos generales del almidón

El almidón es un biopolímero de reserva natural en las plantas, este constituye una fuente de energía esencial para muchos organismos. Para el ser humano; el almidón es uno de los principales componentes alimenticios que se encuentra en un gran número de productos agrícolas, de los cuales destacan los cereales (maíz, trigo, arroz), leguminosas (frijol, chícharo, haba) y tubérculos (papa, yuca), donde representa del 60 al 90% de la materia seca (Guilbot y Mercier, 1985; Thomas y Atwell, 1999; Zhang et al., 2006). El almidón es el único polisacárido que se presenta como partículas complejas discretas llamados gránulos (Whistler y BeMiller, 1999). Estos gránulos son relativamente densos e insolubles, en agua fría, la hidratación del almidón es casi nula y en su mayoría se encuentran dispersos en el agua, dando lugar a la formación de suspensiones de baja viscosidad (Singh y Singh, 2003).

Los almidones nativos se pueden distinguir de acuerdo a su tamaño, especie vegetal y porcentaje de regiones amorfas y/o cristalinas (tabla 1), su aplicación tecnológica esta relacionada directamente con estas características (Ratnayake y Jackson, 2006; Bushuk, 2001).

Tabla 1. Propiedades generales de los almidones nativos.

Especie vegetal	Amilopectina (%)	Amilosa (%)	Tgel* (°C)	Tamaño del gránulo (µm)
Maíz	73	27	62 - 72	2 - 30
Maíz rico en amilosa	20 - 45	55 - 80	67 - 80	5 - 25
Maíz céreo	99 - 100	0 - 1	63 - 72	5 - 25
Papa	78	22	58 - 67	5 - 100
Arroz	83	17	62 - 78	2 - 5
Tapioca	82	18	51 - 65	5 - 35
Sorgo céreo	99 - 100	0 - 1	67 - 74	5 - 25
Trigo	76	24	58 - 64	1 - 45

Fuente: Vermeylen et al., 2006b; Jobling, 2004; Singh et al., 2003; Whistler y BeMiller, 1999.

*Tgel es la temperatura de gelatinización.

La producción industrial de almidones nativos ha ido en aumento en los últimos seis años, la producción nacional de almidón nativo de maíz (figura 1) en el año 2000, ha aumentando de 550 toneladas a casi 700 toneladas para el 2005. De acuerdo con esta tendencia, para el año 2007 la producción seguirá en aumentó, llegando casi a las 800 toneladas.

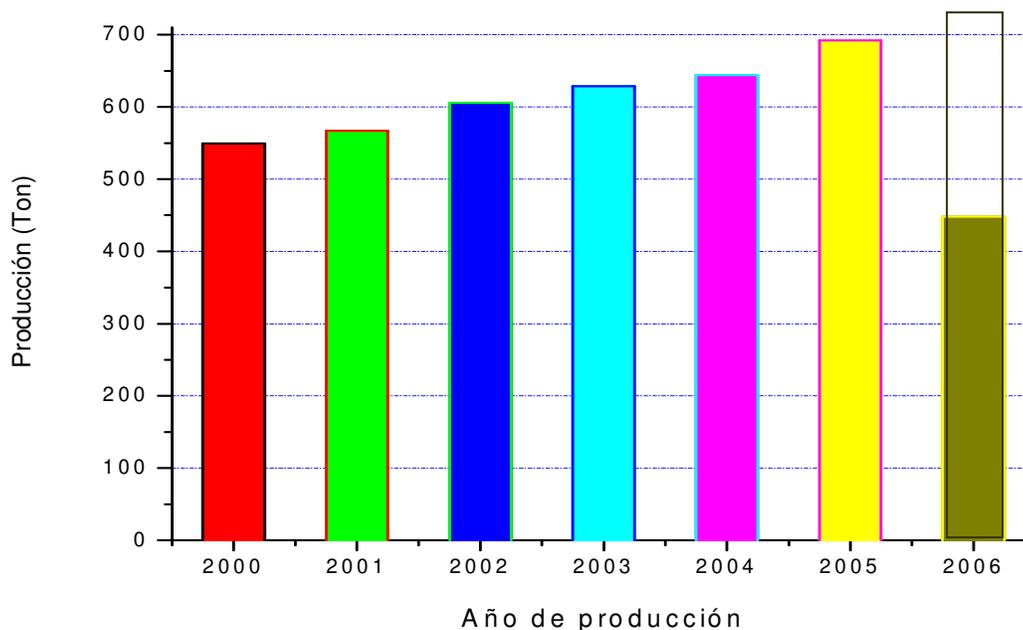


Figura 1. Producción de almidón nativo de maíz comercial en México.

Fuente: INEGI, 2006.

El almidón, al ser un polímero natural, presenta ventajas sobre algunos otros materiales empleados en la industria, ya que proviene de reservas naturales; es renovable, biodegradable, abundante y su procesamiento es de bajo costo (Xie et al., 2006; Averous, 2004; Rindlav-Westling et al., 2002; Averous et al., 2000). Por estas razones, el almidón se ha utilizado como materia prima, como aditivo o en algunos casos como sustituto de materiales derivados del petróleo (Bratskaya et al., 2006; Jobling, 2004; Bushuk, 2001; Zhang, 2001).

Químicamente, el almidón está compuesto por dos polisacáridos similares: la amilosa y la amilopectina. La amilopectina, es un biopolímero de alto peso molecular ($0.7 - 57 \times 10^8 \mu\text{m}$), con gran número de ramificaciones, mientras que la amilosa tiene un peso molecular menor ($0.3 - 1.9 \times 10^6 \mu\text{m}$), con una forma relativamente extendida. El

porcentaje de estas dos moléculas en el gránulo de almidón es, normalmente, de 20 - 30% para la amilosa y del 70 - 80% para la amilopectina (Vermeulen et al., 2006a, 2006b; Singh et al., 2003; Li y Yeh, 2001; Whistler y BeMiller, 1999; Thomas y Atwell, 1999; Buleon et al., 1998). Ambos biopolímeros están formados por unidades de α -D-glucosa; la amilosa esta constituida por unidades de α -D-(1,4)-glucosa como se muestra en la figura 2.

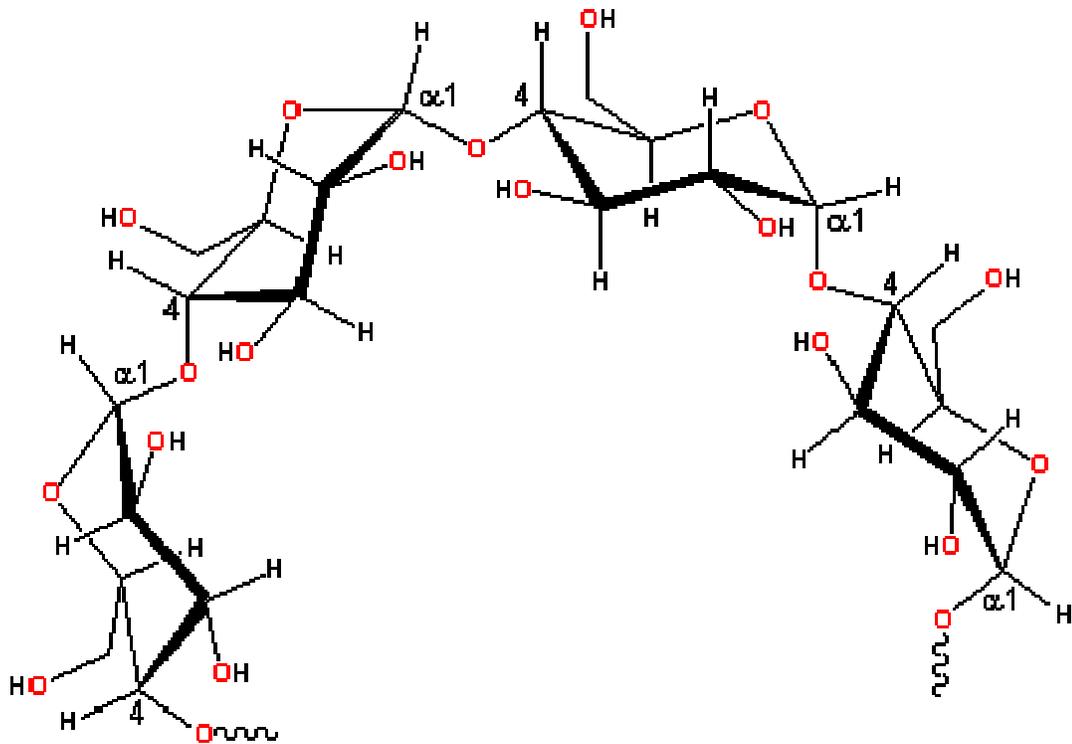


Figura 2. Estructura química de la amilosa.

Aunque los acoplamientos α -(1,4)- son capaces de tener una rotación relativamente libre alrededor del enlace anomérico; la interacción del oxígeno con grupos hidroxilo cercanos a la cadena lineal, forma puentes de hidrógeno y tiende hacia una conformación helicoidal. Las cadenas extendidas helicoidales poseen una superficie interna similar a una cavidad relativamente hidrofóbica, por lo que, moléculas como lípidos y compuestos aromáticos, pueden interactuar fácilmente con esta superficie (Whistler y BeMiller, 1999; Mira et al., 2007).

La amilopectina (figura 3) se caracteriza por tener un gran número de ramificaciones, que le dan una forma molecular similar a la de un árbol; las ramas están unidas al tronco central por enlaces α -D-(1,4)- semejante a la amilosa, las ramificaciones se localizan cada 15 - 25 unidades lineales de glucosa y están unidas por enlaces α -D-(1,6)- (Bushuk, 2001; Li y Yeh, 2001; Singh et al., 2003; Vermeulen et al., 2006a; Huang et al., 2007).

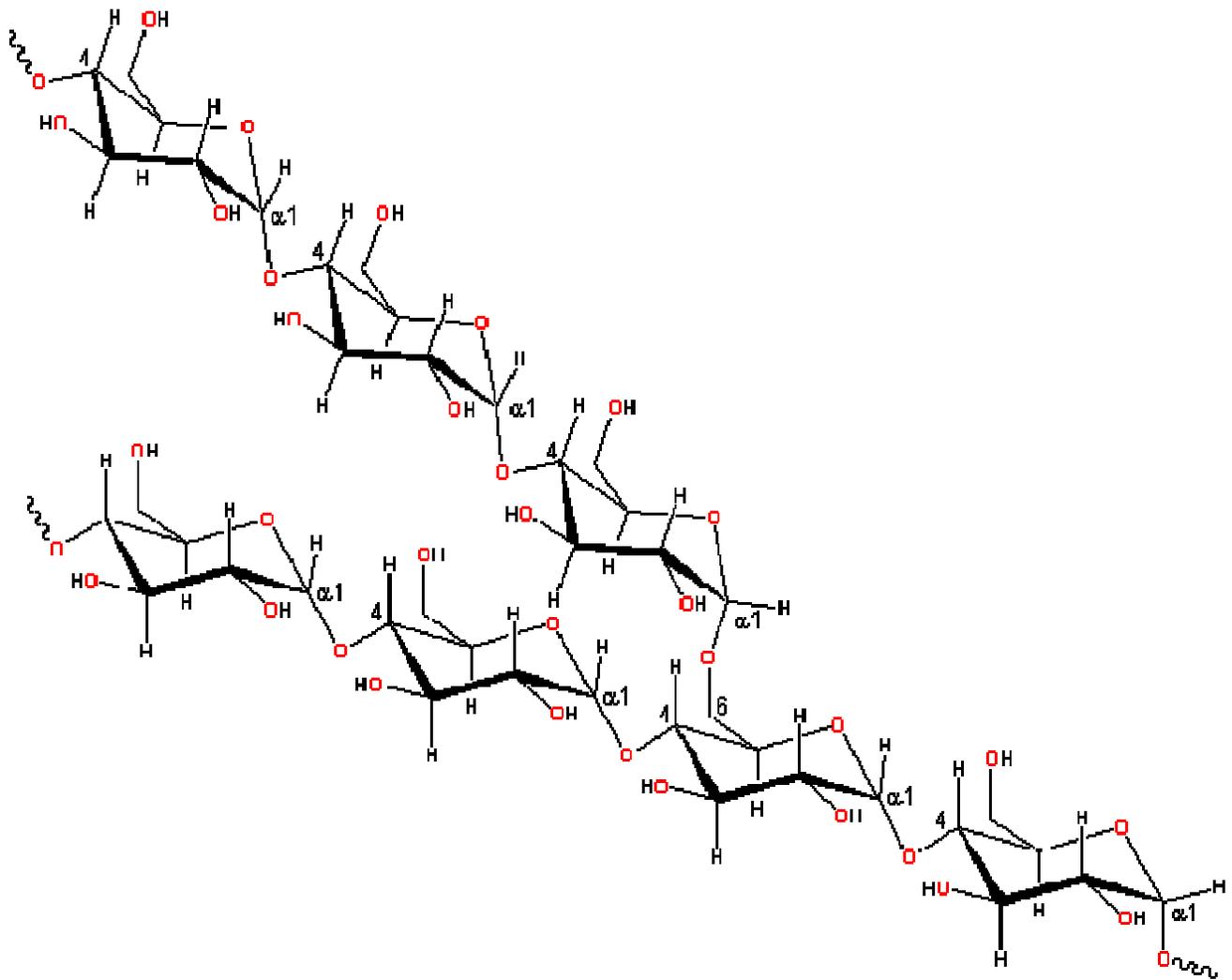


Figura 3. Estructura química de la amilopectina.

2.2. Propiedades funcionales del almidón

En su conjunto, la amilosa y la amilopectina, le confieren propiedades específicas al gránulo de almidón, que generalmente se consideran para determinar la aplicación de los productos elaborados a partir de este. Algunas propiedades funcionales del almidón son las siguientes: cristalinidad, birrefringencia, solubilidad, absorción de agua y poder de hinchamiento.

2.2.1. Cristalinidad

El almidón es un material semi-cristalino, con una cristalinidad que se encuentra entre el 25 - 31% dependiendo de la especie vegetal, como se muestra en la tabla 2. La amilopectina es el principal componente responsable de la cristalinidad del gránulo de almidón, que es producida por la longitud y el ordenamiento de sus cadenas ramificadas, sin embargo, también depende del porcentaje de amilosa (Rindlav-Westling et al., 2002; Ratnayake y Jackson, 2006).

El análisis de difracción de rayos X, es una medida indirecta con la cual se obtiene el valor porcentual de la cristalinidad del almidón (Mua y Jackson, 1997; Waigh et al., 1997; Rindlav-Westling et al., 2002).

Tabla 2. Cristalinidad del almidón, de acuerdo a la especie vegetal.

Almidón nativo	Cristalinidad
Maíz	31.0
Maíz céreo	30.3
Trigo	31.0
Arroz	29.5
Papa	29.8

Fuente: Zhang et al., 2006.

2.2.2. Birrefringencia

Cuando los gránulos de almidón son analizados bajo un microscopio con luz polarizada, se puede observar una sombra en forma de cruz, denominada “cruz de malta”. A este fenómeno se le denomina birrefringencia y es un indicador del grado de orden de los gránulos de almidón (Thomas y Atwell, 1999). Midiendo la disminución de birrefringencia de los gránulos es posible establecer, de manera indirecta, el intervalo de temperatura de gelatinización del almidón (ver tabla 1) (Ratnayake y Jackson, 2006; Bushuk, 2001).

2.2.3. Solubilidad en agua fría

El almidón es un biopolímero poco soluble debido a que la amilosa y la amilopectina se unen mediante puentes de hidrógeno, formando una estructura compleja, altamente organizada, que presenta una gran estabilidad a las múltiples interacciones que existen con sus dos polisacáridos constituyentes, su solubilidad depende de la cantidad disponible de éstos polímeros en el medio (Singh y Singh, 2003, Kaur et al., 2007). Huang et al. (2007), estudiaron el efecto que tiene la agitación mecánica en las características fisicoquímicas y estructurales del almidón, encontrando que a mayor tiempo de agitación mecánica, el almidón es mas soluble en agua fría, debido a la disminución de las zonas cristalinas, permitiendo que mayor cantidad de agua interaccione con el granulo.

2.2.4. Absorción de agua

La cantidad de agua fría absorbida por el almidón, dependerá del contenido de humedad del medio que lo rodea; el almidón absorbe agua hasta alcanzar el equilibrio con el medio circundante (proceso reversible); la absorción de agua fría provoca que el gránulo presente un hinchamiento, incrementando el tamaño de su diámetro hasta un 10% (Seib y Stearns, 1972; Singh y Singh, 2003). En agua caliente, la absorción de agua está determinada por las fuerzas de unión en la estructura del gránulo de almidón, es decir dependen del grado de asociación molecular entre la amilosa y la amilopectina (Leach, 1965; Mua y Jackson, 1997), y de la temperatura a la que esté expuesto el gránulo de almidón.

2.2.5. Poder de hinchamiento.

El poder de hinchamiento de los gránulos de almidón está relacionado directamente con el tamaño y el contenido de amilosa y amilopectina. Cuando los gránulos de almidón se sumergen en agua, las moléculas de agua se difunden, al interior del gránulo por lo que se hincha y cuando se calienta, se incrementa el volumen llegando el almidón a perder su cristalinidad y la amilosa puede ser lixiviada notablemente formando así un gel (Russo et al., 2007; Mira et al., 2007). Cuanto más alto es el contenido de amilosa, más bajo es el poder de hinchamiento y menor es la fuerza del gel para la misma concentración de almidón (Thomas y Atwell, 1999; Ao y Jane, 2007).

2.3. Cambios en el almidón producidos por tratamientos hidrotérmicos

Cuando el almidón se encuentra en un medio acuoso y es calentado, se producen distintos cambios en su estructura, conforme se incrementa la temperatura, la gelatinización del almidón se hace evidente en el tratamiento. El análisis de viscosidad, es idóneo para expresar este comportamiento, que involucra el proceso de gelatinización, pastificación y retrogradación del almidón, tratado térmicamente (figura 4).

2.3.1. Gelatinización

Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría sin embargo, cuando la suspensión se calienta empieza un proceso lento de absorción de agua en las zonas amorfas (amilosa), que son las menos organizadas y las más accesibles, ya que los puentes de hidrógenos no son tan numerosos, ni rígidos como en las áreas cristalinas (amilopectina) (Whistler y BeMiller, 1999; Patel y Seetharaman, 2006; Singh y Singh, 2007). En la figura 4, se presenta el perfil característico de un almidón nativo; a medida que se incrementa la temperatura, se retiene mayor cantidad de agua y el gránulo empieza a hincharse, aumentando su volumen, una vez que la parte amorfa se ha hidratado completamente, la cristalina inicia un proceso semejante, requiriendo mayor cantidad de energía.

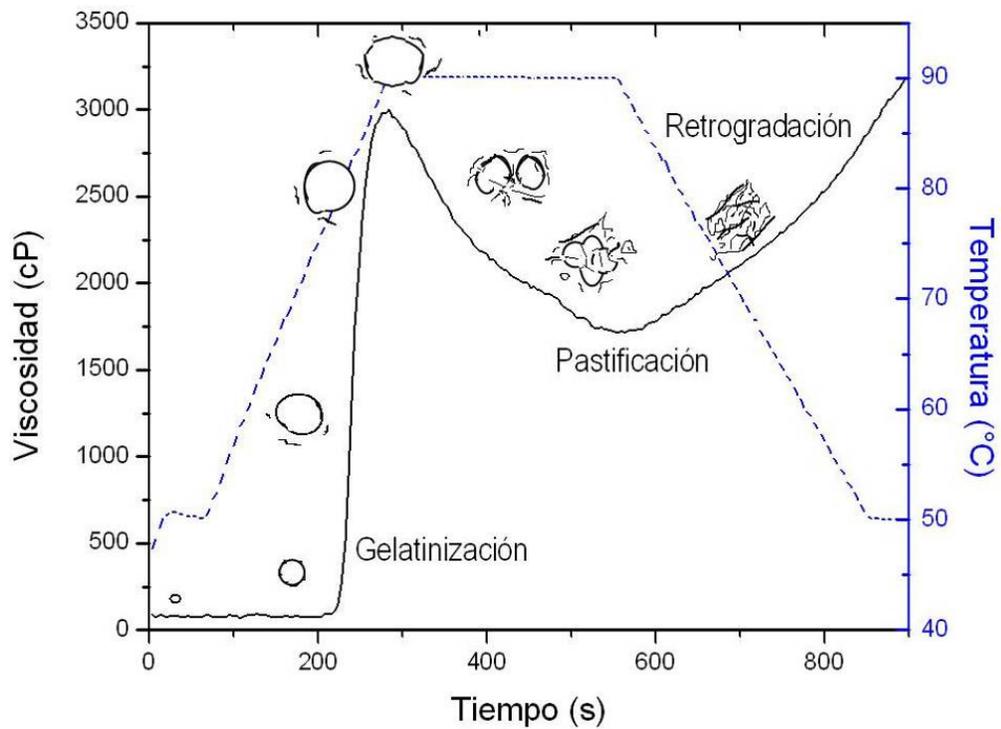


Figura 4. Perfil de viscosidad del almidón nativo

La temperatura de gelatinización depende de varios aspectos como es el porcentaje de amilosa, la forma del gránulo y el tamaño, por lo que cada almidón tiene un intervalo de gelatinización diferente, por ejemplo: para el almidón de maíz, la temperatura de gelatinización se encuentra entre 62 - 72 °C, para el trigo entre 52 - 63 °C, para el sorgo entre 68.5 - 75 °C y para la papa se encuentra entre 56 - 66 °C (Zhang, 2001; Li y Yeh, 2001; Wurzburg, 1986).

Al comparar las propiedades de los almidones de papa y maíz (tabla 3), se observa que conforme aumenta el tamaño del gránulo de almidón y disminuye el porcentaje de amilosa, el gránulo absorbe mayor cantidad de agua, favoreciendo la gelatinización del almidón, disminuyendo la temperatura de gelatinización.

Tabla 3. Características generales del almidón de maíz y de papa.

Tipo de almidón	Maíz	Papa
Porcentaje de amilosa	28%	21%
Tamaño	2 - 30 micras (μm)	5 - 100 micras (μm)
Temperatura de gelatinización	62 - 80 °C	58 - 65 °C
Propiedades del gel	Tiene una viscosidad media, es opaco y tiene una tendencia muy alta a gelatinizar	Viscosidad muy alta, es traslúcido y tiene una tendencia a gelatinizar media a baja.

Fuente: Whistler y BeMiller, 1999; Patel y Seetharaman, 2006.

2.3.2. Pastificación

Es el proceso de hidratación exhaustiva de los gránulos de almidón, que se presenta pasando más allá de la gelatinización y que conduce a la disociación de las hélices de la amilosa. Esto involucra un incremento del volumen del gránulo, con la exudación de sus componentes moleculares y eventualmente se da su rompimiento, como se observa en la figura 4 (Atwell et al., 1988; Choi y Kerr, 2004).

Al llegar a cierta temperatura, el gránulo alcanza su volumen máximo y pierde tanto su patrón de difracción de rayos X, como la propiedad de birrefringencia; si se administra más calor, el gránulo hinchado, incapacitado para retener mayor cantidad del líquido se rompe parcialmente; en ese instante, la amilosa y la amilopectina, fuertemente hidratadas, se dispersan en el seno de la solución (Whistler y BeMiller, 1999; Mira et al., 2007).

2.3.3. Retrogradación

Este fenómeno se define como la insolubilización y precipitación espontánea, principalmente de las moléculas de amilosa. La retrogradación es la realineación de las moléculas (figura 4), principalmente de amilosa, debido a que sus cadenas lineales se

orientan paralelamente e interaccionan entre sí, por múltiples interacciones de sus grupos hidroxilos, mediante puentes de hidrógeno (Morris, 1990; Biliaderis, 1991; Mira et al., 2007). En términos generales la retrogradación depende de la concentración y de la temperatura del sistema, la firmeza del gel aumenta y se favorece a bajas temperaturas, debido a la asociación de cadenas de amilopectina en el almidón (Singh et al., 2007; Karim et al., 2000; Morris, 1990).

2.3.4. Sinéresis

Cuando el almidón ha pasado por los cambios antes descritos se puede presentar, a bajas temperaturas, un fenómeno que se conoce como sinéresis, donde el gel pierde agua mediante la formación de capas superficiales sobre el gel, debido a que las moléculas de amilosa y amilopectina se asocian entre ellas, desplazando al agua contenida en el gel (Whistler y BeMiller, 1999); este fenómeno se acentúa con el tiempo. La sinéresis se favorece con tratamientos extremos como el congelamiento del gel (Lee et al., 2002; Kweon et al., 1997b).

La funcionalidad de un almidón varía dependiendo del producto en el cual se desea utilizar, por ejemplo: cuando un almidón nativo se utiliza en mezclas o en suspensiones, este sólo se hidratará cuando la suspensión sea calentada, proceso acompañado por un rápido incremento en la viscosidad. Algunos almidones como el de papa, son buenos agentes estabilizadores y reguladores de la textura (Kaur et al., 2007; Kaur et al., 2004; Cousidine, 1982), pero tienen limitaciones como baja resistencia a la compresión, resistencia térmica, y una alta retrogradación, estas desventajas inherentes han limitado el uso de estos almidones en algunas aplicaciones industriales. Cuando un producto presenta baja estabilidad, texturas indeseables y poca tolerancia al procesamiento, las aplicaciones tecnológicas del almidón nativo disminuyen. Sin embargo, al modificar un almidón, muchas de estas características indeseables pueden ser disminuidas en gran medida. La modificación del almidón, implica un cambio en las características físicas y químicas del almidón nativo, mejorando así, sus características funcionales (Hermansson y Svegmarm, 1996; Kaur et al., 2004).

2.4. Almidones modificados

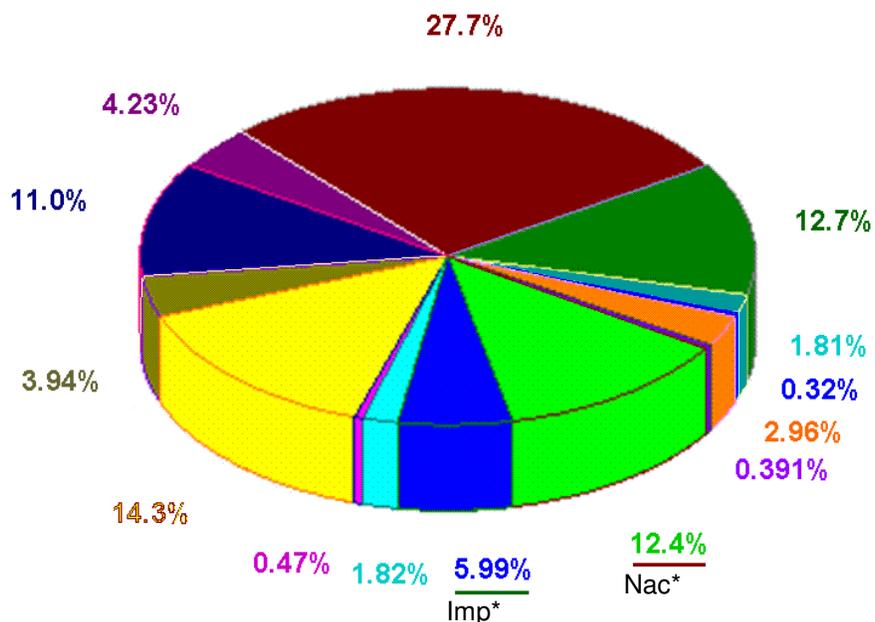
Los almidones modificados han sido empleados por años para impartir propiedades funcionales a los alimentos, mejorando la textura, viscosidad, absorción de agua, proporcionando cohesión y manteniendo la tolerancia al proceso de elaboración. Además de proveer la calidad necesaria que el consumidor demanda, aumentando en ocasiones, la vida útil de un producto en el mercado.

Algunos de los alimentos en donde pueden encontrarse los almidones modificados son los siguientes: batidos y repostería, dulcería, rellenos, saborizantes/bebidas, salsas y espesantes, sopas, glaseados, carnes, alimentos para mascotas, botanas, pudines, derivados lácteos, entre otros (Jobling, 2004).

Una gran variedad de almidones modificados han sido desarrollados para aplicaciones no alimenticias por ejemplo: almidones oxidados con hipoclorito de sodio, el cual tiene la ventaja de formar geles blancos brillantes, de fácil gelatinización y alta solubilidad (Xie et al., 2006).

En la **industria de celulosa y papel**, los almidones modificados se utilizan para mejorar las propiedades de textura y resistencia mecánica en el papel, además de facilitar el drenado durante su elaboración (Wilke y Mischnick, 1995; Radosta et al., 2004; Siau et al., 2004).

En la figura 5, se compara la producción nacional de almidón con la de importación, por actividad industrial. Donde el almidón importado representa casi el 30% del total; por su parte, la industria de celulosa y papel ocupa casi el 20% del almidón total, donde el 6% corresponde a almidones que son importados para satisfacer la demanda de producción nacional, adquiriéndolos a precios elevados incrementando con ello los costos de producción y encareciendo así mismo el costo del producto terminado.



Nac*	Imp*	Actividad comercial
		Fabricación de papel a partir de celulosa
		Fabricación de cartón y cartoncillo a partir de celulosa
		Fabricación de envases de cartón
		Fabricación de otros productos químicos básicos orgánicos
		Fabricación de preparaciones farmacéuticas
		Fabricación de adhesivos y selladores
		Fabricación de cosméticos, perfumes y otras preparaciones de tocador

Nac = producción nacional de almidón, **Imp** = almidón importado. Fuente: INEGI, 2006.

Figura 5. La producción nacional e importación de almidones, por actividad manufacturera a nivel nacional.

Los principales métodos para modificar almidones nativos se resumen en la tabla 4. Para la obtención de almidones modificados, se han utilizado métodos de fisicoquímicos, resaltando los procesos de cationización y termomecánico, aplicándose con gran éxito el proceso de extrusión.

Tabla 4. Métodos para modificar almidones.

Modificaciones fisicoquímicas del almidón nativo	Eterificación	Cationización Hidroxialquilación Carboximetilación
	Esterificación	Acetilación Fosfatación
	Enlaces cruzados	
	Conversión	Enzimática Termomecánica Termoquímica
	Oxidación	Hipoclorito de sodio Peróxido de hidrógeno
	Hidrólisis	Acida
	Piro - conversión	Dextrinización

Fuente: Neimo, 1999.

La modificación catiónica es combinada con otro tipo de reacciones, como hidrólisis, degradación o enlaces cruzados (Cross - Linked), esto induce a un cambio, con variación en sus propiedades funcionales (Zhang et al., 2007; Tüting et al., 2004; Liu et al., 1999).

2.4.1. Almidones catiónicos

Los almidones catiónicos son almidones modificados producidos a partir de la reacción química entre el almidón nativo y compuestos que en su estructura contienen grupos amino o amonio. Estos grupos son útiles para la preparación de almidones catiónicos, los cuales son capaces de proporcionar o adicionar una carga eléctrica positiva a la estructura del almidón nativo. Es decir, la cationización del almidón consiste en la sustitución de grupos hidroxilo de las unidades de glucosa del almidón por uno de estos grupos funcionales (Xie et al., 2006; Tara et al., 2004; Siau et al., 2004; Yook et al., 1994; Hellwig et al., 1992; Solarek, 1986; Rutenberg y Solarek, 1984). En general, el número promedio de grupos hidroxilo por unidad de anhidroglucosa, sobre los cuales

2.4.1.1. Propiedades y usos del almidón catiónico

Los almidones catiónicos son ampliamente utilizados en la industria textil y en la manufactura del papel como aditivo en la etapa de “wet - end” como encolante superficial (Nachtergaele, 1989; Blennow et al., 2003), debido a que pueden ligar fibras cortas de celulosa (Xie et al., 2006; Bratskaya et al., 2006).

Los beneficios del uso de almidones catiónicos en la industria del papel incluyen:

- a) Mayor resistencia mecánica en papel, por ejemplo, en el papel para encuadernar, pueden suministrar alta firmeza, mejorar la retención de tinta y brillo utilizando bajas concentraciones, a diferencia de otros almidones (Tara et al., 2004; Ayoub et al., 2004).
- b) Mejor retención de finos y relleno, a causa de la tenacidad del enlace iónico, estos almidones modificados no son removidos durante el repulpado (Xie et al., 2006; Bratskaya et al., 2006; Tara et al., 2004).
- c) Menor contaminación de las aguas residuales del proceso; la Demanda Biológica y Química de Oxígeno (DBO y DQO, respectivamente) disminuyen (Ayoub et al., 2004; Tara et al., 2004; Liu et al., 1999).
- d) Bajo costo, comparado con otros aditivos, el almidón es un material biodegradable que se puede adquirir a un menor precio, lo cual lo vuelve atractivo al consumidor.

Los almidones catiónicos utilizados en la industria del papel tienen un DS en un intervalo de 0.02 - 0.10 (Tara et al., 2004). Algunos almidones catiónicos presentan altos grados de sustitución (DS) dentro del intervalo de 0.25 a 1.54, los cuales son eficientes como agentes floculantes para dispersiones de caolín y pueden ser utilizados potencialmente en el proceso de laminado en la fabricación de papel (Krentz et al., 2006), en la etapa de retención de finos, el uso de almidones catiónicos de bajo grado de sustitución (0.02) en la pulpa de celulosa, permite moderar los niveles de relleno, el uso de otros productos químicos y tecnologías son también empleados para contrarrestar los costos de producción (Bratskaya et al., 2006; Petzold, 1999).

Los almidones catiónicos encuentran también aplicación en la industria textil, en detergentes, cosméticos, adhesivos, entre otros. Estos almidones ofrecen ventajas únicas debido a la atracción o repulsión electroquímica que tienen por sustancias cargadas; son excelentes floculantes de partículas con carga negativa (Khalil y Aly, 2001; Solarek, 1986).

2.4.1.2. Procesos para cationizar el almidón

Existen diferentes procesos para obtener almidones catiónicos; cada uno con ventajas y limitaciones, de acuerdo a lo reportado en numerosas investigaciones (Bratskaya et al., 2006; Radosta et al., 2004; Siau et al., 2004; Tara et al., 2004; Liu et al., 1999; Kweon et al., 1997a, 1997b; Yook et al., 1994; Della Valle et al., 1991; Solarek, 1986; Carr y Bagby, 1981).

Los procesos mediante los cuales se han producido almidones catiónicos se enlistan a continuación:

a) Procesos por lotes.

- **Proceso húmedo.**

Carr y Bagby (1981), estudiaron la cationización del almidón de maíz, utilizando 133 mL de agua destilada, 50 g de Na_2SO_4 y 2.8g de NaOH en pellets. Para la preparación de los almidones disolvieron 81 g de almidón y 8.3 mL de cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetil amonio (CHPTAC), como reactivo catiónico en la solución, a una temperatura promedio de 50 °C. El efecto de la temperatura, el tiempo de la reacción y la relación molar de NaOH/CHPTAC, CHPTAC/almidón fueron estudiados; observando que conforme incrementaron la relación de NaOH/CHPTAC hasta 2.8 y CHPTAC/almidón menor a 0.1, el grado de sustitución (DS) aumentó entre 0.4 y 0.5, alcanzando un eficiencia de la reacción (RE) entre el 84 - 88%, con una temperatura de 50 °C y con un tiempo de reacción entre 4 - 6 horas en promedio.

Kweon et al. (1997a), utilizaron una modificación del método húmedo, el cual consiste en preparar una solución acuosa de etanol en medio alcalino, utilizando relaciones molares de 2.8 de NaOH/CHPTAC y 0.05 almidón/CHPTAC. La reacción se realizó a una temperatura de 50 °C durante 10 horas, obteniendo grados de sustitución entre 0.03 - 0.04, con una eficiencia de la reacción entre 70 - 80%, y con un tiempo de reacción entre 5 y 10 horas. La viscosidad del almidón catiónico aumentó (1412 BU) con respecto al almidón nativo (598 BU), mejorando también el poder de hinchamiento (73.6 y 13.3 respectivamente) y la solubilidad (14.1 y 7.9 respectivamente), sin embargo la temperatura de pasta y el comportamiento de sus transiciones endotérmicas: temperatura de inicio (T_o), pico máximo (T_p) y final de la transición (T_e), tabla 5, presentaron un decremento significativo, de acuerdo con el estudio realizado por Kweon et al. (1997b).

Tabla 5. Temperaturas de pasta y de transiciones endotérmicas para el almidón de maíz.

Tipo de Almidón	Viscosidad	Transiciones endotérmicas			
	Temperatura de pasta (PT) (°C)	T_o (°C)	T_p (°C)	T_e (°C)	ΔH (J/g)
Nativo de maíz	72.0	63.0	70.3	82.0	11.9
Catiónico de maíz	50.0	51.0	61.7	80.0	11.8

Fuente: Kweon et al., 1997b.

Siau et al. (2004), emplearon, para analizar el efecto de la cationización, una herramienta estadística con un total de 32 experimentos (diseño central compuesto), variando la relación molar de CHPTAC/almidón de 0.01 - 1.0, la concentración molar de hidróxido de sodio (0.03 - 0.86), y la temperatura de reacción (30 - 62 °C). Para cada experimento se preparó una solución acuosa-alcalina. Esta investigación esta basada en el método utilizado por Yook et al. (1994). De acuerdo con este estudio, el DS más alto obtenido fue de 0.06 y la mayor eficiencia de la reacción fue del 79%. La temperatura de pastificación y la entalpía de gelatinización del almidón catiónico

fueron bajos en comparación con el almidón nativo del sago (tabla 6), aumentando la viscosidad (1200 - 2200 cP) con el incremento del DS (0.02 - 0.06).

Tabla 6. Temperaturas de pasta y de transiciones endotérmicas para el almidón de sago.

Tipo de Almidón	Viscosidad		Transiciones endotérmicas		
	Temperatura de pasta (<i>PT</i>)	T_o	T_p	T_e	ΔH
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(J/g)
Nativo de sago	75.2	64.8	72.9	82.5	15.0
Catiónico de sago	62.8	52.1	60.0	73.6	7.2

Fuente: Siau et al., 2004.

- **Proceso seco.**

Khalil y Farag (1998), emplearon dos sales con grupos amino (3-cloro, 2-hidroxipropil amino y acetato de glicidil trimetil amonio), para cationizar el almidón. Las reacciones de aminación fueron realizadas empleando diferentes relaciones molares de NaOH/amino (0.5 - 2.5), una relación molar de almidón/amino de 0.4 a 70 °C por un tiempo de 3 horas. El máximo DS obtenido fue 0.3 para una relación molar de NaOH/amino de 2, con una eficiencia de la reacción del 75%, observando que al disminuir la temperatura y el tiempo de reacción el DS también disminuyó.

- **Proceso semi-seco.**

Radosta et al. (2004), realizaron una mezcla seca de almidón de papa (concentración de almidón aproximada de 80% en base seca), NaOH, y el reactivo de eterificación (cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio, EPTAC), la reacción se llevó a cabo a una temperatura alrededor de los 20 °C. El grado de sustitución (DS) obtenido fue entre 0.03 y 0.12. La estructura granular del almidón presentó daño, aunque moderado, con poca solubilidad en agua fría (6 - 26%) en comparación con otros procesos. La viscosidad decrece conforme el DS aumenta (0.03 - 0.10). Este método está basado en la investigación realizada por Hellwig et al. (1992).

b) Proceso continuo.

- **Extrusión.**

Della Valle et al. (1991), emplearon un extrusor de doble tornillo, con cuatro secciones térmicas; la temperatura de la última sección de calentamiento del extrusor fue de 35 a 100 °C, con una velocidad de rotación del tornillo de 150 rpm. Para realizar el proceso de cationización, utilizando como reactivo catiónico el cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetil amonio (CHPTAC), empleando relaciones molares de NaOH/CHPTAC (1.750) y CHPTAC/almidón (0.055). Cuando la reacción de cationización se realizó a partir de almidón nativo, se obtuvo un grado de sustitución de 0.029, pero cuando utilizaron almidón pre-extrudido obtuvieron un grado de sustitución de 0.041, con una eficiencia de reacción del 52% y 74% para almidón nativo y almidón pre-extrudido respectivamente, estos resultados se obtuvieron después de 48 h de realizada la extrusión. La viscosidad de los almidones catiónicos extrudidos fueron bajas (11 - 17 BU), en comparación a los almidones comerciales utilizados en la industria del papel (55 - 480 BU).

Ayoub et al. (2004), estudiaron las propiedades termoplásticas del almidón modificado de trigo elaborado mediante extrusión a diferentes, temperaturas (100, 120 y 140 °C), la velocidad de rotación del tornillo fue constante e igual a 120 rpm. La cationización del almidón se realizó utilizando una relación molar de NaOH/CHPTAC de 1 y con relaciones molares de CHPTAC/AGU (unidades de anhidroglucosa) de 0.05 y 0.5, obteniendo grados de sustitución de 0.02 y 0.13 respectivamente; el DS aumentó conforme se fue incrementado el tiempo de reacción (15 - 300 s) y la temperatura de extrusión (100 - 140 °C). La cristalinidad del almidón nativo de trigo tipo-A desapareció, después del proceso de extrusión, solo permanece un pico de difracción en 21°, desapareciendo para largos tiempo de reacción (>> 180 s).

Usualmente los almidones catiónicos son preparados usando el procedimiento convencional por lotes. Sin embargo, en la investigación realizada por Radosta et al. (2004), donde se compara el método húmedo, semi-húmedo y seco para la cationización de almidones, pone de manifiesto que el proceso húmedo presenta algunas desventajas tales como: procesos discontinuos con bajo rendimiento, el uso de agentes de eliminación de reactivo residual y contaminación del medio ambiente.

Para superar estas desventajas, algunos investigadores han empleado el proceso de extrusión para la modificación de almidones con buenos resultados (Tara et al., 2004; Radosta et al., 2004; Ayoub et al., 2004; Duin et al., 2001; Della Valle et al., 1991; Seib y Stearns, 1972).

2.5. Extrusión

La extrusión es un proceso que combina diversas operaciones unitarias como el mezclado, la cocción, el amasado y el moldeado (Miller, 1990). En años recientes, el proceso de extrusión, se ha utilizado extensivamente en la industria. La palabra extrusión proviene del latín “*extrudere*” y significa empujar o presionar hacia afuera, expeler o empujar (Gómez, 1995), y es considerado como un método de alta temperatura-corto tiempo (Thymi et al., 2005).

El diseño de nuevos equipos ha aumentado la gama de aplicaciones de la extrusión, por ejemplo: la polimerización, inserción (grafting), enlaces cruzados, productos fabricados por termoformado como: piezas plásticas o espumado, metales, materiales de cerámica, tubos, perfiles, películas, manguera, láminas, filamentos y pellets, teniendo como objetivo, la transformación de la materia prima en artículos útiles para el ser humano (Xie et al., 2006; Tara et al., 2004; Bakhshi-Jooybari, 2002; Harper, 1989). Por esta razón, el proceso de extrusión ha llegado a ser el estándar de muchas industrias en el mundo entero (Riaz et al., 1996).

2.5.1. Tipos de los extrusores

De acuerdo al número de tornillos que lo componen, los extrusores se pueden clasificar: extrusor de un tornillo o tornillo simple y extrusor de doble tornillo o tornillos gemelos.

2.5.1.1. Extrusor de tornillo simple

Básicamente, estos extrusores constan de un eje metálico central con álabes helicoidales (tornillo), instalado dentro del cuerpo del extrusor (barril o cañón), con tres zonas básicas: zona de alimentación, de fusión y una tercera zona como salida a alta presión (Xie et al., 2006; Mercier et al., 1989). Los extrusores de tornillo simple son más baratos y más fáciles de manejar y reparar que los tornillos gemelos (Xie et al., 2006; Harper, 1989).

2.5.1.2. Extrusores de tornillos gemelos

Éste tipo de extrusores se caracteriza por su sentido de rotación (giran en sentidos opuestos), en el interior del cañón «en forma de ocho». Este tipo de movimiento de rotación, mejora el mezclado del material.

Los extrusores de doble tornillo han sido utilizados principalmente como rectores para la modificación de biopolímeros (Duin et al., 2001; Carr, 1994).

2.5.1.3. Características generales de un extrusor

- a) *Alimentación principal de la materia prima:* Manual o automático.
- b) *Tipo de tornillo:* Transporte, cizalla, mezclador, o la interacción de estos tipos; varía las propiedades del material (Rokey, 2000; Seker, 2005).
- c) *Velocidad del tornillo:* 0 - 200 rpm (dependiendo del modelo); controla los tiempos de residencia del material dentro del cañón del extrusor (Seker, 2005; Kumar et al., 2006; Riaz, 2000).
- d) *Relación longitud / diámetro (L/D):* la longitud del extrusor mejora el mezclado, plastificación y homogeneidad del material. El diámetro, determina la capacidad de producción. Como consecuencia, las dimensiones principales del husillo se especifican con una relación de longitud / diámetro (L/D) (Riaz, 2001).
- e) *Tipo y forma del dado;* dependiendo del producto final (Riaz, 2000).
- f) *Zonas de calentamiento:* 30 - 300 °C, con mínimo 3 zonas de calentamiento (dependiendo del modelo). El cañón cuenta con resistencias eléctricas que proporcionan energía térmica al material (determinada por termopares); regulado mediante ventiladores de aire o por flujo de líquidos y controladas desde el panel de control (Rokey, 2000; Riaz, 2000).

2.6. Métodos de análisis

Las propiedades físicas de los almidones modificados pueden ser analizadas por los siguientes métodos: análisis de viscosidad y textura, análisis térmicos (calorimetría), difracción de rayos-X, índice de absorción e índice de solubilidad de agua. El grado de sustitución y la eficiencia de la reacción pueden ser determinadas a partir del contenido de nitrógeno, para almidones catiónicos (Radosta et al., 2004; Siau et al., 2004).

Los métodos microscópicos (microscopía de luz polarizada) permiten observar la morfología del gránulo de almidón, proporcionando información sobre el grado de daño que presentó la estructura del almidón, con variaciones dependiendo del tratamiento.

2.6.1. Análisis viscosidad y textura del gel

Los cambios de viscosidad de las pastas durante el calentamiento de suspensiones de almidón en agua y la formación de geles durante el enfriamiento de las pastas calientes, describen las características funcionales del almidón. El comportamiento de la viscosidad desarrollada por las muestras durante el ciclo de calentamiento (de 50 a 90 °C) refleja la capacidad de las partículas para absorber agua y la capacidad del almidón para hidratarse conforme la suspensión es calentada (Hoseney, 1991). Un almidón catiónico, después de ser gelatinizado y deshidratado, desarrolla una baja viscosidad, al rehidratarse por el contrario, un almidón nativo tiende a desarrollar la viscosidad a su máxima capacidad (Radosta et al., 2004, Siau et al., 2004).

Cuando el almidón es gelatinizado y puesto en equilibrio (por retrogradación) a temperatura ambiente o a baja temperatura (4 °C), forma una textura de gel, que puede ser estudiada mediante el análisis del perfil de textura (TPA). Como se muestra en la figura 7, el TPA, permite determinar diferentes propiedades de la muestra en estudio.

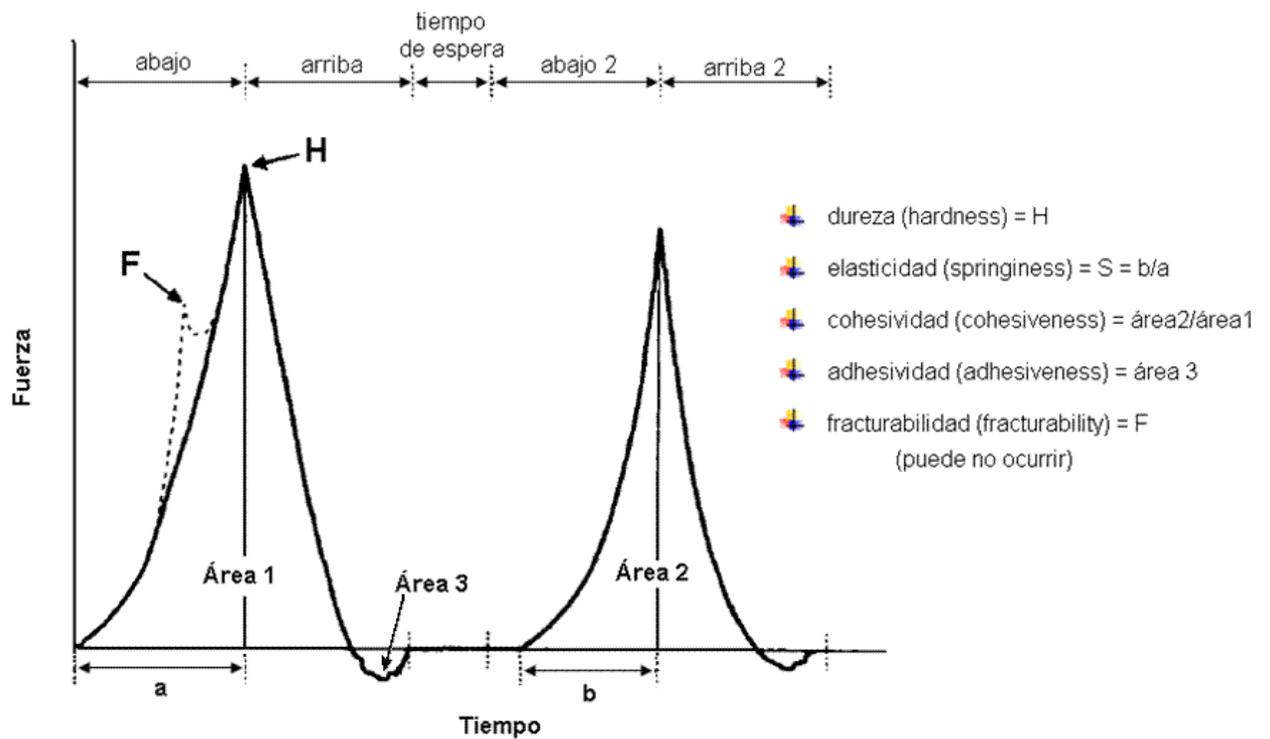


Figura 7. Análisis del perfil de textura (TPA).

Fuente: Fiszman et al., 1998.

2.6.2. Análisis térmicos

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica termo-analítica, que se emplea para monitorear los cambios en la energía térmica, asociados con las transformaciones físicas y químicas de los materiales en función de la temperatura. El método consiste en proporcionar un flujo de calor, a velocidad constante, a la muestra y a un material de referencia de composición conocida en el cual, no ocurren cambios de temperatura, en el intervalo en el que se realiza la determinación. Esta técnica se ha aplicado para medir el calor de gelatinización de los almidones y de sus componentes (amilosa y amilopectina). El principio de esta técnica es el de detectar los cambios de flujo de calor asociados con transiciones de primer orden (fusión) y de segundo orden (transición vítrea) de materiales poliméricos (Martínez et al., 1999).

El estudio de las transiciones de fase que ocurren durante la gelatinización y retrogradación del almidón es de gran importancia, debido a que estas propiedades son las responsables de la textura y estabilidad del gel. La gelatinización del almidón, la viscosidad de sus soluciones y las características de los geles formados dependen de las condiciones de procesamiento (Martínez et al., 1999, Biliaderis, 1991).

2.6.3. Difracción de rayos X

De acuerdo al estudio realizado por Siau et al. (2004), la cationización rompe la estructura cristalina del almidón nativo mostrando una disminución progresiva de los patrones de difracción de rayos X con el incremento del grado de sustitución (DS).

2.6.4. Grado de sustitución (DS) y la eficiencia de la reacción (RE)

Como se mencionó anteriormente, el grado de sustitución indica el número promedio de grupos hidroxilo por unidad de anhidroglucosa, sobre los cuales algún grupo funcional fue sustituido (Whistler y BeMiller, 1999; Wurzburg, 1986). De este modo, si un hidroxilo en cada una de las unidades de anhidroglucosa (AGU) fue sustituido, el DS es igual a uno. Si los tres hidroxilos fueron sustituidos, el grado de sustitución (DS) es máximo e igual a 3. Cuando se tienen grados de sustitución de 0.1, esto representa que hay un grupo funcional sustituido en la estructura del almidón por cada 10 unidades de anhidroglucosa. La mayoría de los almidones catiónicos disponibles comercialmente, tienen bajos niveles de DS (Wurzburg, 1986).

El grado de sustitución (DS) de los almidones modificados depende del peso molecular y de la funcionalidad del grupo sustituyente. Cuando se tiene como base el porcentaje de nitrógeno de una fracción de la muestra, el grado de sustitución se puede calcular mediante la ecuación empleada por Carr y Bagby (1981), que se muestra en la ecuación 01:

$$DS = \frac{162 (\%N)}{[1400 - 117(\%N)]} \quad (01)$$

Distintas investigaciones han reportado diferentes ajustes para el cálculo de DS, sin embargo, el empleo de estas ecuaciones no representan cambios significativo sobre el DS, por ejemplo en la investigación realizada por Khalil y Farag, (1998), emplearon la ecuación 02.

$$DS = \frac{11.5 (\%N)}{[100 - 15.36 (\%N)]} \quad (02)$$

La eficiencia de la reacción (RE), depende del grado de sustitución y de la cantidad de reactivo empleado, dando como resultado el nivel de eficiencia de la reacción. La RE representa el número de de anhidroglucosa en el almidón que han sido sustituidas y es expresada en porcentaje (Carr y Bagby, 1981).

La eficiencia de la reacción (RE), se puede determinar por la ecuación 03, expresada en porcentaje.

$$\%RE = \left(\frac{DS}{\text{Relación molar del reactivo mol} * \text{mol}^{-1} \text{ almidón}} \right) * (100) \quad (03)$$

2.6.5. Espectroscopia de impedancia

La “*Espectroscopia de Impedancia*” (“EI” o “IS” en inglés), es una técnica que permite medir la impedancia en función de un barrido de frecuencia, esta técnica, comúnmente se utiliza para realizar mediciones de pequeñas señales, obteniendo una respuesta eléctrica lineal del material en estudio (incluido el efecto de los electrodos), el análisis de la respuesta de la espectroscopia de impedancia, proporciona información acerca de las propiedades eléctricas de un sistema (MacDonald, 1992; Repo y Zhang, 1993; Ackmann y Seitz, 1984).

La espectroscopia de impedancia (EI) es una técnica no destructiva y particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema, sobre una gama de frecuencia predeterminada. Generalmente, cuando se mide impedancia se realiza en el dominio de la frecuencia, sin embargo, en algunas ocasiones, las mediciones se realizan en el

dominio del tiempo y son transformadas al dominio de la frecuencia a través de la transformada de Fourier (Gamry Instruments, 2006). La EI no está limitada exclusivamente a la medición y análisis de los datos a nivel de impedancia, también es posible obtener otras respuestas básicas como son: conductividad, admitancia o permitividad dieléctrica (Grosse y Tirado, 2002).

Para poder entender el comportamiento y medir la impedancia de un material, es necesario conocer algunos conceptos; partiendo de la resistencia eléctrica, la cual, se puede definir como la capacidad que tiene un material, de resistir el flujo de la corriente eléctrica en un circuito eléctrico. La impedancia, al igual que la resistencia, es la capacidad que tiene un material, de resistir el flujo de corriente en un circuito eléctrico, solo que este flujo es un flujo de corriente alterna (AC).

De acuerdo con las notas proporcionados por Gamry Instruments (2006), la espectroscopia de impedancia normalmente es medida usando una pequeña señal de excitación (E_t), obteniendo una corriente (I_t) como respuesta, esta puede ser senoidal, a la misma frecuencia pero en distinta fase (figura 8).

Si se reemplazan estos valores en la ley de Ohm, se podría calcular la impedancia de forma análoga. Es decir, si se miden el voltaje de AC aplicado y la corriente resultante, la impedancia será $Z^* = V/I$.

Es posible expresar la impedancia como una función compleja. Si se describe la señal de excitación E_t , en función del tiempo, el potencial se puede expresar como:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \tag{04}$$

En donde: $E_{(t)}$ es el potencial en un tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal, y ω es la frecuencia angular. La relación entre la frecuencia angular ω (radianes/segundo) y la frecuencia f (Hz) es: $\omega = 2\pi f$ (04)

En un sistema lineal, la señal de respuesta, I_t , tiene un cambio de fase (θ) y con una amplitud diferente, I_0 .

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \theta) \tag{05}$$

Por lo que, una expresión análoga a la ley de Ohm que permite calcular la impedancia del sistema se puede expresar como:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \theta)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \theta)} \quad (07)$$

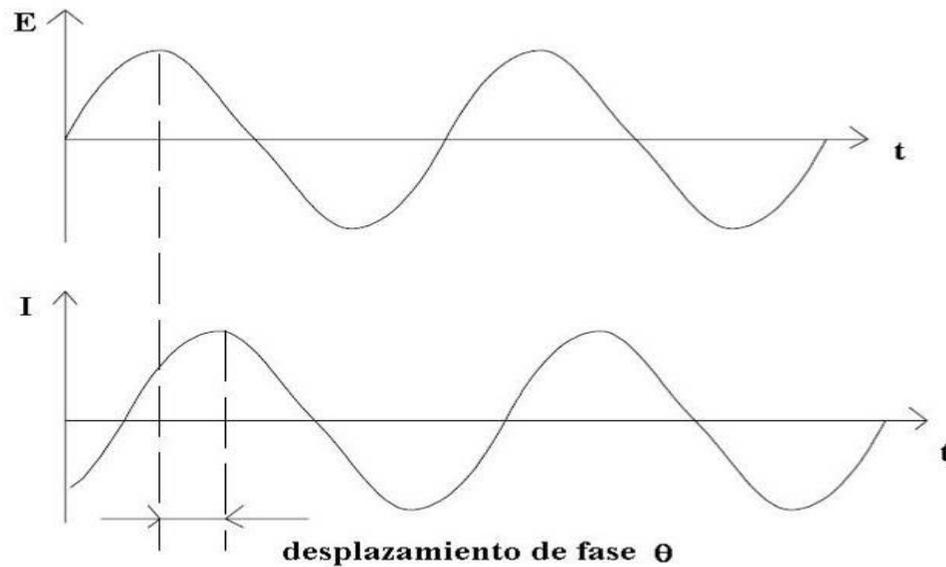


Figura 8. Respuesta de voltaje - corriente en un sistema lineal.

Fuente: Gamry Instruments, 2006.

Otra manera de expresar la impedancia, es mediante números complejos, para ello se emplea la relación de Euler,

$$\exp(j\theta) = \cos \theta + j \sin \theta \quad (08)$$

La impedancia se puede expresar como una función compleja, donde:

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (09)$$

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t + \theta) \quad (10)$$

La impedancia es entonces representada como un número complejo:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\theta) = Z_0 (\cos \theta + j \sin \theta) \quad (11)$$

La impedancia compleja $Z(\omega)$ esta compuesta por una parte real y una imaginaria, Z' y Z'' respectivamente. Por lo tanto, la impedancia se expresa en términos de una magnitud, Z_0 , y de un desplazamiento de fase, θ (Gamry Instruments, 2006).

2.6.5.1. Solartron 1260.

La medida clásica de la resistencia a corriente continua (DC) de materiales metálicos, no es posible en los conductores iónicos por la diferente naturaleza de los portadores. Al aplicar un campo continuo, los iones se mueven hacia los electrodos y se acumulan en ellos puesto que no lo pueden atravesar y completar el circuito como los electrones. De esta forma, el campo en el interior de un conductor iónico decae a cero al aplicarle un voltaje constante para un tiempo límite suficiente largo. Para medir la respuesta de los conductores iónicos en el dominio de la frecuencia, deben usarse por tanto campos alternos de frecuencias adecuadas para el proceso de conducción iónica. Al utilizar una frecuencia necesaria para mantener al conductor iónico en movimiento. La técnica para medir la respuesta eléctrica de los materiales en función de la frecuencia se denomina **espectroscopia de impedancia**.

El solartron 1260, es un instrumento de análisis de impedancia, que tiene la capacidad de medir las propiedades eléctricas de distintos materiales, dependiendo del estado físico del material. La interfaz de modo independiente 1260A (stand - alone mode), por su amplia accesibilidad y bajo costo, es apta para medir materiales sólidos o líquidos. El tipo de electrodo es esencial para obtener buenos resultados, que también depende del material en estudio.

2.6.5.2. Presentación de los datos

Los datos obtenidos mediante espectroscopia de impedancia, se puede representar, en distintas formas. Mediante el software de adquisición de datos y de presentación gráfica (Zplot y Zview ver. 2.9c), es posible adquirir, visualizar y analizar las propiedades eléctricas de cualquier material.

2.6.5.3. Funciones de medida

Las funciones de medida que se pueden adquirir mediante un muestreo eléctrico pueden ser: resistencia y reactancia (R/X), conductancia y susceptancia (G/B) y/o impedancia y el ángulo de fase (Z/θ). De acuerdo con el estudio realizado por Grosse y Tirado (2002), la elección de una función en particular, puede ser desplegada por el

simple hecho de convertir los parámetros mostrados por el instrumento en cuestión, en una determinada función de medida, empleando las siguientes relaciones (ecuaciones 12 - 15):

$$R = Z \cos \theta, \quad X = Z \sin \theta, \quad (12 \text{ y } 13)$$

$$G = \cos \theta / Z, \quad B = - \sin \theta / Z. \quad (14 \text{ y } 15)$$

2.6.5.4. Extracción del modelo a partir de los datos experimentales

Los datos obtenidos por espectroscopia de impedancia, son generalmente analizados en términos de un modelo de un circuito equivalente. El análisis trata de encontrar un modelo cuya impedancia pueda representar el comportamiento de algún material en estudio, para lograrlo, se deben establecer componentes eléctricos, que al momento de variar sus parámetros e interconexiones, estos puedan ajustarse al espectro de impedancia.

En la figura 9, se presenta un circuito eléctrico, que representa el comportamiento de algún material.

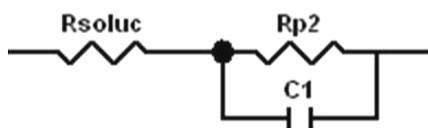


Figura 9. Circuito eléctrico, RC.

A partir de los antecedentes anteriores, las propiedades fisicoquímica y eléctricas de los almidones catiónicos elaborados por extrusión, fueron medidas aplicando técnicas convencionales. Para el análisis de las propiedades químicas y eléctricas se determinó el grado de sustitución de los almidones catiónicos y se evaluará la posible aplicación de la técnica de espectroscopia de impedancia para diferenciar entre almidones catiónicos con diferente grado de sustitución.

CAPÍTULO 3

3. JUSTIFICACIÓN

Actualmente, para cubrir las necesidades de producción, la industria nacional de celulosa y papel mexicana importa aproximadamente 52 millones de pesos al año, de almidones para la fabricación de papel a partir de celulosa. Entre los almidones modificados utilizados por este sector, se encuentran los almidones catiónicos, que mejoran las propiedades mecánicas del papel, mejorando la retención de finos y relleno, disminuyendo además la contaminación por aguas residuales.

En muchos casos, los métodos disponibles para elaborar almidones catiónicos, son procesos convencionales por lotes que consumen grandes cantidades de energía y tiempo, requiriendo el uso de agentes que eliminen el reactivo residual, para disminuir la contaminación del medio ambiente. Estos procesos discontinuos presentan bajos rendimientos en la producción, haciéndolos poco rentables para la pequeña industria. Adicionalmente, los procesos convencionales requieren altas cantidades de agua encareciendo los costos de producción.

Por lo tanto, es necesario el desarrollo de una tecnología que logre la optimización de los recursos y el tiempo de procesamiento, que permita la producción en forma continua del almidón catiónico, contrarrestando los costos de producción. Por lo anterior, en esta investigación se propone emplear un método termoquímico haciendo uso de un extrusor de simple tornillo para elaborar almidones catiónicos, con la calidad que demanda la industria nacional de celulosa y papel.

CAPÍTULO 4

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo General

- Elaborar y caracterizar almidones catiónicos modificados física y químicamente.

4.2. Objetivos Específicos

- Seleccionar las condiciones óptimas para obtener almidones catiónicos.
- Determinar: Las propiedades de viscosidad y textura de los almidones catiónicos.
- Determinar: Las propiedades térmicas (Tg, Tm) de los almidones catiónicos.
- Determinar: Sus propiedades químicas:
 - a. Grado de sustitución (DS)
 - b. Eficiencia de la reacción (RE)
- La impedancia de los almidones catiónicos con base al grado de sustitución.

CAPÍTULO 5

5. MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales que se ocuparon en la elaboración de los almidones catiónicos fueron los siguientes:

5.1. Materia prima

Para la elaboración del almidón catiónico se utilizó almidón de maíz comercial (Almidón y glucosa MIVE S.A. de C.V. - División Almidones, Zapopan, Jal., México). El almidón fue pesado (2 kg) y se almacenó en bolsas de polietileno a temperatura ambiente.

5.2. Reactivo cationizante

La modificación química del almidón de maíz nativo, se realizó dividiendo la investigación en dos etapas: en la primera, se utilizó como reactivo cationizante, el cloruro de glicidiltrimetilamonio (cloruro de 2,3 **epoxi**propiltrimetilamonio o EPTAC) con un grado de pureza del 90%, (figura 10).

En la segunda parte se empleó, el cloruro de 3-cloro-2-**hidroxi**propiltrimetilamonio (CHPTAC) al 60% (figura 10). Las características de cada reactivo se enlistan en la tabla 7, de acuerdo al catálogo empleado.

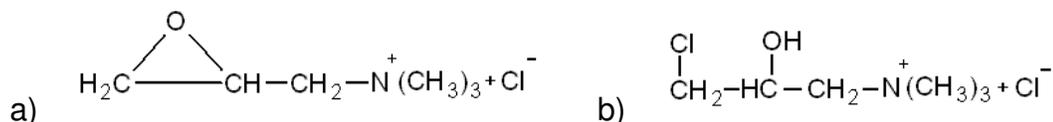


Figura 10. Estructura química de la sal cuaternaria de amonio empleada para la cationización de los almidones: a) EPTAC; b) CHPTAC.

Tabla 7. Características de los reactivos cationizantes.

Fórmula química	Densidad (g/mL)	Peso molecular (g/mol)	Catálogo	Lote
$\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3+\text{Cl}^-$ ⊗	1.154	188.1	Aldrich 348287 - 1L	07206LE 07801TE
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ClNO}$ ★	1.13	151.6	Fluka 50053	1186996 376836/1

⊗ cloruro de 3 - cloro - 2 - hidroxipropiltrimetilamonio

★ cloruro de 2, 3 epoxipropiltrimetilamonio

5.3. Equipos

Los instrumentos de laboratorio que se utilizaron fueron los siguientes:

- Balanza Analítica. No. de serie E02140. OHAUS CORPORATION Explorer Precisión ± 0.0001 g. USA.
- Bomba peristáltica, Masterflex L/S-easy-load II. Cole-Parmer Instrument Company, Model 7554-90. 115 VAC, 50/60 Hz, 1 HP. 1.5 A. 20-600 RPM. 0.05 HP. USA
- DSC, PERKIN ELMER Pyris 1, 120V, 60Hz, 3A. Instrument Division Norwalk, CT 06859, con cápsulas de aluminio, Kit No. 0219 - 0062, USA.
- Estufa Eléctrica, Marca J. M. Ortiz D6F774 150 °C, 110 VAC, 15A. México.
- Mezcladora Maren, con capacidad para 10 Kg, 220 V, 0.81 A, 72 - 144 RPM, 0.17 HP. Effort Maskinfabrik Maren Danmark, Denmark.
- Molino de discos, A. BAUER, modelo 148 - 2, motor de 220 VAC, 60 Hz, 20 HP, 3540 rpm. Discos de acero inoxidable de 30 cm de diámetro, USA.
- Molino de martillos, Raymond, con alimentador de acción manual y una capacidad de 1 Kg/h. Motor de 2 HP, USA.
- Secador de charolas, F. J. Stockes Corp. PA, USA.
- Solartron 1260, Solartron SI 1260, Impedance/Gain-Phase Analyzer, 10 μ Hz-32MHz, precisión 0,1% y 0,1 $^{\circ}$, GPIB. 115 V, 60 Hz, 2A, UK.
- Texturometro, "Texture Analyser TA - XT2i", 110V, 60 Hz, Texture Technologies Corp., Fairview Road, Scarsdale, Stable MicroSystem, Godalming, Surrey, UK.
- Viscosímetro, "Rapid Visco Analyzer", modelo RVA - 4C, 110V, 60Hz, 4.5A, 500W, Newport Scientific PTY Ltd., Sydney Australia.
- Extrusor*, "diseñado por investigadores del CICATA - Unidad Legaria." Motor 10 HP 220VAC, Variador de velocidad (0 - 200 rpm), alimentación automática con motor de 1/4 HP 90 VDC, tornillo de transporte de 10 cm de diámetro por 150 cm de largo, con separaciones de canal de 4 cm, boquilla de 3/4 de pulgada de diámetro interior.

***Extrusor de tornillo simple**, semi-automático con cuatro zonas de calentamiento, controladas por el panel central y enfriado a través de válvulas de aire de acción manual, las temperaturas fueron registradas por termopares localizados en las cuatro regiones del cañón del extrusor, empleando un tornillo sin fin de transporte para reducir el daño en la estructura del almidón.

5.4. Métodos

La modificación del almidón nativo se realizó mediante una modificación química - termomecánica, empleando como reactor un extrusor de tornillo simple, para producir almidones catiónicos. Para ello, se establecieron dos diseños experimentales: **el primero**, con el fin de establecer las condiciones de extrusión, manejando diferentes humedades, temperaturas y concentraciones de reactivo (% p/v), para obtener almidones catiónicos con propiedades físicas semejantes a las del almidón catiónico comercial empleado como referencia. Con base a los resultados obtenidos, se planteó **el segundo** diseño, que tuvo como propósito cuantificar el efecto del reactivo empleado para obtener el mayor DS del almidón, manteniendo constantes la humedad y la temperatura de extrusión, seleccionadas a partir de los resultados del primer diseño experimental. La metodología general para la elaboración de los almidones catiónicos se muestra en la figura 11.

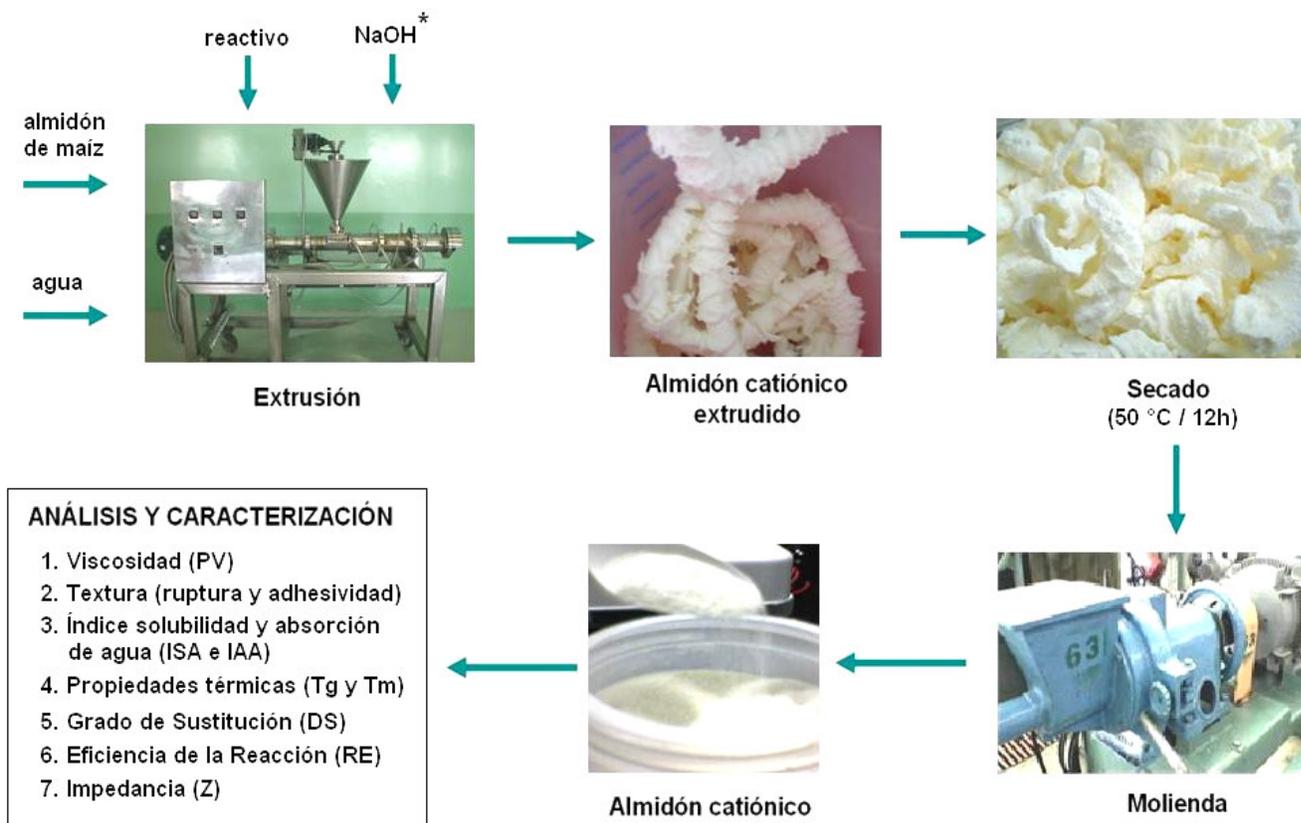


Figura. 11. Metodología para la elaboración de almidones catiónicos.

* NaOH para el segundo diseño de experimentos

5.4.1. Primera etapa para la elaboración de almidones catiónicos

Para la modificación química del almidón, se prepararon soluciones con diferentes concentraciones de cloruro de 2,3 epoxipropiltrimetilamonio (EPTAC), de acuerdo al primer diseño de experimentos (tabla 8). En este caso, no se utilizó hidróxido de sodio, porque en el EPTAC se encuentra ya formado el epóxido que es altamente reactivo, favoreciendo la reacción de eterificación.

Los intervalos mínimo y máximo, para humedad y temperatura se establecieron de acuerdo a ensayos preliminares. El porcentaje de reactivo se fijó de acuerdo a lo reportado por Solarek (1986).

Tabla 8. Diseño de experimentos de Box-Behnken para elaborar almidones catiónicos elaborados mediante el proceso de extrusión (DEX).

NIVEL	A	B	C		
	Reactivo (%, p/v)	Humedad (%)	Temperatura (°C)		
			T ₁	T ₂	T _{3 y T₄}
-1	0.50	30	40	50	60
0	0.75	40	50	70	85
+1	1.00	50	60	85	110

EXPERIMENTO	REACTIVO	HUMEDAD	TEMPERATURA
	(%, p/v)	(%)	(°C)
1	0.50	30	85
2	1.00	30	85
3	0.50	50	85
4	1.00	50	85
5	0.50	40	60
6	1.00	40	60
7	0.50	40	110
8	1.00	40	110
9	0.75	30	60
10	0.75	50	60
11	0.75	30	110
12	0.75	50	110
13	0.75	40	85
14	0.75	40	85
15	0.75	40	85
16	0.75	40	85
17	0.75	40	85

Para calcular el porcentaje de humedad y el porcentaje de reactivo establecido en el primer diseño de experimentos “DEX” (tabla 8), fue necesario determinar primero la humedad del almidón, ajustar la humedad del almidón y calcular el volumen de reactivo empleado para cada experimento.

5.4.1.1. Humedad del almidón

Se determinó de acuerdo al método oficial AACCC 44 - 15A (2000) secado en estufa a 103 °C (±1) a peso constante.

5.4.1.2. Humedad del almidón ajustada

La humedad del almidón se ajustó al 30, 40 y 50%, de acuerdo al diseño de experimentos. Mediante un balance de materia (figura 12) se calculó el agua necesaria (F_2) para acondicionar las muestras (tabla 9), partiendo de una humedad inicial del 11.6% (X_{12}), del almidón nativo de maíz.

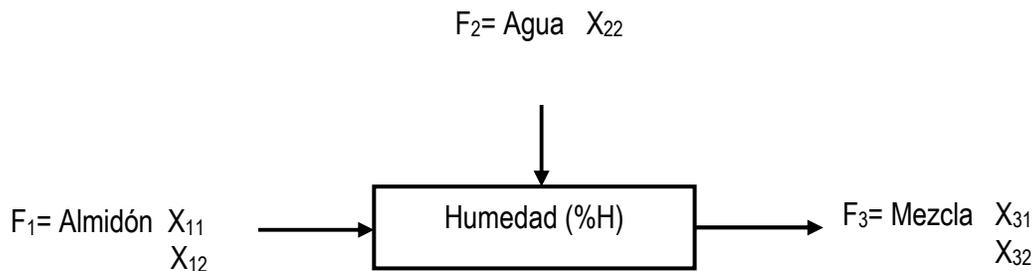


Figura 12. Balance de materia.

Balance general.

$$F_3 = F_1 + F_2 \Rightarrow F_2 = F_3 - F_1 \quad (16)$$

Balance para sólidos

$$F_1 x_{11} = F_3 x_{31} \Rightarrow F_3 = \frac{F_1 x_{11}}{x_{31}} \quad (17)$$

Donde: F_1 = Almidón necesario para la extrusión (g)
 F_2 = Agua necesaria para ajustar la humedad del almidón (ml)
 F_3 = Material acondicionado (g)
 X_{12} = Porcentaje de humedad relativa del almidón
 X_{32} = Porcentaje de humedad relativa deseada en el almidón

Tabla 9. Balance de sólidos solubles.

	$F_1 = 2000 \text{ g}$	$F_2 = ?$	$F_3 = ?$
sólidos	$X_{11} = 88.71\%$	$X_{21} = 0.00$	$X_{31} = 70\%$
solubles	$X_{12} = 11.29\%$	$X_{22} = 100\%$	$X_{32} = 30\%$

5.4.1.3. Volumen de reactivo

El volumen necesario para cada porcentaje de reactivo establecido en diseño de experimentos “DEX” fue calculado a partir de las ecuaciones 18 y 19:

$$g_r = \frac{(\% R)(pA)}{100} ; \quad v = \frac{m}{\rho} \quad (18 \text{ y } 19)$$

Donde:

- g_r = peso del reactivo (g)
- pA = peso del almidón (g)
- $\%R$ = porcentaje del reactivo deseado
- v = volumen (ml)
- ρ = densidad del reactivo (g/ml)
- m = masa (g) = g_r .

5.4.1.4. Acondicionamiento del almidón

Una vez calculado el porcentaje de humedad (%H) y de reactivo (%R) se procedió a acondicionar el almidón nativo; primeramente se procedió a diluir el reactivo (EPTAC) en agua bidestilada, por agitación manual hasta homogenizar las soluciones (3 - 5 minutos). Cada una de las soluciones (agua - EPTAC) fue incorporada a cada muestra de almidón de maíz (2 Kg), de acuerdo al diseño de experimentos "DEX"; mezclando a una velocidad de 72 rpm (mezcladora Maren). La solución agua - EPTAC fue incorporada al almidón con ayuda de una bomba peristáltica (Masterflex, USA), a una velocidad de 20 rpm.

Posteriormente, las muestras fueron colocadas en refrigeración (5 - 10 °C), durante 14 - 16 h, para disminuir la interacción del EPTAC con el agua; transcurrido este tiempo, las muestras se colocaron a temperatura ambiente por 40 minutos, antes de iniciar el proceso de extrusión.

5.4.1.5. Extrusión

Las condiciones de extrusión fueron constantes (tornillo sin fin, velocidad del tornillo de 17 rpm., dado de ¾ de pulgada de diámetro interior y alimentación manual del material), la temperatura fue establecida de acuerdo al diseño de experimentos "DEX" (tabla 8). Antes de iniciar con la extrusión, el extrusor fue precalentado durante aproximadamente 40 minutos, para estabilizar las variaciones de temperatura.

El producto obtenido fue almacenado en bolsas de polietileno, dejándolo enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, se fraccionaron en piezas de 2 cm y fueron colocadas a 50 °C por 12 horas en un secador de charolas (F. J. Stockes Corp. PA USA). Posteriormente, las muestras fueron molidas en un molino de discos (A. BAUER, USA) para reducir el tamaño de partícula y facilitar su molienda posterior en un molino de martillos (Raymond, USA); el tamaño de partícula fue menor a una malla No. 20, finalmente el almidón catiónico en polvo fue almacenado a temperatura ambiente para análisis posteriores.

5.4.2. Segunda etapa para la elaboración de almidones catiónicos

Con base en los resultados obtenidos del diseño experimental “DEX”, se propuso el segundo diseño de experimentos “DRE” (tabla 10), empleando un diseño central compuesto, el cual tuvo como objetivo, detectar el efecto que tiene el reactivo sobre el almidón y como propósito general, el de obtener almidones con un alto grado de sustitución (DS), tomando en cuenta, que en este diseño se emplearon relaciones molares de 0.00 - 0.23 del cloruro de 3-cloro, 2-hidroxipropiltrimetilamonio (CHPTAC) con respecto al almidón en medio alcalino. Por tal razón, fue necesario adicionarle NaOH a diferentes concentraciones (relación molar de NaOH/almidón), de acuerdo al diseño experimental. El NaOH fue utilizado como catalizador para la formación del epóxido, sustancia activa que reacciona con los hidroxilos del almidón de maíz nativo para obtener moléculas con carga positiva. Elaborados a una temperatura de extrusión de 85 °C y 35% de humedad, manteniéndolos constantes.

Tabla 10. Diseño Central Compuesto para evaluar el efecto del reactivo catiónico (DRE).

Factor	Niveles				
	-1,414	-1	0	+1	+1,414
X ₁ : NaOH (M)	0.00	0.04	0.15	0.26	0.30
X ₂ : CHPTAC (M)	0.00	0.03	0.11	0.19	0.23

Ensayos	X ₁ : NaOH/almidón	X ₂ : CHPTAC/almidón
1	0.04	0.03
2	0.26	0.03
3	0.04	0.19
4	0.26	0.19
5	0.00	0.11
6	0.30	0.11
7	0.15	0.00
8	0.15	0.23
9	0.15	0.11
10	0.15	0.11
11	0.15	0.11
12	0.15	0.11
13	0.15	0.11

5.4.2.1. Relaciones molares de reactivo y de hidróxido de sodio

Las relaciones molares de reactivo/almidón y NaOH/almidón empleadas en el diseño de experimentos “DRE”, se calcularon como se explica a continuación:

- **Relación molar de reactivo/almidón.** Las relaciones molares que se utilizaron fueron de 0.00 a 0.23. Tomando como referencia, el peso molecular de una unidad de anhidroglucosa ($PM=162 \text{ g mol}^{-1}$) como peso molecular base del almidón. Los gramos de reactivo a emplear, para 2000 gramos de almidón, fueron calculados como se muestra en la ecuación 20.

$$g_r = \frac{(M_{r/a})(PM_r)(2000)}{162} \quad (20)$$

Donde: g_r representa los gramos del reactivo, $M_{r/a}$ es la relación molar deseada, y PM_r el peso molecular del reactivo.

Una vez calculados los gramos de reactivo (g_r), para cada muestra se calculó el volumen del reactivo.

$$v = \frac{m}{\rho} \quad (21)$$

Donde v es el volumen (ml), ρ es la densidad del reactivo (g/ml) y m es la masa (g) y es equivalente a g_r de la ecuación 20.

- **Relación molar de NaOH/almidón.** Las relaciones molares fueron de 0.0 a 0.3. Los gramos de NaOH se calcularon de forma similar a las relaciones de reactivo/almidón.

5.4.2.2. Acondicionamiento del almidón del segundo diseño.

Para acondicionar el almidón nativo, se calculó inicialmente el agua necesaria para un porcentaje de humedad del 35% (sección 5.4.1.2) y posteriormente las relaciones molares de CHPTAC/almidón y NaOH/almidón. Una vez calculadas estas proporciones, se procedió a diluir el hidróxido de sodio (NaOH) en agua bidestilada hasta homogenizar

las soluciones (3 - 5 minutos), posteriormente se adicionó el reactivo catiónico (CHPTAC), homogenizando la solución a temperatura ambiente. Las disoluciones reactivo - hidróxido fueron incorporadas al almidón con ayuda de una bomba peristáltica (Masterflex, USA), a una velocidad de 20 rpm, de acuerdo al segundo diseño de experimentos “DRE” y mezclando a una velocidad de 72 rpm (mezcladora Maren) a temperatura ambiente. El acondicionamiento de cada muestra fue menor a una hora antes de iniciar el proceso de extrusión, para evitar la degradación del reactivo catiónico, de acuerdo a lo reportado por Della Valle et al. (1991).

5.4.2.3. Extrusión

En este diseño se mantuvieron constantes las siguientes condiciones: temperatura de extrusión (tabla 11), utilizando un tornillo sin fin a velocidad de rotación de 17 rpm., un dado de ¾ de pulgada de diámetro interior, alimentación automática del material a una velocidad media de 34 rpm y con una humedad del 35% para cada muestra de almidón. Antes de iniciar con la extrusión, el extrusor fue precalentado durante aproximadamente 40 minutos, para estabilizar las variaciones de temperatura.

Tabla 11. Temperaturas de extrusión para el diseño “DRE”.

Zona 1 (°C)	Zona 2 (°C)	Zona 3 (°C)	Zona 4 (°C)
50	70	85	85

Los almidones catiónicos extrudidos se fraccionaron en piezas de aproximadamente 2 cm y fueron colocados en un secador de charolas (F. J. Stockes Corp. USA) a una temperatura de 50 °C por 12 horas. Posteriormente, las muestras fueron molidas en un molino de discos (A. BAUER, USA) y luego en un molino de martillos (Raymond, USA), para obtener un polvo con un tamaño menor a una malla No. 20 y al mismo tiempo evitar el daño excesivo del almidón. El almidón catiónico en polvo fue envasado en bolsas de polietileno y almacenado a temperatura ambiente para análisis posteriores.

5.4.3. Análisis de las propiedades fisicoquímicas de los almidones catiónicos

Los almidones catiónicos de ambos diseños experimentales fueron analizados por técnicas convencionales, midiendo sus propiedades fisicoquímicas como: humedad, viscosidad, textura del gel, temperatura de transición vítrea, temperatura de transición de fase, índice de absorción y de solubilidad en agua, grado de sustitución y eficiencia de la reacción de los almidones catiónicos. Los resultados se compararon con el almidón nativo y el almidón catiónico comercial utilizado como referencia.

5.4.3.1. Viscosidad

La viscosidad de las muestras se determinó en el equipo “Rapid Visco Analyzer”, (Newport Scientific, Australia). El contenido de humedad de las muestras fue ajustado al 14% (base húmeda). Para el análisis se usaron 2.5 gramos de muestra, adicionando agua destilada hasta obtener un peso constante total de agua y muestra de 28 gramos. Para la determinación de la viscosidad se utilizó el siguiente perfil de tiempo - temperatura: Homogeneización de la muestra durante 10 segundos, 5 minutos de calentamiento desde 50 °C hasta 90 °C, permaneciendo constante a esta temperatura durante 5 minutos. Posteriormente, la muestra se enfrió a 50 °C durante 6 minutos. El tiempo total de análisis fue de 16 minutos manteniendo una velocidad de agitación constante de 160 rpm, la viscosidad fue reportada en centipoises (Flores, 2004).

Para calcular la proporción de almidón en cada muestra se emplearon las ecuaciones 22 y 23.

$$S = \frac{86(A)}{100 - M} \quad (22)$$

$$W = 25 + (A - S) \quad (23)$$

Donde:

S = concentración / cantidad de muestra corregida

A = peso de la muestra a 14% del contenido de humedad

M = contenido de humedad actual de la muestra

W = concentración / cantidad de agua

5.4.3.2. Textura del gel

La resistencia al compresión de un gel esta directamente relacionada con sus propiedades reológicas, ya que involucra la estructura, conformación y daño del material después del procesamiento (Fizman et al., 1998).

La textura de los geles obtenidos del ensayo anterior, fue analizada después de 24 h en refrigeración a 5 °C, en un equipo Texture Analyser TA - XT2i (Texture Technologies Corp. U.S.), previamente calibrado con una carga de 5 Kg. La resistencia a la compresión se determinó utilizando un cono truncado de ebonita de 10 mm de diámetro menor.

Para el análisis de perfil de textura (TPA), se realizaron dos ciclos de compresión a una velocidad de 1 mm/s, la distancia recorrida por el accesorio fue de 10 mm, utilizando una fuerza de 5 g (trigger point) (Liu et al., 1999).

Los factores de interés en el análisis de perfil de textura (TPA) para esta investigación fueron: ruptura del gel o dureza (F_{max}) y adhesividad (F_{max} pico negativo), calculados mediante el software que acompaña al texturometro TA - XT2i, tal y como se observa en la figura 13.

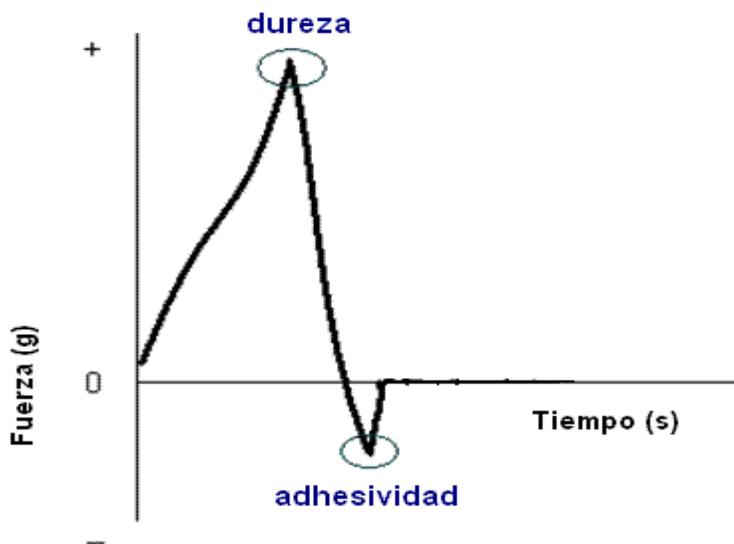


Figura 13. Ruptura del gel (dureza) y adhesividad de los almidones catiónicos.

Para el análisis de adhesividad, el gel se colocó en un vaso de precipitados de 40 ml, para evitar que durante el movimiento ascendente, la muestra quedara adherida a la superficie del accesorio (Fizman y Damásio, 2000).

5.4.3.3. Índice de solubilidad en agua (ISA) e Índice de absorción de agua (IAA).

Estas características fisicoquímicas fueron determinadas por duplicado, usando el método reportado por Anderson et al. (1982), que permite cuantificar la cantidad de agua incorporada a la muestra y el porcentaje de sólidos solubles disueltos en agua a 30 °C. Para ello se colocaron 2.5 g de cada muestra de almidón catiónico en tubos de centrífuga previamente pesados. A cada tubo se le adicionaron 40 mL de agua destilada. Posteriormente, los tubos se colocaron en agitación a 30 °C por 30 minutos y se centrifugaron a una velocidad de 3000 rpm durante media hora.

Para el índice de solubilidad en agua (ISA) se tomaron 10 mL del sobrenadante de cada tubo y se transfirieron a cápsulas previamente pesadas. Las muestras se colocaron en una estufa a 105 °C hasta evaporar todo el líquido. El resto del sobrenadante de cada tubo se midió para obtener el volumen del líquido total. El ISA se determinó mediante la ecuación 24.

$$ISA = \frac{A \times \left(\frac{B}{10}\right)}{C} \times 100 \quad (24)$$

donde: A = sólidos disueltos en 10 mL de sobrenadante

B = mL totales de sobrenadante

C = peso de la muestra seca

Para determinar el índice de absorción de agua (IAA) se pesó el tubo con la muestra de harina húmeda y por diferencia se obtuvo el peso del sedimento. El IAA se expresó como el cociente de gramos de agua y gramos de muestra seca (ecuación 25).

$$IAA = \frac{\text{peso del sedimento}}{\text{peso de la muestra seca}} \quad (25)$$

5.4.3.4. Propiedades térmicas (DSC)

Las propiedades térmicas del almidón catiónico fueron estudiadas en un calorímetro diferencial de barrido DSC Pyris 1, con refrigerante interno, y una atmósfera de nitrógeno. Los parámetros estudiados fueron: la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de transición de fase (T_m) del almidón modificado.

Para la preparación y homogenización de las muestras se colocó una proporción de almidón:agua de 1:1.5 (p/p) en una caja petri, posteriormente, se colocaron 8 - 12 mg de almidón catiónico en una cápsula de aluminio. Las cápsulas de aluminio fueron selladas herméticamente y se dejaron reposar durante 20 min a temperatura ambiente antes de realizar el análisis (Siau et al., 2004; Yook et al., 1994).

La medición fue realizada a una razón de calentamiento de 3 °C/min para el primer diseño de experimentos y de 10 °C/min para el segundo diseño, los termogramas se desarrollaron desde una temperatura de 25 °C hasta 200 °C para ambos.

La temperatura de transición vítrea (T_g) fue reportada como el punto medio del proceso de transición. Todos los termogramas fueron corregidos con la línea base, tomando como referencia la cápsula vacía.

5.4.3.5. Grado de Sustitución (DS)

Para determinar el grado de sustitución del almidón se cuantificó previamente el contenido de nitrógeno de cada muestra empleando el método Kjeldahl oficial de la AACC 46 - 13 (2000). El DS se calculó de acuerdo a la ecuación 26 (Carr y Bagby, 1981):

$$DS = \frac{162 (\%N)}{[1400 - 117 (\%N)]} \quad (26)$$

5.4.3.6. Eficiencia de la Reacción (RE)

La eficiencia de la reacción se determinó de acuerdo a la ecuación 27:

$$\%RE = \left(\frac{DS}{\text{Relación molar del reactivo mol} * \text{mol}^{-1} \text{ almidón}} \right) * (100) \quad (27)$$

5.4.3.7. Impedancia

Para medir las propiedades electroquímicas de los almidones (impedancia) se utilizó un equipo Solartron 1260 (Solartron, UK).

Un barrido de frecuencia en Voltaje (E) fue utilizado para llevar a cabo este análisis. La frecuencia inicial fue de 100,000 Hz y final de 0.1 Hz, con un muestreo logarítmico en pasos de 4 fracciones por década y una amplitud de 10 mV (Grosse y Tirado, 2002). Dichos parámetros, se establecieron en el software del equipo Zplot (versión 2.9c) y fueron analizados en el Zview (versión 2.9c). Como electrodos se utilizaron dos laminillas de plata colocadas en paralelo, con una longitud de 20 mm x 3 mm de ancho, un espesor de 0.01 mm y separadas 15 mm.

Los electrodos de plata se introdujeron en la suspensión de almidón catiónico al 4% en agua bidestilada, la medición se llevó a cabo en un vaso de precipitados de 30 mL y en agitación constante para asegurar que el electrodo tuviera contacto con la suspensión en su totalidad. El análisis de resultados se realizó tomando varios puntos del gráfico resultante, a tres frecuencias (1000 Hz, 100 Hz, 10 Hz), para realizar la comparación de las variables en estudio.

5.4.4. Diseño experimental

El análisis de los resultados se realizó con ayuda de la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) a través del software Design Expert (versión 5.0). Se seleccionaron dos diseños para la modificación de los almidones; el primero fue un diseño de Box-Behnken con un total de 17 experimentos y 5 repeticiones en el punto central y el segundo fue un diseño factorial central compuesto con 13 ensayos y 5 repeticiones en el punto central.

El diseño estadístico generado sigue el modelo de la ecuación de Taylor que corresponde a las siguientes ecuaciones de acuerdo a los diseños experimentales:

Modelo cuadrático usado para el primer diseño (Box-Behnken)

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} (X_1)^2 + \beta_{22} (X_2)^2 + \beta_{33} (X_3)^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \varepsilon \quad (28)$$

Modelo cúbico usado para el segundo diseño (Central compuesto)

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} (X_1)^2 + \beta_{22} (X_2)^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{111} (X_1)^3 + \beta_{222} (X_2)^3 + \varepsilon \quad (29)$$

donde y_i = función de respuesta
 X_1, X_2, X_3 = variables independientes
 β 's = coeficientes estimados por mínimos cuadrados
 ε = residuo que mide el error experimental, presentando una distribución normal con media igual a cero y varianza σ^2

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y ANÁLISIS

6. Caracterización de la primera etapa de la investigación

En la tabla 12 se presentan los resultados experimentales de humedad de los almidones extrudidos, viscosidad: pico de viscosidad (PV), las propiedades del gel formado después del análisis de viscosidad (ruptura y adhesividad) y el grado de sustitución (DS) correspondiente al primer diseño de experimentos “DEX”.

La humedad promedio del almidón nativo de maíz, fue de 11.6% b. s. (en base seca), los almidones catiónicos extrudidos tuvieron un porcentaje de humedad mas baja de 5.56%, debido al proceso de secado al que fueron expuestos.

Tabla 12. Viscosidad (PV), ruptura y adhesividad del gel y grado de sustitución (DS) de los almidones catiónicos extrudidos.

Ensayo	% R	% H	T (°C)	PV (cP)	Ruptura (gr)	Adhesividad (gr)	DS
1	0.5	30	85	817	386.6	26.75	0.021
2	1	30	85	977	323.2	3.46	0.019
3	0.5	50	85	78	34.0	5.72	0.021
4	1	50	85	76	79.1	6.33	0.019
5	0.5	40	60	1402	197.9	13.73	0.019
6	1	40	60	1897	611.4	7.06	0.019
7	0.5	40	110	107	33.5	6.32	0.015
8	1	40	110	140	98.4	10.18	0.024
9	0.75	30	60	1284	570.5	27.15	0.018
10	0.75	50	60	1427	877.6	34.79	0.016
11	0.75	30	110	166	100.7	13.90	0.020
12	0.75	50	110	171	38.6	7.51	0.021
13	0.75	40	85	1012	169.5	24.33	0.016
14	0.75	40	85	1351	494.6	15.66	0.018
15	0.75	40	85	870	378.4	28.02	0.018
16	0.75	40	85	1012	488.5	18.67	0.025
17	0.75	40	85	1138	340.1	16.48	0.015
		Almidón Nativo		1754	347.9	24.7	0.001
		Almidón Comercial		2793	482.9	28.8	0.069

%R es la cantidad de reactivo utilizado en el proceso de extrusión, expresado en porcentaje,

%H el es porcentaje de humedad de la muestra antes de la extrusión,

T es la temperatura de extrusión.

En la tabla 13, se presentan los resultados obtenidos, analizando las propiedades térmicas: transición vítrea (Tg) y temperatura de fusión (Tm) y eléctricas: Imagnitud de impedancia (|Z|) medidas a distintas frecuencias, para los almidones catiónicos elaborados por extrusión, empleando el diseño de experimentos “DEX”.

Tabla 13. Transición vítrea (Tg), temperatura de fusión (Tm) e impedancia (|Z|) a distintas frecuencias (1000, 100 y 10 Hz).

Ensayo	% R	% H	T (°C)	Tg (°C)	Tm (°C)	Z 1000Hz (Ohms)	Z 100Hz (Ohms)	Z 10Hz (Ohms)
1	0.5	30	85	69.6	146.7	3468.7	3509.9	4195.9
2	1	30	85	71.0	162.1	1808.2	1895.5	2745.9
3	0.5	50	85	64.5	165.7	3277.6	3294	3956.3
4	1	50	85	64.5	164.9	2367.5	2386.1	3130.9
5	0.5	40	60	67.8	136.0	3362.7	3431.3	4161.1
6	1	40	60	67.6	125.2	2265.6	2351.8	3130.2
7	0.5	40	110	74.4	154.7	3664.7	3659.6	4350
8	1	40	110	80.0	165.0	2190.2	2213.5	2932.6
9	0.75	30	60	67.4	144.2	2434.5	2514.9	3295.4
10	0.75	50	60	69.4	124.9	2437.4	2520.5	3384.5
11	0.75	30	110	77.6	149.3	2646.8	2673.2	3363.1
12	0.75	50	110	66.9	163.1	2521.2	2575.3	3297.9
13	0.75	40	85	71.5	157.5	2747.8	2867.6	3714.4
14	0.75	40	85	71.7	157.3	3243.6	3299.4	4072.1
15	0.75	40	85	71.9	160.0	2940.9	2879.1	3629.5
16	0.75	40	85	71.3	163.5	2784.8	2834.8	3573.8
17	0.75	40	85	70.1	142.6	3070.8	3127.5	3895.3
Almidón nativo				66.9	133.7	4973.6	5132.9	6239.1
Almidón comercial				58.9	116.5	134.9	244.4	1282.4

%R es la cantidad de reactivo utilizado en el proceso de extrusión, expresado en porcentaje,

%H el es porcentaje de humedad de la muestra antes de la extrusión,

T es la temperatura de extrusión.

En las tablas 14 y 15 se enlistan los coeficientes de regresión, resaltando la probabilidad del modelo y el coeficiente de determinación, para los datos experimentales anteriores.

Tabla 14. Coeficientes de regresión para cada una de las variables analizada.

Efecto	Viscosidad			DSC	
	PV (cP)	Ruptura (g _f)	Adhesividad (g _f)	Tg (°C)	Tm (°C)
<i>Intercepto</i>	-5107.73	-2386.63	11.62	13.08	74.386
<i>X</i> ₁	8143	5346.12	114.56	-16.05	0.16
<i>X</i> ₂	279.14	26.99	-0.81	3.27	-1.394
<i>X</i> ₃	-24.82	15.3	0.021	-0.078	1.951
<i>cuadrático</i>					
(<i>X</i> ₁) ²	-3720.8	-2620.43	-172.47	n. s.	n. s.
(<i>X</i> ₂) ²	-3.57	n. s.	n. s.	-0.031	n. s.
(<i>X</i> ₃) ²	0.068	n. s.	n. s.	3.19E-03	-0.02
<i>Interacción</i>					
<i>X</i> ₁ <i>X</i> ₂	-16.2	n. s.	2.39	n. s.	-1.625
<i>X</i> ₁ <i>X</i> ₃	-18.48	-13.95	0.42	0.229	0.845
<i>X</i> ₂ <i>X</i> ₃	n.s.	-0.37	-0.014	-0.013	0.033
<i>Prob > F</i>	0.004	0.0144	0.0369	0.0005	0.0042
<i>R</i>²	0.8891	0.7438	0.7408	0.9092	0.8494
<i>Adj-R</i> ²	0.7781	0.59	0.5392	0.8386	0.7323
<i>Pred-R</i> ²	0.0771	-0.0506	-0.3495	0.2429	0.4852
<i>C.V.</i>	33.6848	51.0173	41.4013	2.35517	4.58599

^a *X*₁ = Reactivo (% p/v); *X*₂ = Humedad (%); *X*₃ = Temperatura (°C)

Tabla 15. Coeficientes de regresión para cada una de las variables analizada.

Efecto ^a	DS	Impedancia		
		a 1000Hz (Ohms)	a 100 Hz (Ohms)	a 10 Hz (Ohms)
<i>Intercepto</i>	0.062	-484.67	-236.99	-378.1
<i>X</i> ₁	0.05	-5894.48	-5456.75	-4007.91
<i>X</i> ₂	-7.36E-04	192.87	187.44	199.56
<i>X</i> ₃	-3.03E-04	60.87	55.83	59.18
<i>cuadrático</i>				
(<i>X</i> ₁) ²	0.015	1069.96	902.16	307.84
(<i>X</i> ₂) ²	6.67E-06	-2.94	-2.87	-2.89
(<i>X</i> ₃) ²	n. s.	-0.25	-0.23	-0.24
<i>Interacción</i>				
<i>X</i> ₁ <i>X</i> ₂	n. s.	75.04	70.65	62.46
<i>X</i> ₁ <i>X</i> ₃	3.33E-04	-15.09	-14.66	-15.46
<i>X</i> ₂ <i>X</i> ₃	2.37E-06	-0.13	-0.1	-0.15
<i>Prob > F</i>	0.7753	0.0008	0.0007	0.0008
<i>R</i>²	0.3014	0.9527	0.954	0.9515
<i>Adj-R</i> ²	-0.242	0.8919	0.8949	0.8891
<i>Pred-R</i> ²	-1.263	0.821	0.8606	0.9016
<i>C.V.</i>	15.8672	6.07599	5.7388	4.40163

^a *X*₁ = Reactivo (% p/v); *X*₂ = Humedad (%); *X*₃ = Temperatura (°C)

Los coeficientes de regresión de cada respuesta (y_i) se pueden sustituir en el siguiente modelo matemático:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} (X_1)^2 + \beta_{22} (X_2)^2 + \beta_{33} (X_3)^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \varepsilon \quad (30)$$

donde y_i = función de respuesta
 X_1, X_2, X_3 = variables independientes
 β 's = coeficientes estimados por mínimos cuadrados
 ε = residuo que mide el error experimental, presentando una distribución normal con media igual a cero y varianza σ^2

De acuerdo al análisis de varianza, la viscosidad, textura, propiedades térmicas y eléctricas, presentaron una buena correlación con el modelo estadístico propuesto (modelo cuadrático), la probabilidad para cada modelo fue menor que 0.04 (**P>F**), es decir, un 99.9% de certeza que las variables de respuesta presentaron un efecto significativo sobre el modelo matemático, con altos coeficientes de determinación (R^2), superiores a 0.7408, después de eliminar los términos no significativos, del modelo estadístico resultante. A excepción del grado de sustitución por presentar un R^2 de 0.3014, probablemente, cuando se quiera tomar algún punto de la superficie de respuesta, este pudiera no corresponder al valor real.

El modelo estadístico que se obtuvo para el análisis de impedancia con todos los elementos cuadráticos, tuvo una probabilidad de 0.0008, 0.0007, 0.0008 (Prob > F) para las impedancias medidas a 1000 Hz, 100 Hz y 10Hz respectivamente, con un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9527, 0.9540 y 0.9515 respectivamente, teniendo una buena adaptación de los datos experimentales con el modelo estadístico.

6.1. Viscosidad

Los perfiles de viscosidad de los almidones catiónicos extrudidos se muestran en la figura 14. Como se puede observar, el efecto de la temperatura de extrusión fue un factor que influyó significativamente en la elaboración de los almidones catiónicos; a medida que la temperatura de extrusión aumentó de 60 °C hasta 110 °C, la viscosidad disminuyó considerablemente. Factores como la humedad y la cantidad de reactivo también influyeron en la viscosidad de los almidones, pero en menor grado que la temperatura de extrusión.

El proceso de extrusión, modificó la estructura del almidón; incrementando la viscosidad de los almidones catiónicos con respecto al almidón nativo, con una alta dependencia de la humedad y de la temperatura de extrusión (Thymi et al., 2005). Cuando el almidón fue procesado con bajos porcentajes de humedad y a temperaturas superiores a los 70 °C (temperatura de gelatinización del almidón) (Kweon et al., 1997b), presentó una disminución considerable en la viscosidad, debido principalmente, a un mayor daño en la estructura del gránulo de almidón.

A altas temperaturas de extrusión (> 100 °C), el pico de viscosidad fue poco definido, presentando un decaimiento, como se muestra en los viscoamilogramas de la figura 14.

Las viscosidades de los almidones catiónicos obtenidos por extrusión fueron menores (76 - 1897 cP) que la viscosidad del almidón comercial utilizado como referencia (2793 cP).

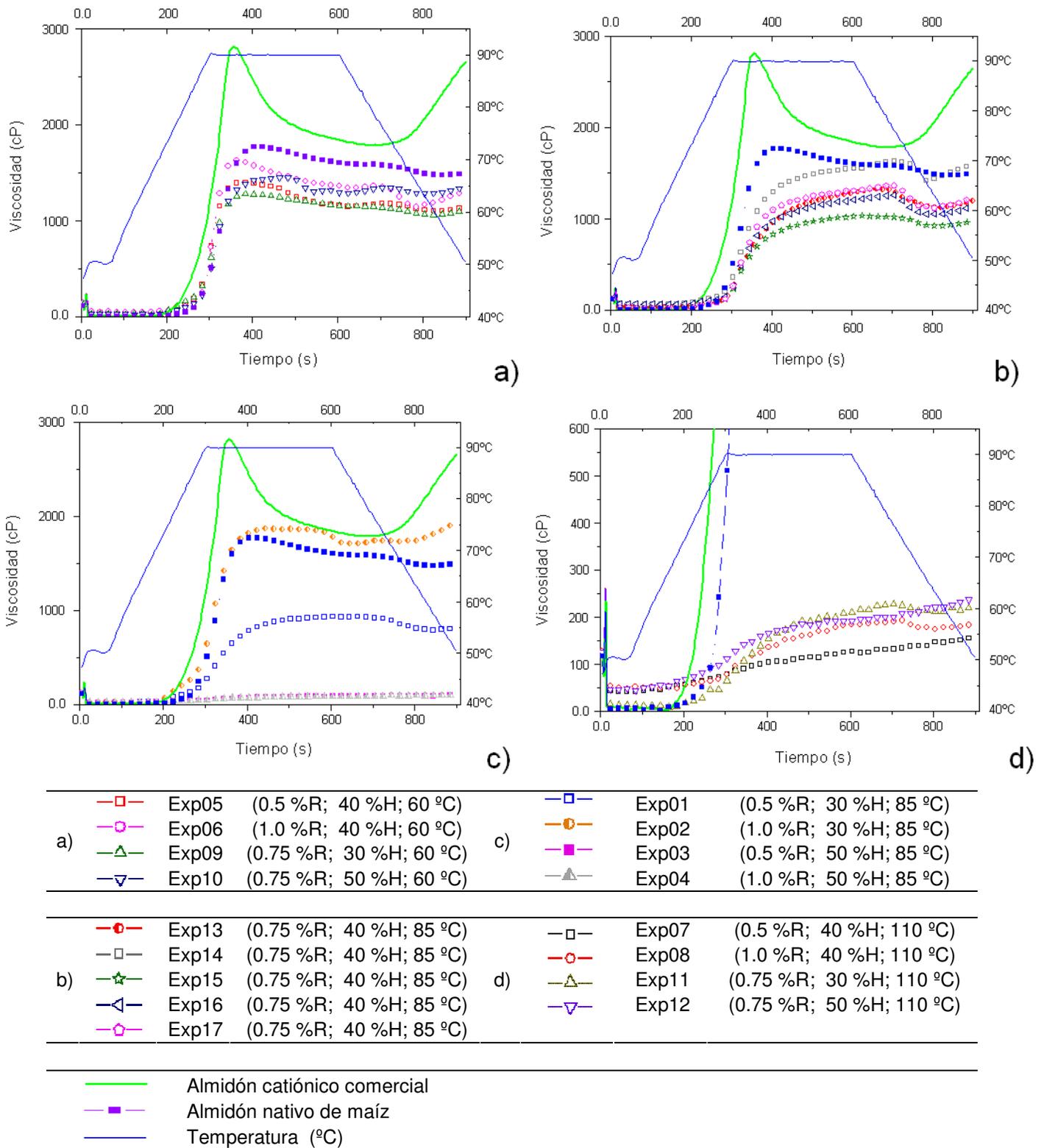


Figura 14. Amilogramas de los almidones catiónicos extrudidos, agrupadas por temperaturas: a) 60 °C, b) 85 °C c) 85 °C y d) 110 °C.

En la superficie de respuesta de la variable “viscosidad” (figura 15) se puede observar que para elaborar almidones catiónicos, con altas viscosidades, la temperatura de extrusión debe estar entre 60 a 85 °C y con un porcentaje de humedad menor o igual al 40%. Considerando que para estos ensayos el porcentaje de reactivo utilizado fue bajo 0.5 - 1.0% (p/v), el punto máximo de viscosidad se obtuvo con una concentración de reactivo (EPTAC) alrededor del 0.75% (p/v). Los almidones catiónicos elaborados a 60 °C tuvieron altas viscosidades (figura 15a), debido probablemente a un menor daño del gránulo de almidón, pero una vez que el almidón se gelatinizó, este presentó cambios en la viscosidad; pudiendo cambiar drásticamente su conformación (figura 15b).

Siau et al. (2004), reportaron que la viscosidad de los almidones catiónicos elaborados por un proceso húmedo, fue mayor a la viscosidad desarrollada por el almidón nativo de sago aumentando hasta 2200 cP, conforme aumentó el grado de sustitución (0.06). Este comportamiento ha sido confirmado por otros autores (Liu et al. 1999; Kweon et al., 1997b; Yook et al. 1994; Carr y Bagby, 1981). Sin embargo, Della Valle et al. (1991), reportaron que cuando los almidones son elaborados por el proceso de extrusión la viscosidad de los almidones catiónicos fue menor comparada con la del almidón nativo.

Cuando se emplea el proceso húmedo para la modificación de los almidones, la viscosidad de los almidones catiónicos tiende a aumentar conforme se incrementa el grado de sustitución, por el contrario, cuando se emplea un proceso de extrusión a temperaturas mayores a 110 °C, la viscosidad de los almidones disminuye, aunque el grado de sustitución aumente. Este comportamiento se debe, principalmente, a que cuando un material como el almidón es modificado por el proceso de extrusión, es expuesto a esfuerzos de cizallamiento que modifican su estructura, modificando sus propiedades “físicoquímicas”. Al comparar la viscosidad del almidón catiónico extrudido con la del almidón catiónico comercial se observó que la viscosidad fue baja, debido probablemente al esfuerzo mecánico suministrado al almidón y por las condiciones de extrusión antes mencionadas, que hicieron que el almidón formara aglomerados muy compactos y a su vez, resistentes a la molienda, que fue mayor a altas temperaturas (110 °C) y baja humedad (30%).

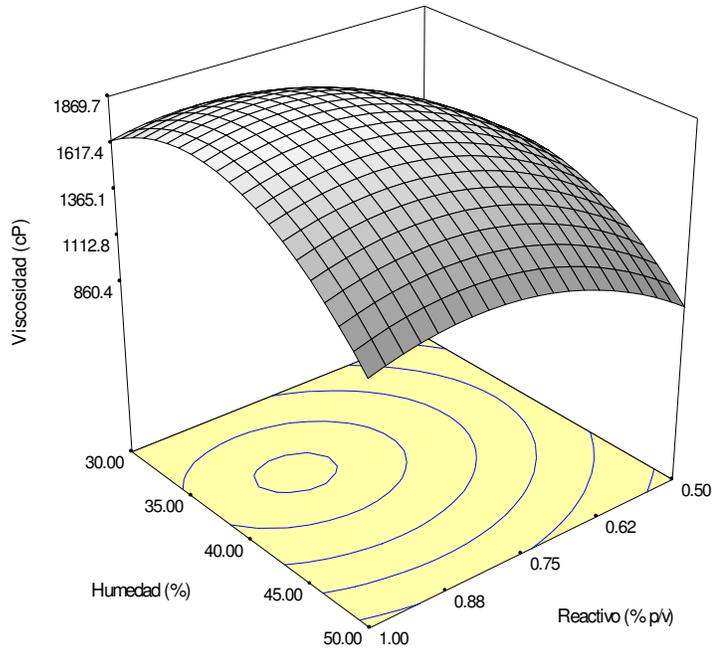
En la tabla 16, se compara el pico de viscosidad del almidón catiónico extrudido y del comercial, con respecto al almidón de maíz nativo, como se puede observar, la viscosidad del almidón catiónico comercial fue mayor (2793 cP) a los almidones catiónicos obtenidos (1897 cP).

Tabla 16. Comparación de datos experimentales de viscosidad.

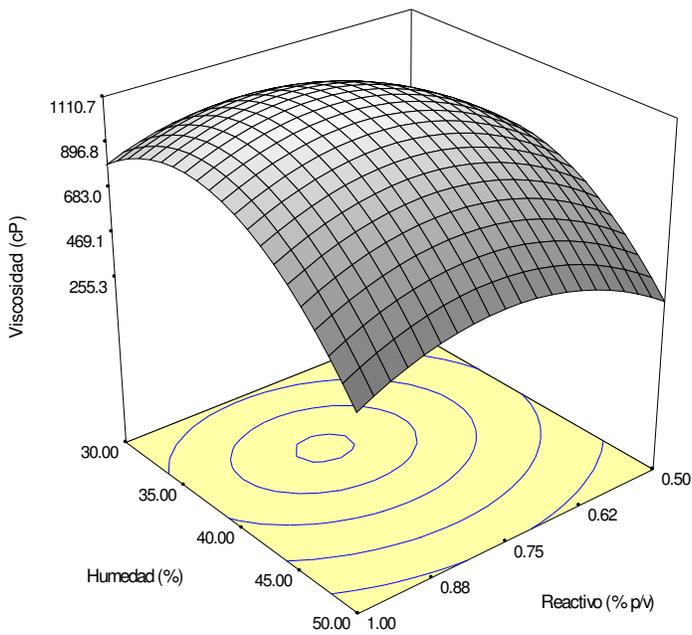
Tipo de almidón	Viscosidad (cP)
Nativo	1754
Catiónico comercial	2793
Catiónico extrudido (máximo)	1897

Cuando se adiciona la sal cuaternaria de amonio (EPTAC), en pequeñas cantidades (0.5 - 1.0% p/v), las propiedades físicas de los almidones mejoraron; sin embargo, este comportamiento, depende de la cantidad de agua en el medio y principalmente de la temperatura. Un incremento en la viscosidad ocurre siempre y cuando, las condiciones de extrusión no sean extremas (temperaturas superiores a los 100 °C) y/o sea expuesto a altos niveles de cizallamiento.

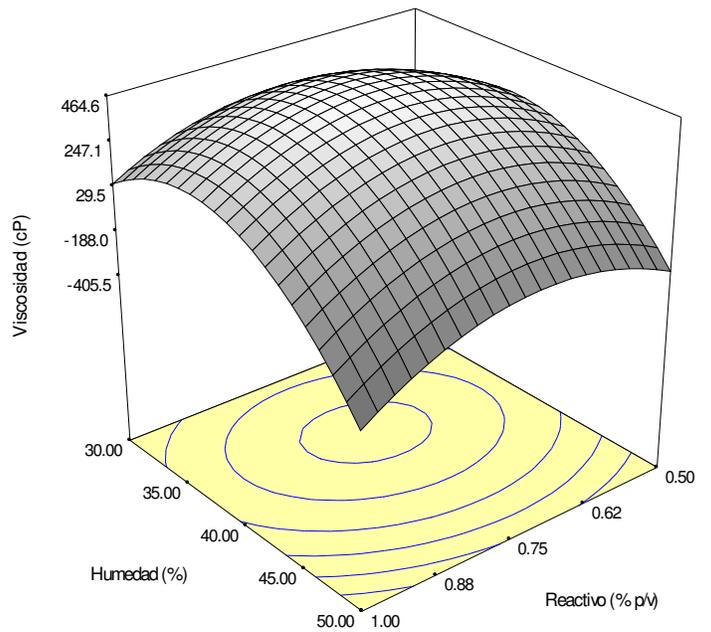
La retrogradación del almidón catiónico extrudido, tiende a aumentar y en algunos casos se mantiene constante, cuando el almidón es gelatinizado (superior a los 85 °C), en cambio el almidón catiónico comercial presenta alta retrogradación.



a)



b)



c)

Figura. 15. Superficie de respuesta para el “pico de viscosidad” de los almidones catiónicos elaborados a: a) 60 °C, b) 85 °C y c) 110 °C.

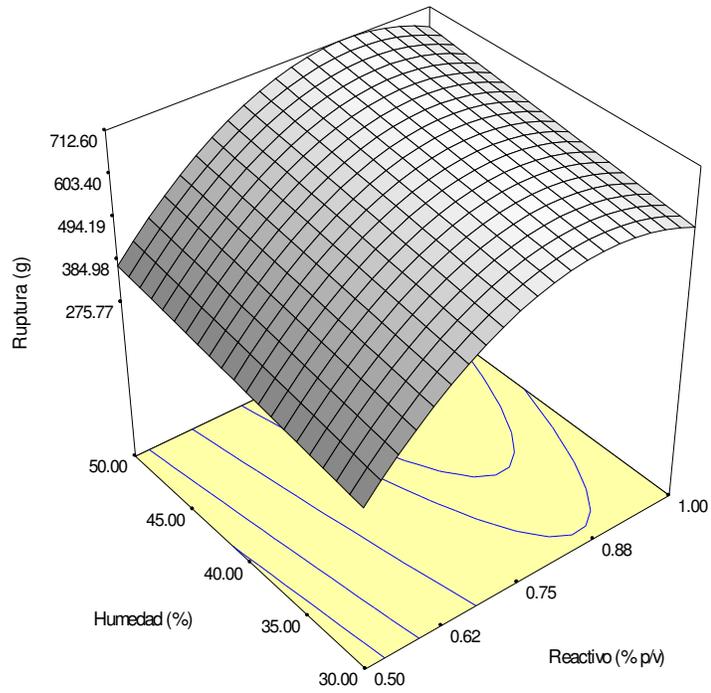
6.2. Textura del gel

6.2.1. Ruptura del gel

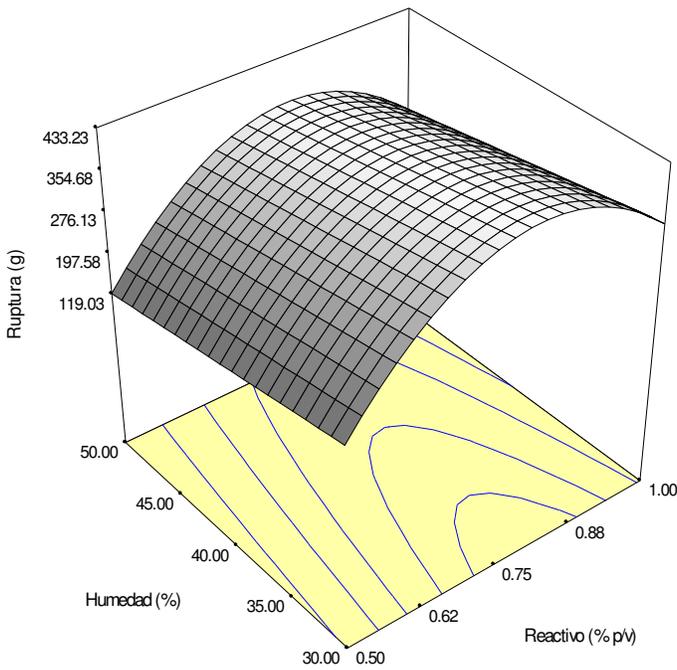
De forma similar a la viscosidad, la fuerza necesaria para romper el gel formado por los almidones catiónicos, se vio afectada por el aumento de la temperatura de extrusión. Este comportamiento, al igual que en el caso anterior, puede explicarse por el daño excesivo del gránulo de almidón a altas temperaturas de extrusión, dando como resultado geles débiles que requieren menor fuerza para lograr su deformación.

En la figura 16a, se presenta la fuerza necesaria para romper el gel formado por los almidones catiónicos elaborados a una temperatura de extrusión de 60 °C; como se puede observar, la fuerza de ruptura aumentó de 275 a 700 g_f conforme aumentó la concentración del reactivo. La humedad no tuvo un efecto significativo a 60 °C, sin embargo, la fuerza necesaria para romper el gel aumentó, cuando los almidones fueron acondicionados al 50% de humedad, en este caso, el agua funcionó como plastificante. Cuando los almidones fueron procesados a una temperatura de 85 °C, el punto máximo se desplazó, obteniendo el máximo valor de fuerza para concentraciones de reactivo entre 0.75 - 0.88% (p/v), con humedades del 30%. A 110 °C, la fuerza máxima de ruptura (272.62) se observó para 0.75% de EPTAC y 30% de humedad.

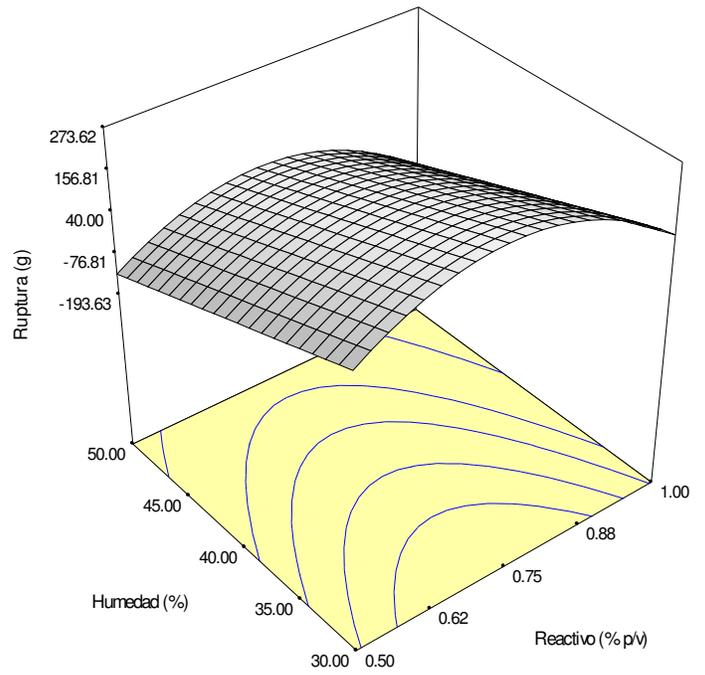
La fuerza necesaria para romper el gel de los almidones catiónicos extrudidos fueron similares a la del almidón comercial (482.9 g_f) cuando estos fueron elaborados a una temperatura de extrusión de 85 °C, 30% y concentraciones de reactivo entre 0.75 - 0.88%. Por debajo de este intervalo de reactivo (0.75 – 0.88%), la fuerza necesaria para deformar o romper el gel tiende a disminuir, debido a que las moléculas catiónicas que fueron sustituidas por los grupos hidroxilo en la estructura del almidón, impiden la asociación de la de amilosa y la amilopectina, evitando así la retrogradación (Thomas y Atwell, 1999; Cui y Oates, 1997). Este comportamiento se debe al impedimento estérico y a las fuerzas Coulómbicas de repulsión entre los grupos amino vecinos que mantienen al agua incluida en la estructura (Kuo y Lai, 2007; Siau et al., 2004; Nachtergaele, 1989); formando geles poco rígidos y firmes que requieren menor fuerza para su deformación.



a)



b)



c)

Figura. 16. Superficie de respuesta para “ruptura del gel” de los almidones catiónicos elaborados a: a) 60 °C, b) 85 °C y c) 110 °C.

6.2.2. Adhesividad

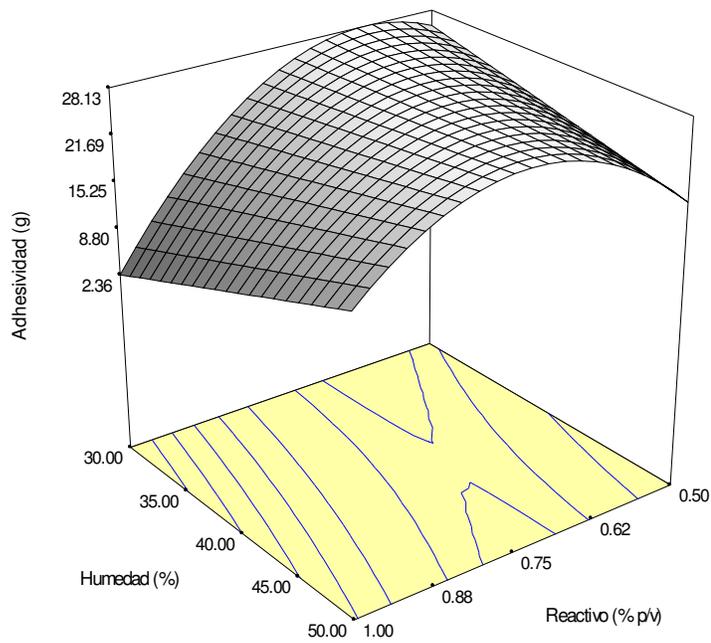
El comportamiento de la adhesividad fue inverso al de la variable “ruptura del gel”, esta disminuyó, cuando se incrementó la concentración del reactivo catiónico y la temperatura en el proceso de extrusión (60 - 110 °C).

A una temperatura de 60 °C, el valor máximo de la superficie de respuesta (figura 17a) se obtuvo al acondicionar el almidón al 30% de humedad, con una concentración de reactivo de 0.60% (p/v). Sin embargo, conforme la temperatura de extrusión aumentó, el valor máximo de adhesividad se observó a bajas humedades (30%), con un ligero desplazamiento del porcentaje del reactivo utilizado (0.60 y 0.75%), este comportamiento se observa en las figuras 17b y 17c.

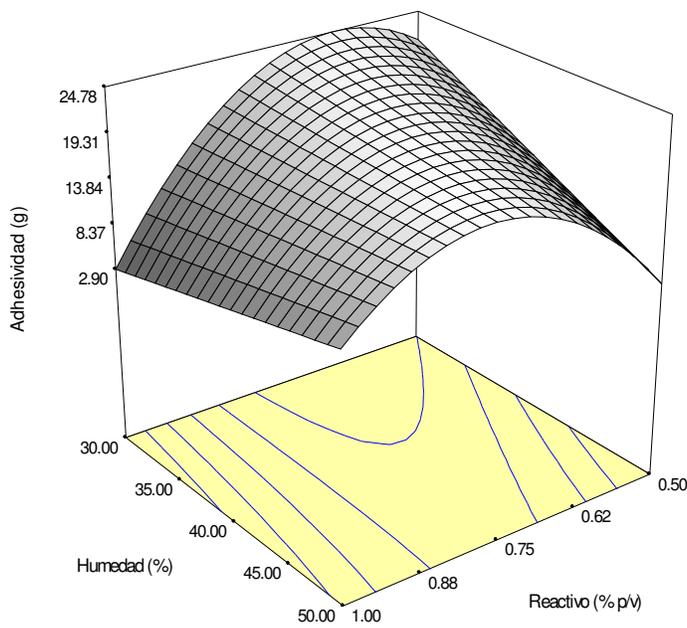
La adhesividad de los geles formados fue mayor (28.13 g_f) en los almidones elaborados a temperatura 60 °C (figura 17a), este valor fue similar al que presentó el almidón comercial (28.7 g_f).

Lo anterior confirma que al aumentar la temperatura de procesamiento, el almidón catiónico presentó bajos valores de viscosidad y textura. En general, el proceso de cationización mejora la adhesividad del almidón con las fibras de celulosa, en consecuencia, la resistencia del papel mejora, disminuyendo la contaminación de las aguas residuales (Formento et al., 1994).

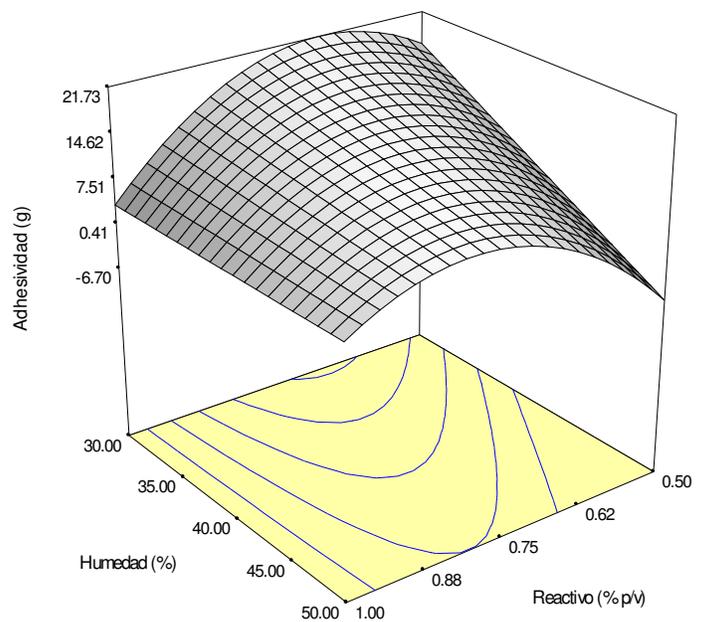
Blennow et al. (2003), reportaron que la adhesión de los geles formados con almidones fosfatados utilizados en la etapa de “wet-end” para la elaboración de papel, está directamente relacionada con la capacidad del almidón para retener partículas finas de celulosa, aumentando el rendimiento del proceso. Estos autores, encontraron que la adhesividad de los almidones modificados, aumenta conforme la fuerza máxima de ruptura del gel disminuye, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación.



a)



b)



c)

Figura. 17. Superficie de respuesta para “adhesividad del gel”, de los almidones catiónicos elaborados a: a) 60 °C, b) 85 °C y c) 110 °C.

6.3. Propiedades térmicas (DSC)

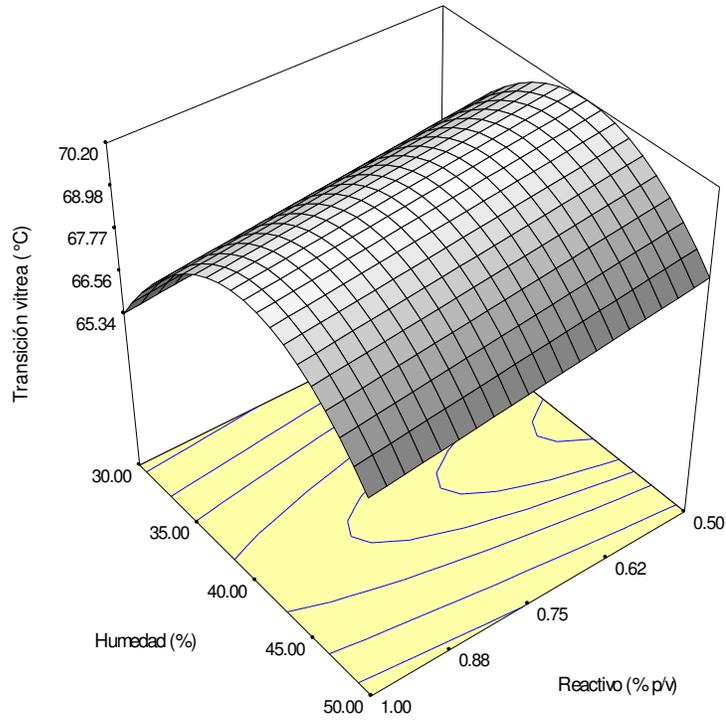
La modificación catiónica tuvo un efecto significativo en las propiedades térmicas de los almidones. Al analizar los datos experimentales, se observó, que al incrementar la temperatura del proceso de extrusión, las propiedades térmicas: transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) se modificaron, incrementando los valores para todas las temperaturas de extrusión (60, 85 y 110 °C).

6.3.1. Transición vítrea (T_g)

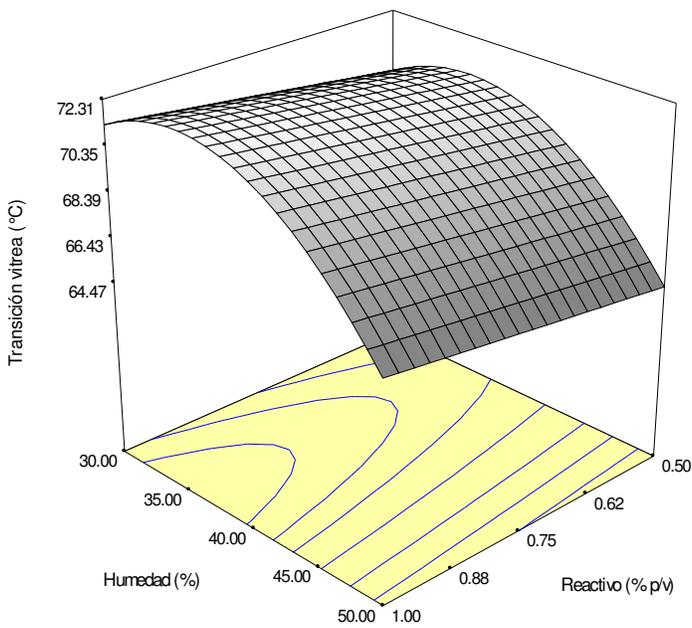
A partir de las endotermas obtenidas mediante la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y representadas en la superficie de respuesta de la figura 18, fue posible determinar que al momento de incrementar la temperatura en el proceso de extrusión, la temperatura de transición vítrea fue aumentando, para las temperaturas de extrusión empleadas (60 a 110 °C).

Del comportamiento de la superficie de respuesta, a una temperatura de 60 °C (figura 18a), se observó que la concentración del reactivo no afectó significativamente este factor. El máximo valor de T_g (70.2 °C) a 60 °C se presentó cuando el almidón fue acondicionado a 40% de humedad y 0.5% de reactivo, pero al incrementar la concentración de reactivo al 1%, la temperatura de transición vítrea disminuyó a 69 °C (T_g). Al incrementar la temperatura a 85 °C (figura 18b), la tendencia del punto máximo se desplazó hacia un porcentaje de humedad del 35% y 1.0% de reactivo, presentando una temperatura de transición vítrea máxima de 72.3 °C. Este comportamiento fue similar cuando se trabajó a una temperatura cercana a los 110 °C; los almidones elaborados a esta temperatura de extrusión, presentaron transiciones vítreas cercanas a los 81 °C con 30% de humedad y 1.0% de reactivo (figura 18c).

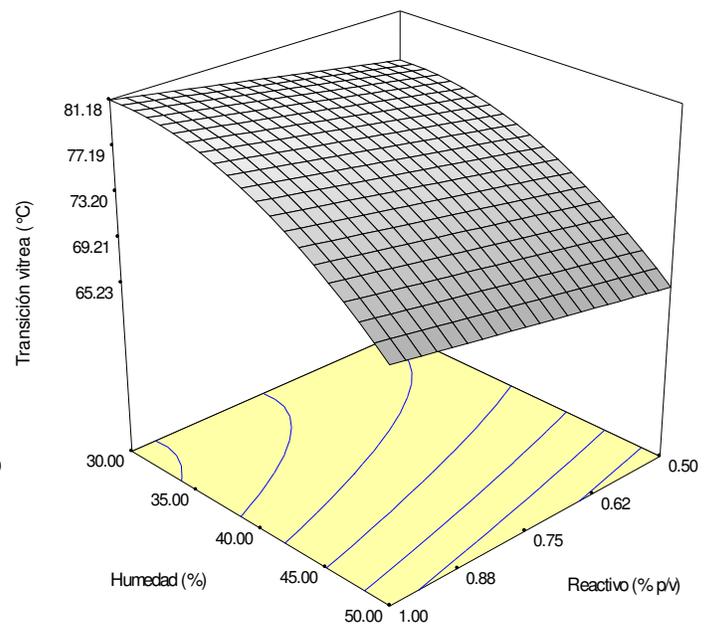
La temperatura de transición vítrea disminuye cuando aumenta el contenido de humedad de los almidones debido al efecto plastificante del agua (Martínez et al., 1999). De acuerdo con el trabajo realizado por Craig et al. (1987), empleando el proceso húmedo, la temperatura de transición vítrea (T_p) del almidón catiónico disminuyó hasta 55 °C, con respecto al almidón nativo de maíz con una T_p de 70 °C, conforme aumentó el grado de sustitución hasta 0.071. Autores como Kweon et al. (1997b) y Siau et al. (2004), reportaron en sus trabajos de investigación otras propiedades de la endoterma como la entalpía (ΔH) y las temperaturas de inicio (T_o), de pico (T_p) y de conclusión (T_c) de gelatinización, las cuales también presentaron una disminución de su valor conforme se incrementó el grado de sustitución con respecto al almidón nativo. Sin embargo, Gunaratne y Hoover (2002), encontraron que las temperaturas T_o , T_p y T_c , de los almidones catiónicos elaborados mediante un tratamiento hidrotérmico a 100 °C y 30% de humedad por un tiempo de 10 horas, aumentaron. Al comparar este tratamiento hidrotérmico con el proceso de extrusión, se observa que los almidones elaborados a una temperatura de 110 °C y una humedad del 30%, presentaron una tendencia similar figura 18c. Este fenómeno puede explicarse por la fragmentación del gránulo de almidón durante el proceso de extrusión, dañando en principio las zonas amorfas compuestas principalmente por la amilosa; de esta manera, el polímero que queda expuesto es la amilopectina, polímero cristalino altamente ordenado, que requiere mayor energía para su transición de fase.



a)



b)



c)

Figura 18. Superficie de respuesta para “transición vítrea (Tg)” de los almidones catiónicos elaborados a: a) 60 °C, b) 85 °C y c) 110 °C.

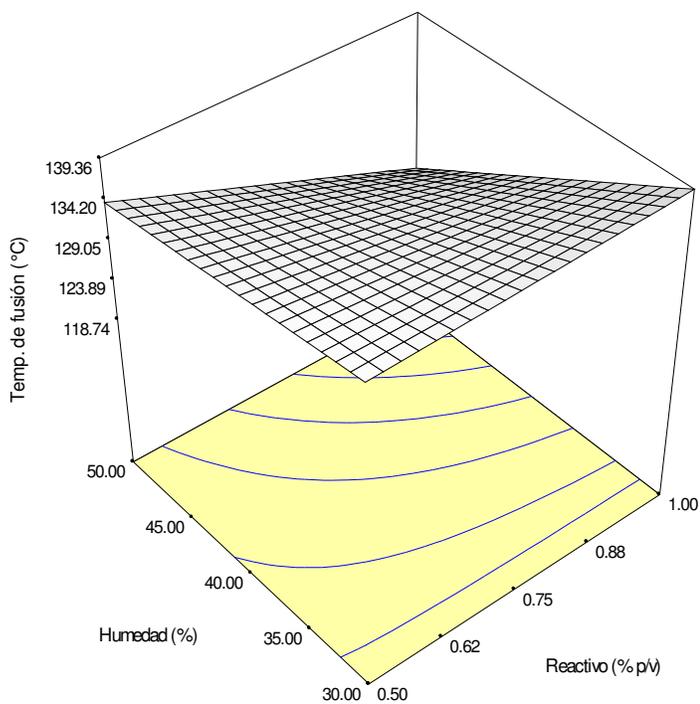
6.3.2. Temperatura de fusión (T_m)

La temperatura de fusión de los almidones catiónicos aumentó al aumentar la concentración de la sal cuaternaria de amonio, esta tendencia fue observada a 60, 85 y 110 °C (figura 19). Para temperaturas de extrusión superiores a los 80 °C, la temperatura máxima de fusión (T_m) fue dependiente también del contenido de humedad del almidón.

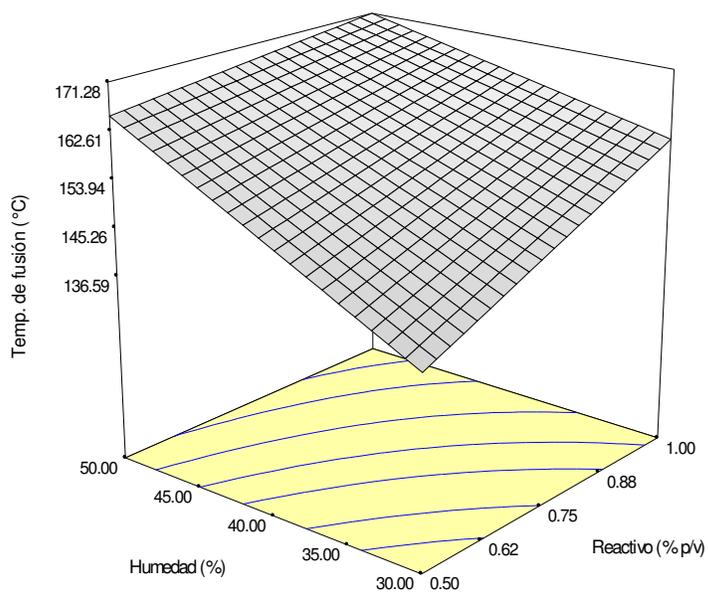
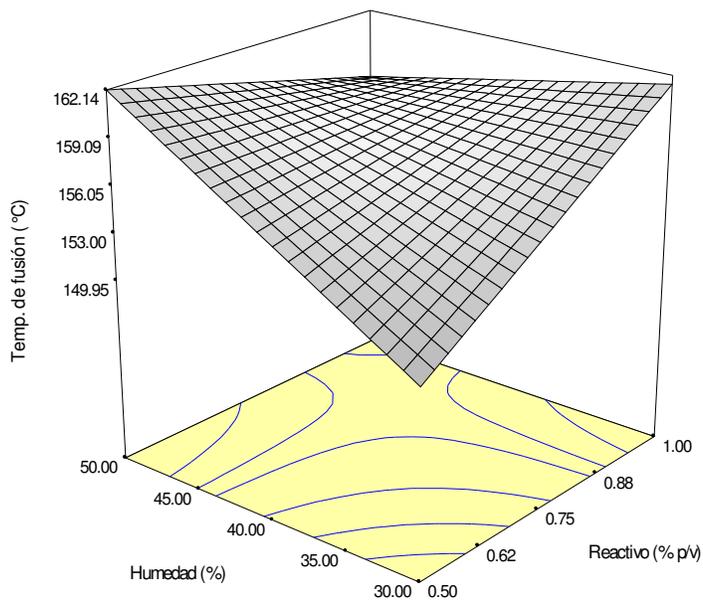
En la figura 19a, la temperatura de fusión máxima para los almidones procesados a 60 °C, fue de 139.3 °C (30% de humedad y 1% de reactivo). La superficie de respuesta evaluada a 85 °C (figura 19b), fue una temperatura de cambio en la tendencia del gráfico, ya que presenta valores opuestos cuando se tuvo la mínima de humedad (30%) y la máxima concentración de reactivo (1% p/v) y viceversa.

Para temperaturas de extrusión superiores a los 85 °C (figuras 19b y 19c), la temperatura de fusión se incrementó hasta los 160 °C, manteniéndose a esa temperatura con un ligero decremento, cuando se incrementó la temperatura de extrusión a 110 °C (figura 19c). Este comportamiento se podría atribuir a la reacción de cationización. Sin embargo el efecto de la extrusión fue mas notable cuando se varia el porcentaje de humedad de la muestra, mientras se fue incrementando la humedad del 30 hasta el 50%, conforme se incrementó la concentración de reactivo como se observa en la figura 19c.

Al igual que en el caso anterior, la temperatura de fusión del almidón después de la extrusión aumentó como consecuencia de la hidrólisis de las zonas amorfas por lo que se tuvo un gránulo cristalino requiriendo mayor energía térmica para lograr el cambio de fase (Flores, 2004).



a)



b).....c)

Figura 19. Superficies de respuesta para “temperatura de fusión (T_m)” de los almidones catiónicos elaborados a: a) 60 °C, b) 85 °C y c) 110 °C.

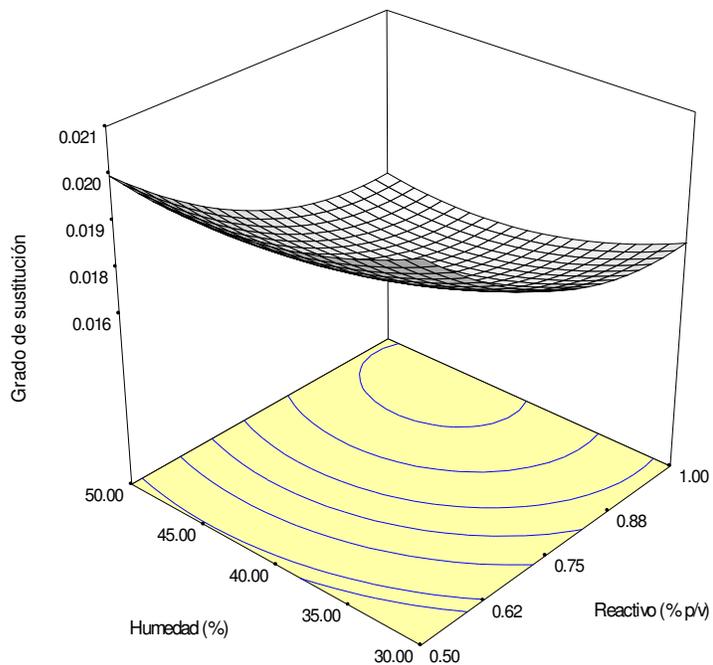
6.4. Grado de Sustitución (DS)

El grado de sustitución es un indicador, del promedio de grupos funcionales sustituidos en la estructura del almidón. Sin embargo, al analizar los datos obtenidos, para el diseño “DEX”, no se observaron cambios significativos en esta variable de respuesta, debido a que los niveles empleados de reactivo fueron bajos (0.5 - 1% p/v). Este porcentaje es equivalente a utilizar relaciones molares EPTAC/almidón de 0.015 a 0.025. Relaciones molares bajas comparadas a las utilizadas en otros procesos de modificación por extrusión.

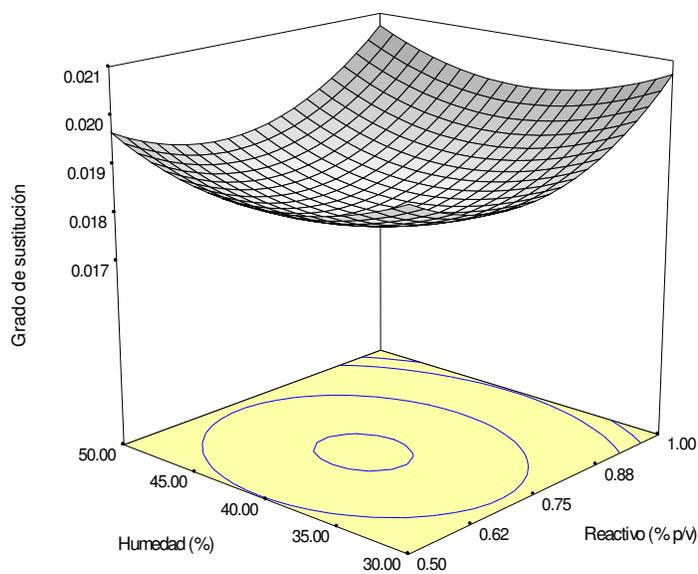
Carr y Bagby (1981), obtuvieron un DS en el intervalo entre 0.01 y 0.07, empleando un proceso húmedo. Los parámetros que variaron en la reacción fueron la concentración de hidróxido de sodio, temperatura, la concentración de almidón y el tiempo de la reacción. Della Valle et al. (1991), obtuvieron un grado de sustitución de 0.029 cuando la reacción se realizó a partir de almidón nativo y de 0.041, cuando se utilizó almidón pre-extruido.

En la figura 20, se observa, que para obtener grados de sustitución altos, es necesario establecer las siguientes condiciones:

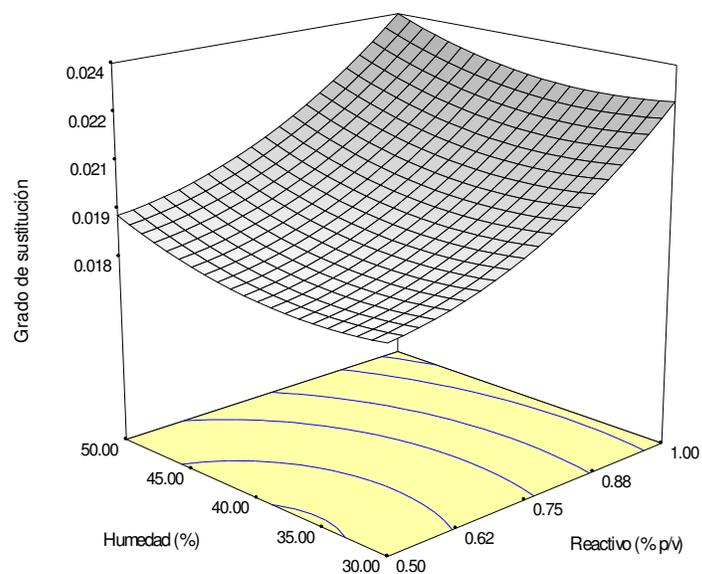
- Procesar los almidones a baja temperatura (60 °C), humedad (30%) y concentración de reactivo (0.5% p/v), preparando almidones catiónicos de alta viscosidad, con un menor daño al granulo del almidón (figura 20a), o
- Trabajar con altas temperaturas (figuras 20b y 20c); superior a los 85 °C, con una humedad del 40% o más, incrementando la cantidad de reactivo empleado (1% p/v), aunque estos valores dan como resultado un mayor daño a la estructura del almidón con una baja viscosidad.



a)



b)

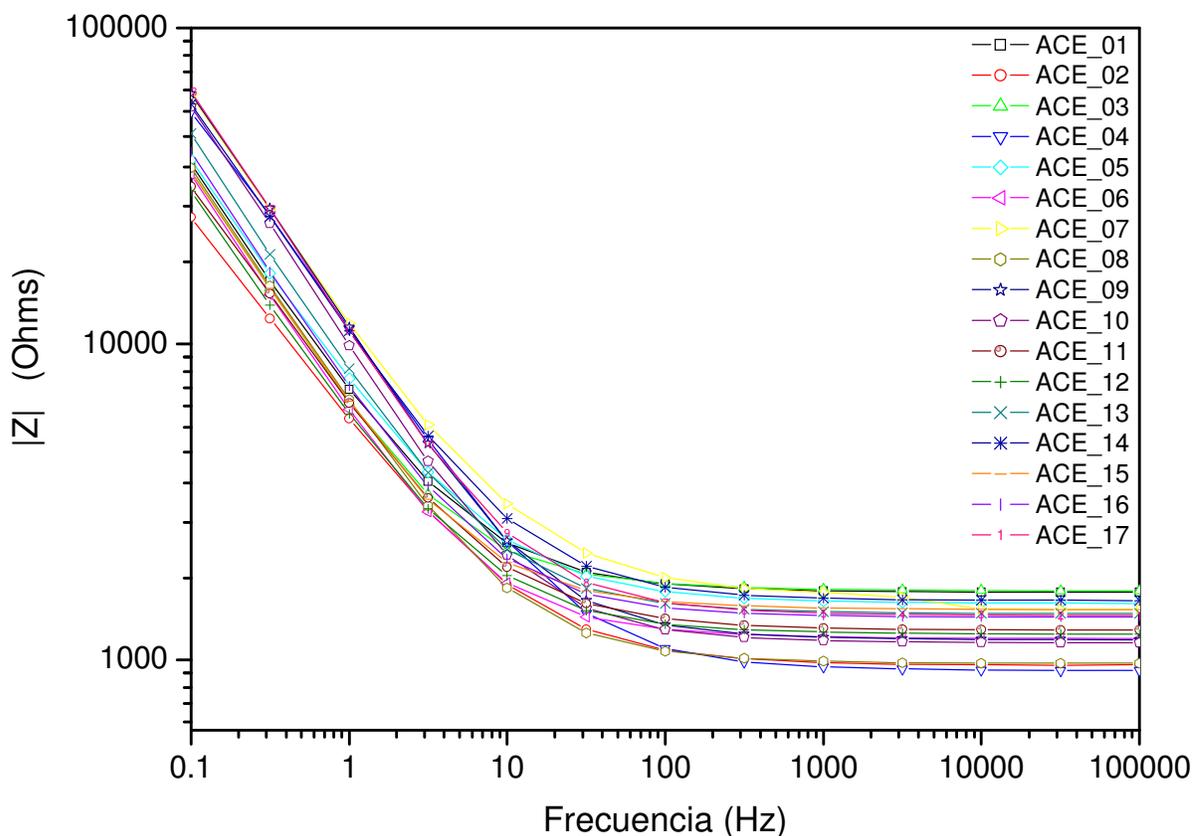


c)

Figura 20. Superficies de respuesta para “grado de sustitución” de los almidones catiónicos elaborados a: a) 60 °C, b) 85 °C y c) 110 °C.

6.5. Impedancia

En la figura 21, se grafica la magnitud o valor absoluto de la impedancia total ($|Z|$), en función de la frecuencia, en un intervalo de 1 a 10^5 Hz. Los resultados que se presentan fueron obtenidos a temperatura ambiente bajo la geometría y arreglo espacial de los electrodos ya mencionada. Se observa que el valor absoluto de la impedancia decrece con el incremento de la frecuencia. A una frecuencia de 0.1 Hz se tiene una impedancia en el intervalo de 3×10^4 a $7 \times 10^4 \Omega$, aproximadamente. Tras alcanzar una frecuencia cercana a los 100 Hz, la impedancia llega a un valor entre los 1000 a 2000 Ω , para después permanecer casi constante hasta una frecuencia de 10^5 Hz. Es en el intervalo de altas frecuencias ($>10^3$ Hz, aproximadamente), en donde la contribución principal a la impedancia total es la resistencia de la solución. A bajas frecuencias es probable que se tenga una impedancia debido principalmente a las interfases de los electrodos.



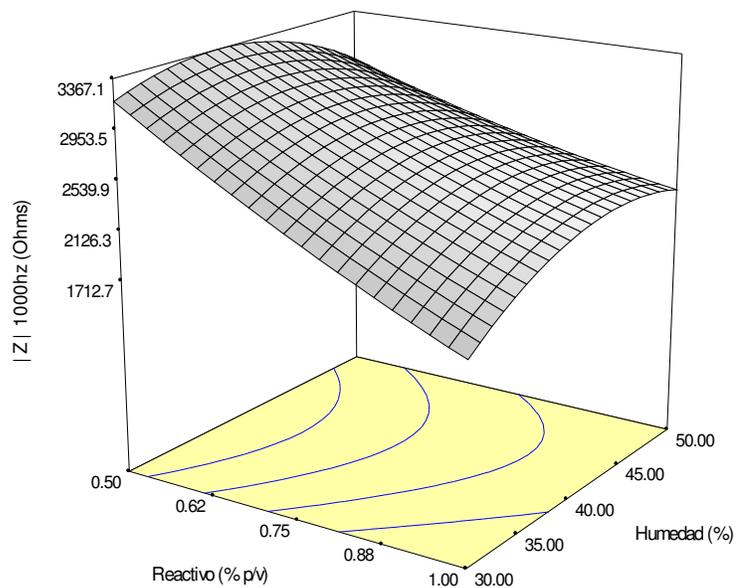
ACE significa almidón catiónico extrudido y la numeración indica el número de ensayo.

Figura 21. Espectros de impedancia de los almidones catiónicos extrudidos analizados.

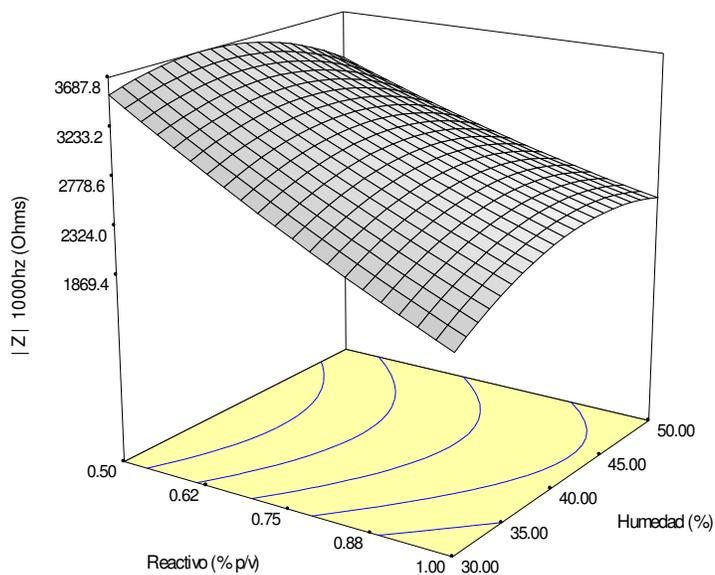
Con el propósito de realizar un análisis debido al efecto de la cationización en los almidones, se seleccionaron tres frecuencias: 1000, 100 y 10 Hz. Sin embargo, para las frecuencias seleccionadas, no se observó un cambio significativo en el valor de impedancia (en relación con la tendencia de la superficie de respuesta resultante). La frecuencia de 1000 Hz, presentó una mayor diferencia entre los datos experimentales (Tabla 13 y figura 21, de la sección anterior). Por esta razón, en la figura 22 se presentan las superficies de respuesta de la impedancia total medida a una frecuencia de 1000 Hz.

En la figura 22a, se presenta la superficie de respuesta para la impedancia de los almidones catiónicos elaborados a una temperatura de extrusión de 60 °C. Como se puede observar, la impedancia disminuyó de 33367 a 1712 Ω , conforme se fue incrementando la concentración de reactivo de 0.5 a 1.0% p/v. Las superficies de respuesta de los almidones catiónicos elaborados a temperaturas de extrusión mayores (85 y 110 °C) tuvieron una tendencia similar. Bajos valores de impedancia fueron obtenidos para una concentración del 1% de EPTAC y bajas humedades (30%), indicando una mayor conductividad del material. La mayor conductividad observada con el incremento del reactivo puede ser debido a un mayor número de iones con carga positiva dentro de la estructura del almidón. Este comportamiento se presentó para todos las frecuencias analizadas.

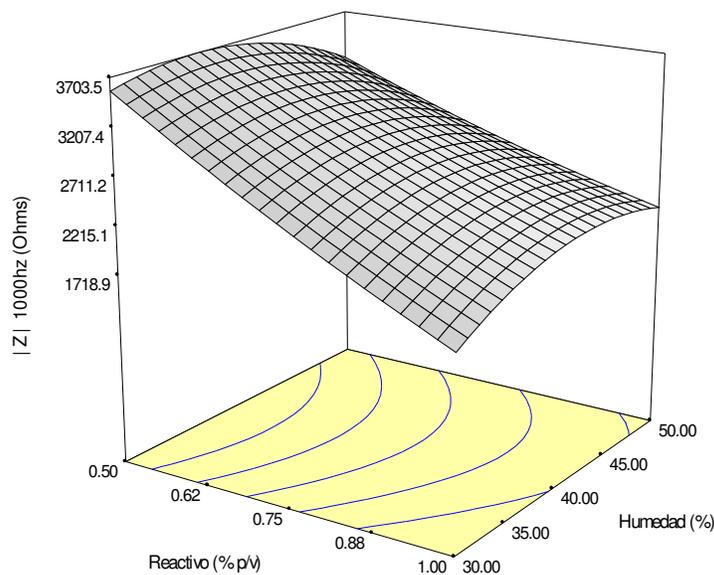
Los almidones catiónicos elaborados por extrusión, tuvieron el comportamiento esperado para este análisis, aunque el intervalo de exploración del reactivo fue reducido, se obtuvo una diferencia notable y significativa entre ellos.



a)



b)



c)

Figura 22. Superficies de respuesta para la impedancia a 1000 Hz de los almidones catiónicos elaborados a: a) 60 °C, b) 85 °C y c) 110 °C.

En la figura 23, se comparan los espectros de impedancia para un almidón catiónico extrudido (ensayo 8), un almidón nativo y un almidón comercial. Este gráfico permite diferenciar almidones catiónicos con diferentes grados de sustitución. La figura 23a muestra la magnitud de la impedancia y la figura 23b la fase en función de la frecuencia. Por otro lado, la figura 23c muestra la parte real (Z') y la imaginaria (Z'') de la impedancia compleja. Se observa que los tres tipos de almidón presentan una impedancia alta para frecuencias bajas, mientras que para frecuencias altas ($>10^2 - 10^3$ Hz), la impedancia es prácticamente independiente de la frecuencia. Como se mencionó, las regiones horizontales, corresponden principalmente a la resistencia de la solución. Se observa que la magnitud de la impedancia ($|Z|$) disminuye cuando el grado de sustitución aumenta desde un valor inicial de 0.001 que corresponde a un almidón nativo hasta 0.024 y 0.069, que corresponden a los almidones catiónicos extrudidos y comerciales, respectivamente. A una frecuencia de 1000 Hz la impedancia total del almidón nativo alcanza un valor cercano a los 10000 Ω . Para el extrudido se tiene un valor cercano a los 1000 Ω , mientras que para el almidón comercial se tiene un valor cercano a los 100 Ω , a la misma frecuencia. Por otro lado, las fases presentan también un cambio gradual.

En conclusión, con la técnica de espectroscopia de impedancia, es posible diferenciar almidones con diferentes grados de sustitución. En esta investigación, se muestra que los almidones catiónicos extrudidos elaborados con 1.0 % de reactivo y con 30% de humedad, presentaron bajas impedancias, es decir, los grados de sustitución aumentaron para estos almidones. Debido a que se utilizaron bajas concentraciones de reactivo (EPTAC), los almidones catiónicos elaborados por extrusión tuvieron una impedancia mayor que el almidón catiónico comercial.

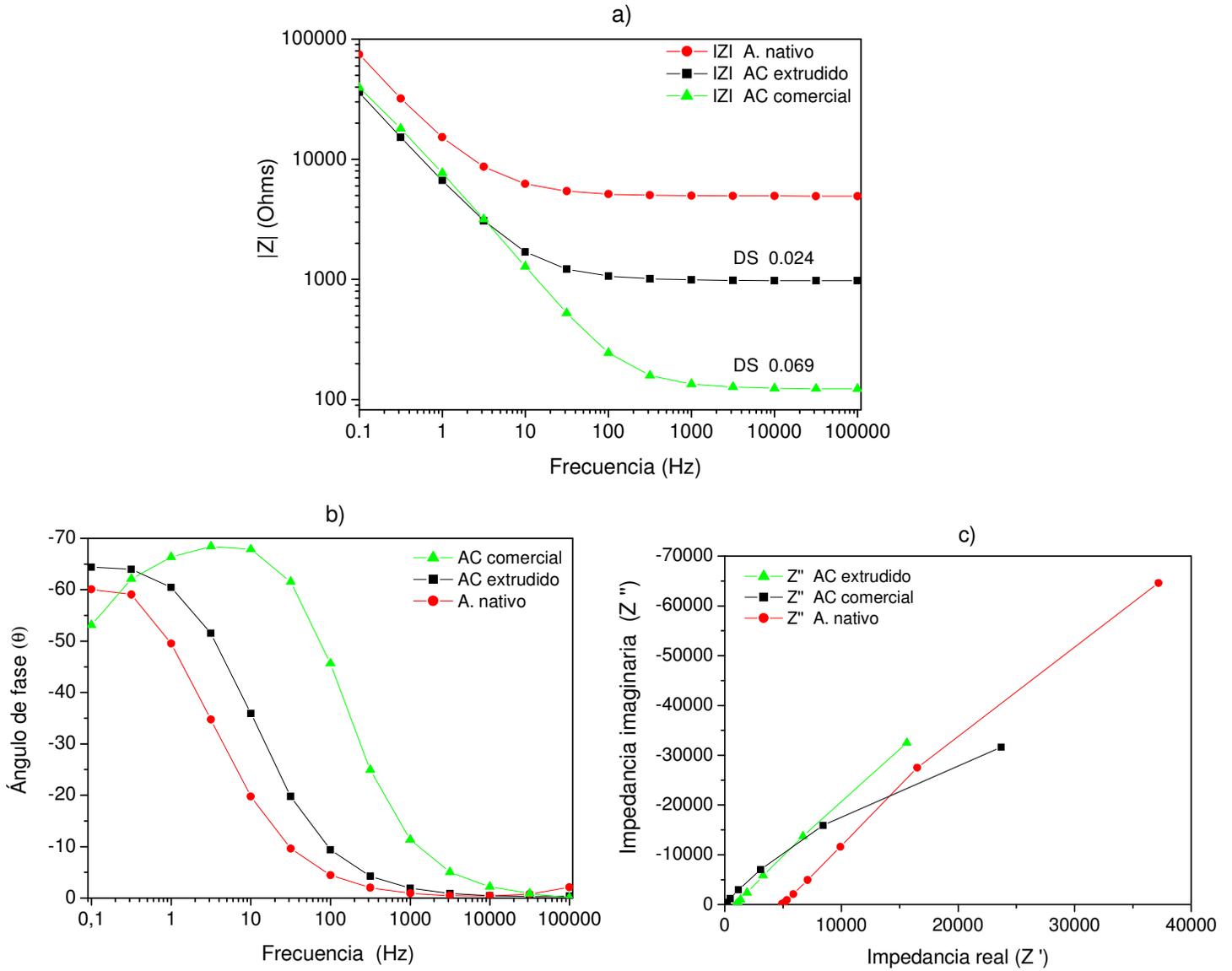


Figura 23. Espectros de impedancia de los almidones catiónicos (ensayo 08 y el comercial) con respecto al almidón nativo.

Con base en los resultados obtenidos del diseño de experimentos “DEX”, utilizado en la primera parte de la investigación (apartado 6), se observó que el efecto del proceso de extrusión modificó las propiedades fisicoquímicas del almidón, estos cambios fueron altamente dependientes de la temperatura y de la humedad de la muestra. Al aumentar la temperatura de extrusión y disminuir la humedad, propiedades como la viscosidad y textura del gel disminuyen, debido al daño superficial del gránulo, sin embargo el grado de sustitución aumentó cuando se incrementó la temperatura de extrusión, la humedad del almidón y la concentración del reactivo. Por estas razones, para estandarizar el proceso y obtener almidones con grados de sustitución similares a los que presentan los almidones catiónicos comerciales, se decidió para la segunda etapa de la investigación, modificar los almidones a una temperatura de extrusión y humedad constantes, de 85 °C y 35 %, respectivamente. Las condiciones anteriores fueron seleccionadas de acuerdo a los resultados obtenidos previamente para DS, que se vio favorecido al aumentar la temperatura. No se seleccionaron temperaturas superiores a los 85 °C, para evitar un daño excesivo a la estructura del gránulo de almidón. Para ello, se propuso un segundo diseño central compuesto “DRE”, para detectar el efecto del reactivo en el almidón manteniendo las condiciones de extrusión constantes.

Las relaciones molares empleadas estuvieron en un intervalo de 0.03 - 0.23 del cloruro de 3-cloro, 2-hidroxipropiltrimetilamonio (CHPTAC) con respecto al almidón en medio alcalino.

Los resultados de la segunda etapa de la investigación se presentan a continuación.

7. Caracterización de la segunda etapa de la investigación

Los almidones catiónicos elaborados a partir del diseño DRE, a una temperatura de extrusión de 85 °C, con una humedad del 35%, presentaron una humedad promedio del 8.71%. Los resultados de los análisis de viscosidad: pico de viscosidad (PV), propiedades térmicas: temperatura de transición vítrea (Tg) y temperatura de fusión (Tm); químicas: grado de sustitución (DS) y eficiencia de la reacción (RE); índice de absorción de agua (IAA) e índice de solubilidad en agua (ISA), se presentan en la tabla 17.

Tabla 17. Datos experimentales de PV, IAA, ISA, Tg, Tm, DS y RE.

Muestra	X ₁ : NaOH*	X ₂ : CHPTAC*	PV (cP)	IAA (φ)	ISA (φ φ)	Tg (°C)	Tm (°C)	DS	RE (%)
1	0.04	0.03	229	3.5	22.0	69.5	139.9	0.024	71.54
2	0.26	0.03	1586**	5.9	17.0	62.3	145.0	0.024	71.18
3	0.04	0.19	927	2.9	19.5	74.0	144.2	0.045	23.08
4	0.26	0.19	1962	14.9	0.9	56.1	159.3	0.122	62.63
5	0	0.114	203	3.8	18.1	75.5	127.0	0.038	33.16
6	0.3	0.114	2500**	3.6	20.2	50.4	156.6	0.059	52.08
7	0.15	0	1462**	6.3	11.7	54.3	140.1	0.001	--
8	0.15	0.228	238	3.2	20.7	72.4	136.3	0.076	33.36
9	0.15	0.114	706	6.8	20.4	78.1	153.9	0.062	54.07
10	0.15	0.114	1360	6.4	16.7	68.3	159.0	0.096	84.46
11	0.15	0.114	1390	5.6	15.2	68.3	153.6	0.061	53.41
12	0.15	0.114	1661	5.9	14.2	70.9	117.1	0.073	63.89
13	0.15	0.114	1044	6.5	16.2	60.0	142.8	0.073	63.89
Almidón nativo de maíz			1754	0.80	0.12	66.9	133.7	0.001	--
A. catiónico comercial			2743	0.89	4.15	58.9	116.5	0.069	--

* relación molar: NaOH mol mol⁻¹ almidón y CHTAC mol mol⁻¹ almidón.

** últimos valores registrados por el equipo RVA, después de ser interrumpido.

φ gramos de gel/gramos muestra seca.

φ φ gramos / 100 gramos

Mediante el análisis de varianza (ANOVA) de los datos experimentales, se obtuvieron los coeficientes de regresión para cada una de la variable respuesta (tabla 18), destacando el coeficiente de determinación (R^2), que indica el grado de correlación de la variable de respuesta con los datos experimentales.

De acuerdo con el ANOVA, los modelos matemáticos de las variables de respuesta tuvieron una probabilidad menor a 0.05, indicando que estas variables tuvieron un efecto significativo en el modelo matemático (ecuación 31).

Modelo matemático.

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} (X_1)^2 + \beta_{22} (X_2)^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{111} (X_1)^3 + \beta_{222} (X_2)^3 + \varepsilon \quad (31)$$

Tabla 18. Coeficientes de regresión (β) para cada variable de respuesta: PV, IAA, ISA Tg, Tm, DS y RE.

Efecto ^a	Viscosidad			DSC		Químicos	
	PV (cP)	IAA	ISA	Tg (°C)	Tm (°C)	DS	RE (%)
<i>Intercepto</i>	347.1	11.2	3.6	61.2	128.9	0.012	75.71
X_1	14712.3	-154.1 [⊕]	286.6 [⊕]	-4.9 [⊕]	301.3	-0.365	188.85
X_2	-32708.0 [⊕]	-210.1 [⊕]	519.6 [⊕]	499.2	-251.6	0.526 [⊕]	-353.91 [⊕]
<i>cuadrático</i>							
$(X_1)^2$	-73772.3	1327.3	-2451.2	-222	-2029	3.510	-813.81
$(X_2)^2$	431342.2	2069.5	-5265	-4807.2	3638.7	-2.257	-106.87
$X_1 X_2$	-9415.2	280.0 [⊕]	-395.5	n.s.	n.s.	2.254	1166.70
<i>cúbico</i>							
$(X_1)^3$	179437.2	-3072.9 [⊕]	5567.7 [⊕]	n.s.	4511.8	-9.706	n.s.
$(X_2)^3$	-1338760.6 [⊕]	-6103.6 [⊕]	15001.9 [⊕]	13007.8	-11440.3	n.s.	n.s.
<i>Prob > F</i>	0.0236	0.0449	0.0325	0.0666	0.776 (n.s.)	0.0051	0.0476
R^2	0.908	0.878	0.894	0.789	0.343	0.917	0.789
<i>Adj-R^2</i>	0.779	0.708	0.746	0.578	-0.315	0.833	0.613
<i>Pred-R^2</i>	0.737	-6.293	-1.937	0.238	-1.899	0.461	0.345
<i>C.V.</i>	28.21	28.83	16.88	8.59	10.05	22.74	20.23

β representa a los coeficientes de regresión para cada factor (X_n) expresado en el modelo matemático.

^a X_1 = NaOH mol mol⁻¹ almidón; X_2 = CHTAC mol mol⁻¹ almidón.

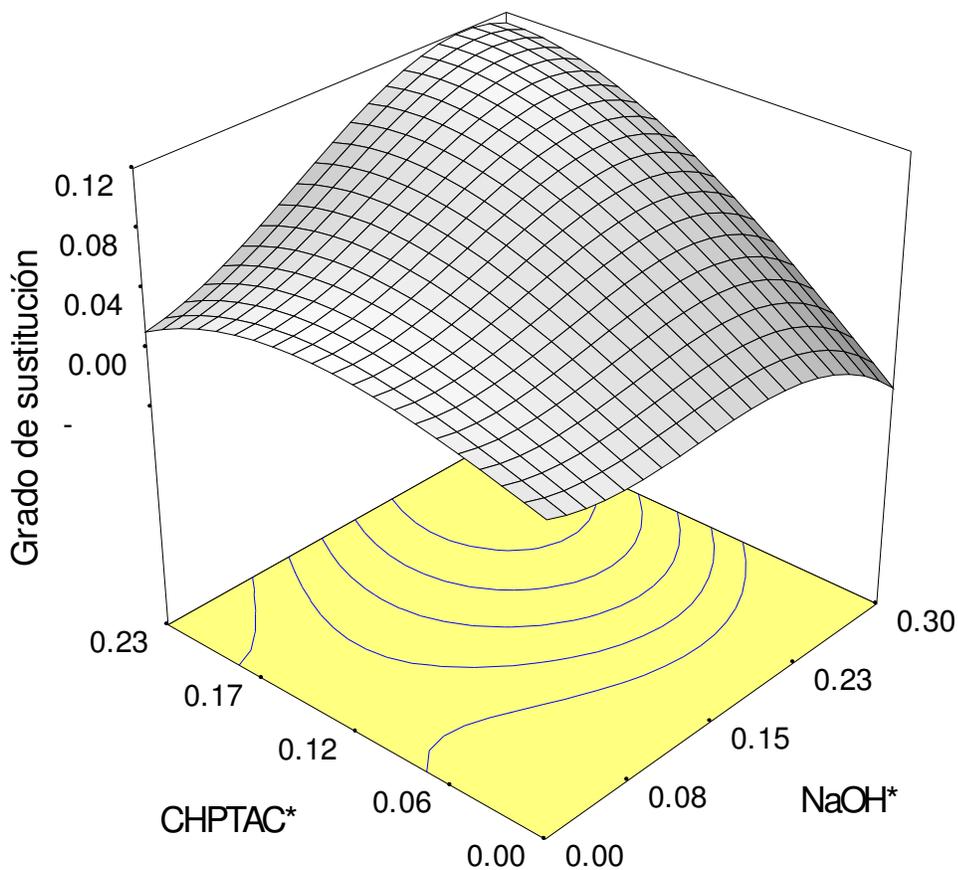
[⊕] Nivel de significancia $p < 0.05$.

7.1. Propiedades químicas

7.1.1. Grado de Sustitución (DS)

Como se muestra en la figura 24, los valores del grado de sustitución (DS) de los almidones catiónicos elaborados por extrusión, aumentaron cuando la concentración de la sal cuaternaria de amonio (CHPTAC) y la relación molar de hidróxido de sodio/almidón aumentó. El máximo DS (0.12) experimental fue obtenido para una relación de 0.19 de CHPTAC y 0.26 de NaOH. La interacción de estos dos factores influyó significativamente en el valor de DS. Sin embargo, la influencia de la concentración de hidróxido de sodio fue mayor que la influencia de la concentración del reactivo CHPTAC, esta tendencia coincide con lo reportado por Siau et al., (1994) para la modificación de almidones de sago mediante un proceso húmedo. Esto se debe a que los almidones tratados en condiciones alcalinas elevadas presentan un mayor grado de hinchamiento, con lo cual se incrementa el área de contacto de los hidroxilos del almidón con el reactivo. Aumentando además la porosidad del gránulo de almidón, lo que facilita la introducción de la sal cuaternaria en el gránulo de almidón (Siau et al., 2004, Solarek 1986, Mentzer 1984).

Para bajas relaciones molares de NaOH/almidón, el DS fue bajo, debido a que la sal cuaternaria de amonio no se encontraba en la forma activa de epóxido, disminuyendo, en consecuencia, la modificación química de los almidones con un $DS \leq 0.04$.



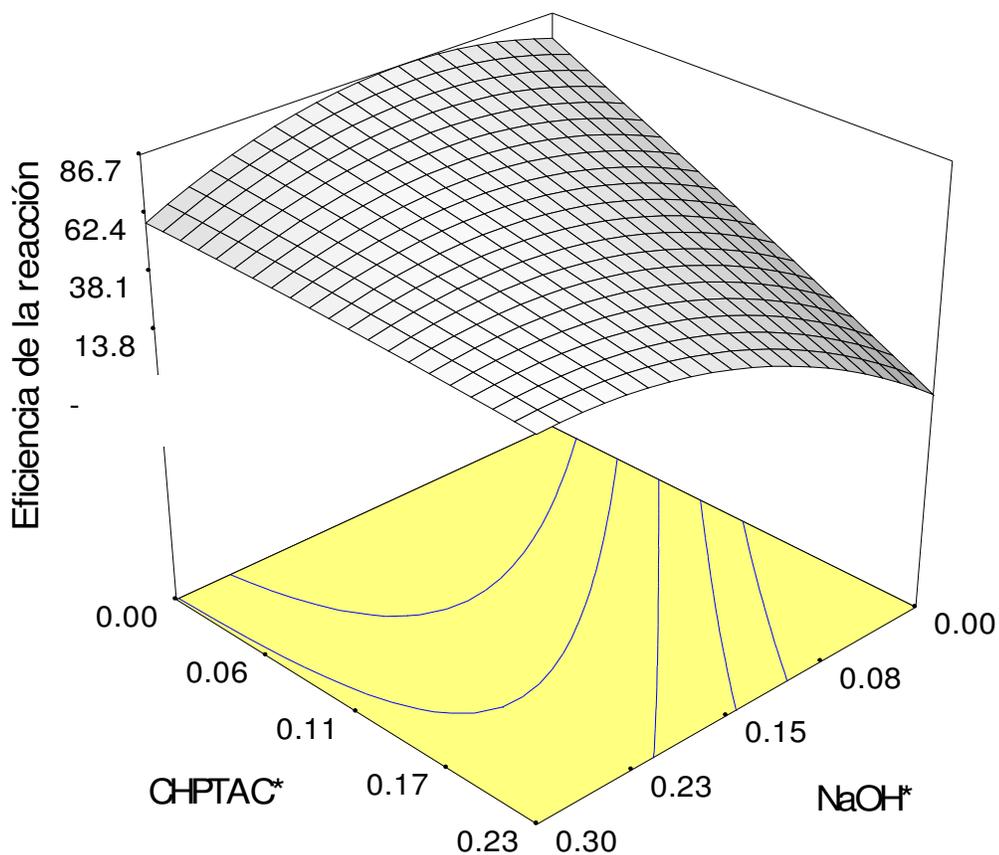
*Relación molar: NaOH mol mol⁻¹ almidón y CHTAC mol mol⁻¹ almidón.

Figura 24. Superficie de respuesta de “grado de sustitución” de los almidones catiónicos elaborados a 85 °C y 35% de humedad.

7.1.2. Eficiencia de la reacción (RE)

La variable que más influyó en la eficiencia de la reacción fue la concentración de reactivo; en la figura 25, se puede observar, que al emplear bajas relaciones molares de CHPTAC/almidón y de NaOH/almidón, se obtuvieron altos valores de eficiencia de la reacción (RE), sin embargo, al mantener constante la concentración en relación molar de NaOH/almidón en un valor mayor a 0.1, la eficiencia de la reacción disminuye, conforme se fue incrementando la concentración de reactivo catiónico, esto involucra también un incremento del grado de sustitución; deduciendo que al incrementar el grado de sustitución para almidones catiónicos elaborados por extrusión, la eficiencia de la reacción disminuyó, al ser elaborados a 85 °C y 35% de humedad. Otros autores (Siau

et al., 2004, Kweon et al., 1997a, Carry y Bagby, 1981) han reportado también este fenómeno, debido a que esta respuesta depende directamente del grado de sustitución y de la concentración de reactivo catiónico utilizado, por lo que el efecto del hidróxido de sodio no fue tan evidente para la RE (figura 25).



*Relación molar: NaOH mol mol⁻¹ almidón y CHTAC mol mol⁻¹ almidón.

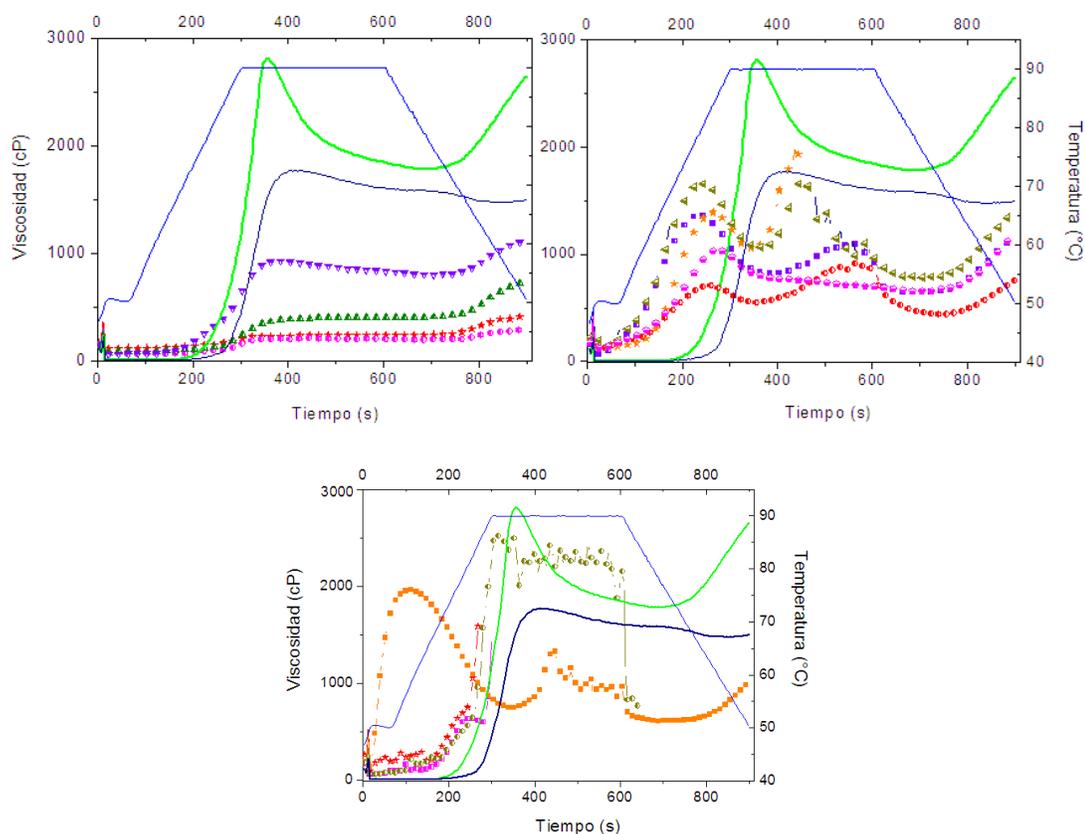
Figura 25. Superficies de respuesta de la “eficiencia de la reacción” de los almidones catiónicos elaborados a 85 °C y 35% de humedad.

7.2. Propiedades físicas

En la tabla 17 se presentaron los datos experimentales correspondientes al pico de viscosidad (PV) de las muestras elaboradas por extrusión, así como ISA, IAA y la temperatura de transición vítrea (Tg).

7.2.1. Viscosidad

Al igual que los almidones elaborados previamente, los almidones catiónicos obtenidos mediante el empleo del segundo diseño “DRE”, presentaron picos de viscosidad menores a los desarrollados por el almidón catiónico comercial (figura 26).



Experimento	NaOH*	CHPTAC*	Experimento	NaOH*	CHPTAC*	Experimento	NaOH*	CHPTAC*			
▼	3	0.04	0.19	●	9	0.15	0.11	●	6	0.3	0.11
▲	8	0.15	0.23	■	10	0.15	0.11	■	4	0.26	0.19
★	1	0.04	0.03	★	11	0.15	0.11	★	2	0.26	0.03
○	5	0	0.11	▲	12	0.15	0.11	□	7	0.15	0
— (Green)	Comercial		◆	13	0.15	0.11					
— (Blue)	Nativo		Temperatura								

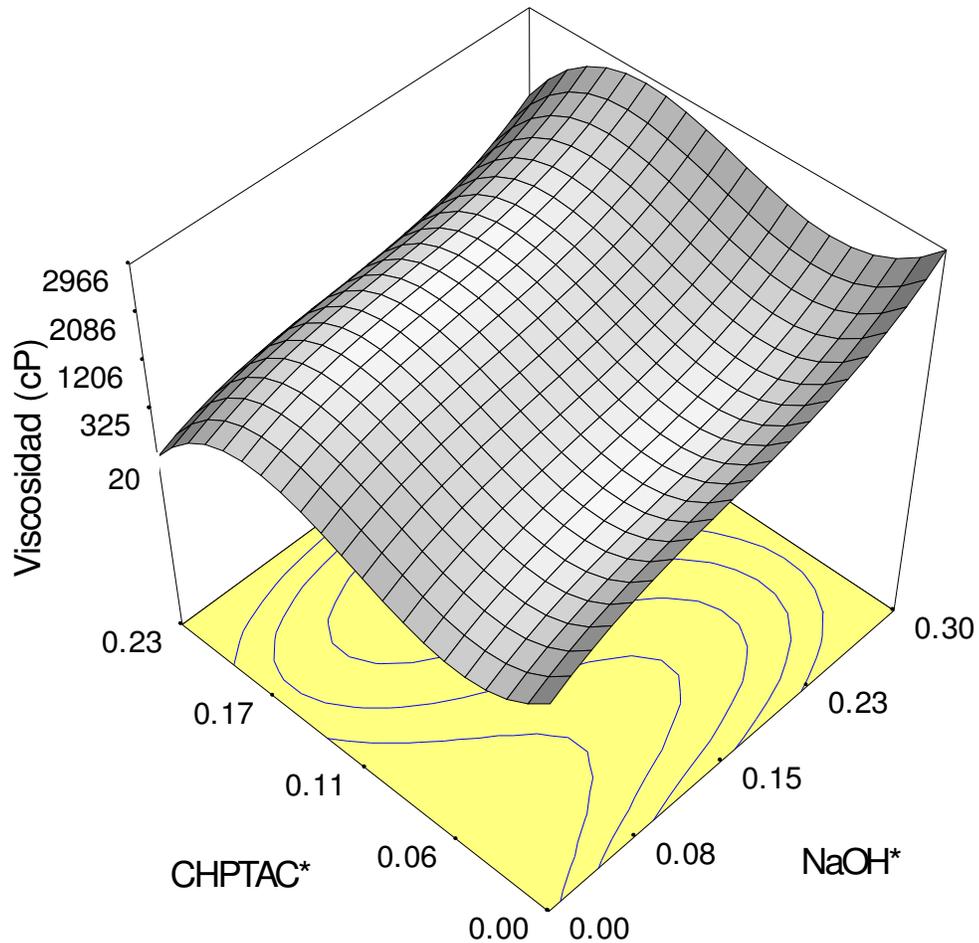
Figura 26. Amilogramas de los almidones catiónicos elaborados a 85 °C y 35% de humedad.

Las viscosidades de las muestras, fueron afectadas por las altas concentraciones de NaOH, provocando desestabilidad en la estructura del almidón. En algunos casos, las relaciones molares de hidróxido de sodio fueron mayores a las concentraciones de reactivo catiónico (CHPTAC) por una diferencia mayor a 0.15, provocando el oscurecimiento del almidón, llegando hasta una tonalidad de color café; resultando almidones con alta viscosidad y con un alto grado de hidrólisis (presencia de espuma), impidiendo en algunos casos la determinación de su viscosidad final (experimento 02, 06 y 07). Para prevenir este inconveniente es preferible que la relación de NaOH/almidón sea menor o igual que la relación empleada de reactivo/almidón.

La superficie de respuesta de la variable viscosidad se presenta en la figura 27, como se puede observar, la variable que influyó significativamente en el pico de viscosidad de los almidones catiónicos fue la relación molar de CHPTAC/almidón. La viscosidad de las muestras aumentó, conforme se incrementó la concentración del reactivo catiónico, esta tendencia fue evidente en un intervalo de 0.11 a 0.19, para casi todas las concentraciones de hidróxido de sodio, presentando viscosidades desde los 200 cP y hasta aproximadamente los 2900 cP, viscosidades mayores a las del almidón comercial empleado como referencia (2747 cP). Lo anterior es consistente con los resultados obtenidos por diferentes autores (Kuo y Lai, 2007; Siau et al., 2004; Liu et al., 1999; Kweon et al., 1997b), reportando que después de la reacción de eterificación, al aumentar el grado de sustitución, los almidones catiónicos presentaron altos picos de viscosidad. Esto es debido probablemente, a la introducción de grupos catiónicos, provoca un debilitamiento de la estructura granular del almidón permitiendo una mayor y más rápida absorción de agua, incrementando su volumen y en consecuencia, el pico de viscosidad desarrollado por los almidones catiónicos (Kuo y Lai 2007; Siau et al., 2004). Se ha reportado además, que la cationización de los almidones promueve la dispersión de la amilosa y la amilopectina del gránulo (Yook et al., 1994).

Cuando la cantidad de reactivo fue mayor a una relación de 0.22, los almidones presentaron bajas viscosidades, debido probablemente a la saturación de los grupos hidroxilo disponibles del almidón, para estas condiciones de procesamiento (85 °C y

35% de humedad), correlacionando con los resultados obtenidos de DS (figura 27). Sin embargo, al observar el comportamiento de la viscosidad utilizando bajas concentraciones de reactivo catiónico, se observa que el efecto de la concentración de hidróxido de sodio fue significativo, modificando la estructura del almidón e incrementando la viscosidad hasta 2966 cP conforme se incrementó la relación molar de NaOH/almidón a 0.3.



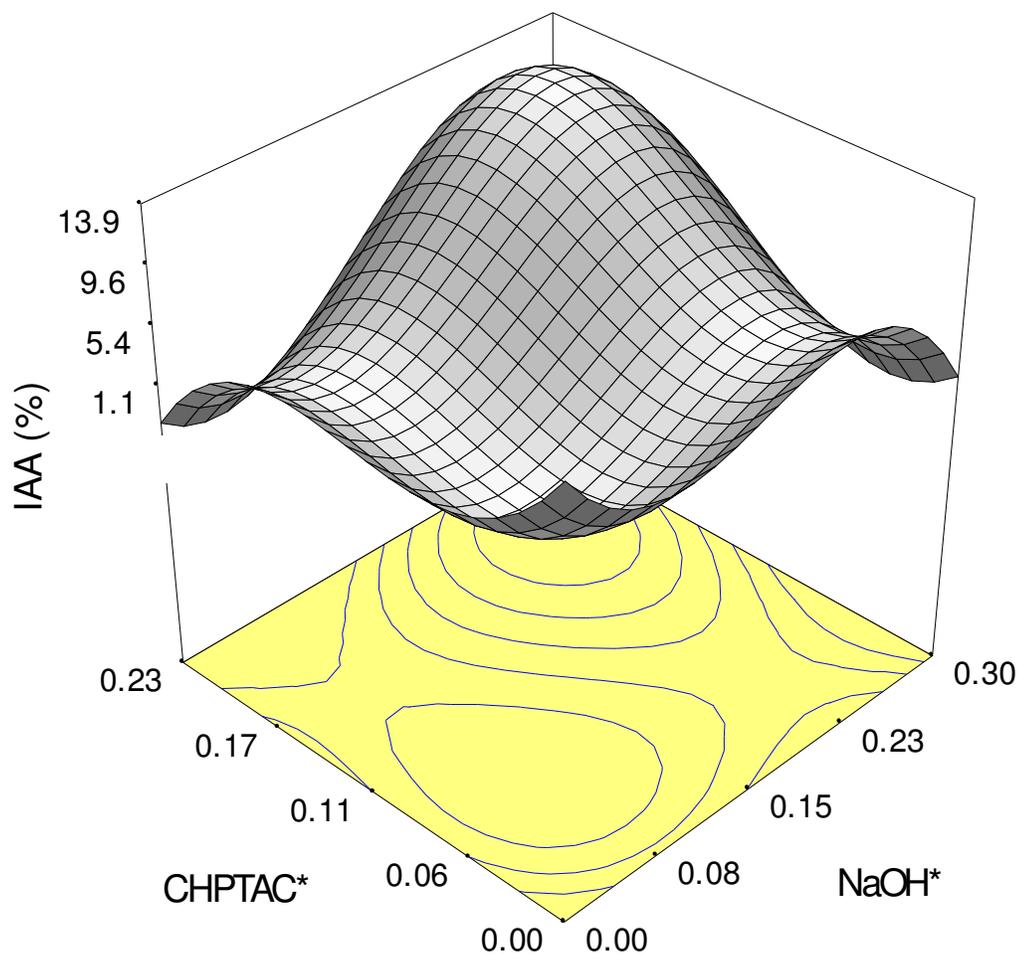
*Relación molar: NaOH mol mol⁻¹ almidón y CHTAC mol mol⁻¹ almidón.

Figura 27. Superficie de respuesta para la “viscosidad” de los almidones catiónicos elaborados a 85 °C y 35% de humedad.

Como se puede observar, el proceso de extrusión reduce el pico de viscosidad de los almidones catiónicos, incluso para temperaturas de extrusión bajas (60 °C), diseño de experimentos “DEX”, esto concuerda con lo reportado por Della Valle et al. (1991). Sin embargo, bajas viscosidades podrían representar una ventaja cuando se utilicen almidones catiónicos en la industria del papel, ya que dentro del proceso tradicional se incluyen una etapa conocida como “jet-cooking”, donde el almidón es gelatinizado antes de adicionarlo al papel, con almidones catiónicos de baja viscosidad, esta etapa podría ser eliminada.

7.2.2. Índice de Absorción de Agua (IAA)

El índice de absorción de las muestras (IAA), varió de 1 a 13 g de gel/ g de muestra seca (figura 28). Los almidones catiónicos elaborados con altas relaciones molares de reactivo e hidróxido de sodio, presentaron altos valores de IAA, debido a que la reacción que ocurre entre el almidón y la sal cuaternaria de amonio, favorece la sustitución de grupos hidroxilo por grupos amino cargados positivamente, incrementando la capacidad del almidón para interactuar con moléculas de agua por medio de interacciones iónicas o puentes salinos. Kweon et al. (1997b), reportaron que el grado de hinchamiento, relacionado directamente con la capacidad del almidón para absorber agua, del almidón nativo de maíz aumentó de 14 a 73 después de la reacción de cationización. Este comportamiento fue similar al que presentó la viscosidad de los almidones. El valor de IAA máximo en la superficie de respuesta, se obtuvo para las siguientes relaciones molares: 0.19 para CHPTAC/almidón y 0.26 para NaOH/almidón, en este caso, más del 90% de agua adicionada al almidón, fue absorbida por el almidón. Asimismo, se observó que el valor de IAA disminuyó cuando se emplearon relaciones molares superiores a 0.21 de CHPTAC y 0.28 de NaOH. Este fenómeno concuerda también con lo dicho anteriormente sobre el punto de saturación de los grupos hidroxilos disponibles del almidón de maíz.



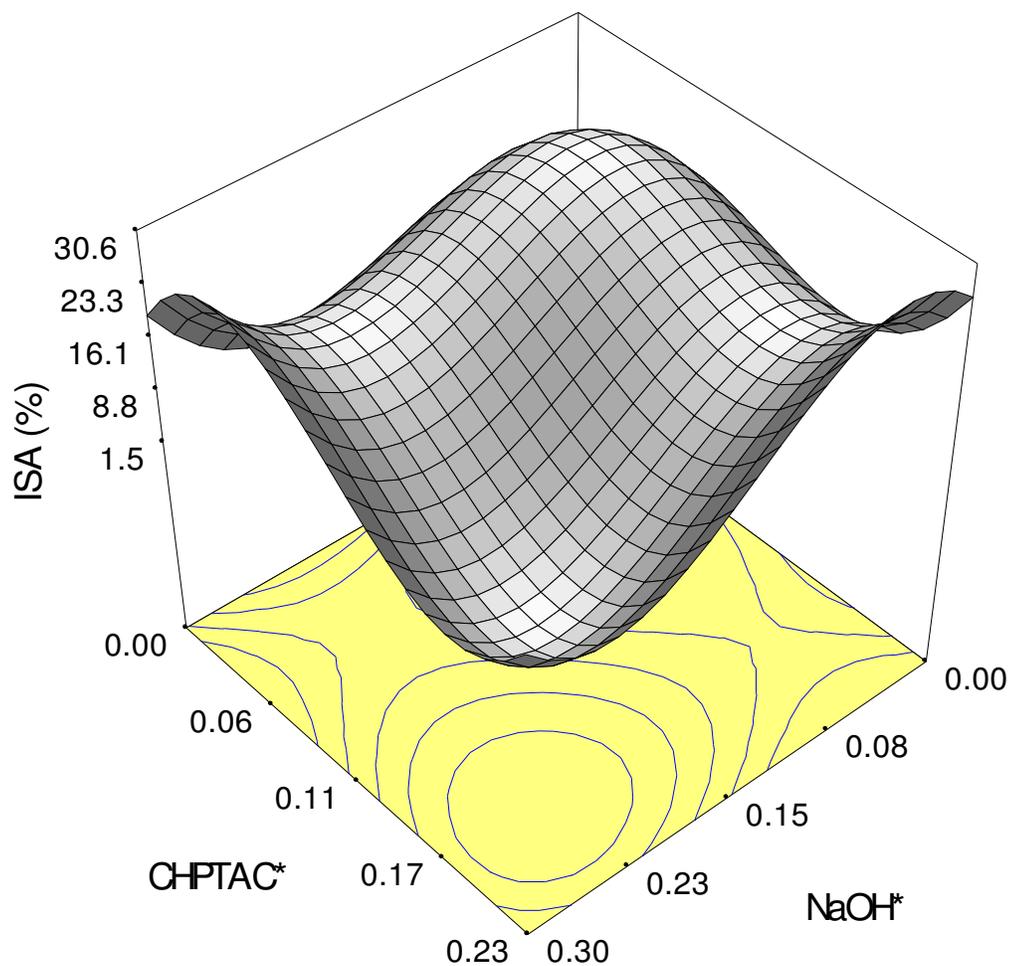
*Relación molar: NaOH mol mol⁻¹ almidón y CHTAC mol mol⁻¹ almidón.

Figura 28. Superficie de respuesta para el “índice de absorción de agua” de los almidones catiónicos elaborados a 85 °C y 35% de humedad.

7.2.3. Índice de Solubilidad en Agua (ISA)

La superficie de respuesta para el Índice de Solubilidad en Agua (ISA) se presenta en la figura 29. Los almidones catiónicos elaborados con bajas concentraciones de reactivo y de hidróxido de sodio, menores a 0.11 y 0.15, respectivamente; presentaron altos índices de solubilidad 30.6 g/100 g. Sin embargo, aquellos que fueron elaborados con altas concentraciones de reactivo e hidróxido (0.19 y 0.26, respectivamente), mostraron una menor solubilidad en agua 1.6g/100 g. Esta tendencia es inversa al comportamiento observado para el gráfico del IAA. De acuerdo con Radosta et al. (2004), la solubilidad a 25 °C de los almidones catiónicos elaborados por extrusión disminuyó de 94 a 53%

conforme aumentó el DS de 0.04 a 0.11. Lo anterior, puede atribuirse a que durante el proceso de extrusión, se promueve la dispersión de las moléculas de amilosa y amilopectina (Yook et al., 1994), presentando una mayor degradación (Radosta et al., 2004), debido a la interacción del hidróxido de sodio-CHPTAC con el almidón, disminuyendo en consecuencia el porcentaje de solubilidad en agua.

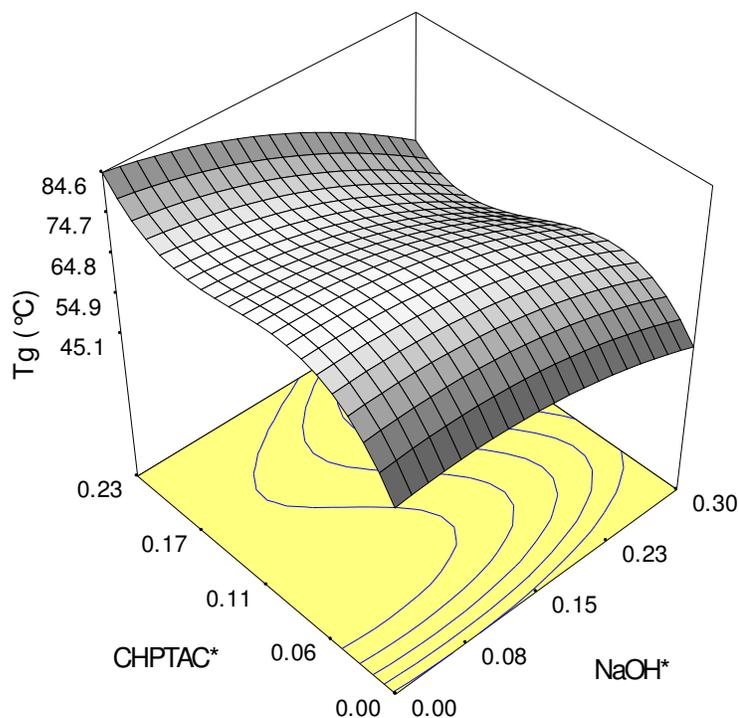


*Relación molar: NaOH mol mol⁻¹ almidón y CHTAC mol mol⁻¹ almidón.

Figura 29. Superficie de respuesta para el “índice de solubilidad en agua” de los almidones catiónicos elaborados a 85 °C y 35% de humedad.

7.2.4. Transición vítrea (Tg)

Como se muestra en la figura 30, cuando la concentración de reactivo catiónico e hidróxido aumentaron, la temperatura de transición vítrea (Tg) disminuyó, presentando temperaturas inferiores a la temperatura de gelatinización del almidón de maíz nativo (66.9 °C). Lo anterior coincide con lo reportado por otros autores después del proceso de cationización (Siau et al., 2004). Esto nuevamente puede ser atribuido, a la carga positiva que sustituye los grupos hidroxilos libres (Siau et al., 2004; Yook et al., 1994), modificando también, las propiedades térmicas de los almidones catiónicos elaborados por el proceso de extrusión. De acuerdo a lo reportado por Siau et al. (2004), la introducción de grupos catiónicos en el almidón, resulta en un debilitamiento en la estructura del gránulo debido a la repulsión entre grupos vecinos, inhibiendo la asociación intermolecular entre las cadenas de amilosa y amilopectina que conforman el gránulo de almidón. Esta pérdida estructural puede incrementar la afinidad de las moléculas de almidón por el agua. Como la retención de agua ocurre rápidamente, el proceso de gelatinización puede presentarse incluso a bajas temperaturas (Lui et al., 1999), como se muestra en la figura 30.



*Relación molar: NaOH mol mol⁻¹ almidón y CHTAC mol mol⁻¹ almidón.

Figura 30. Superficie de respuesta para la temperatura de la “transición vítrea” de los almidones catiónicos elaborados a 85 °C y 35% de humedad.

CONCLUSIONES

La modificación termoquímica de los almidones de maíz, empleando como reactor un extrusor de simple tornillo, favoreció la reacción de cationización, obteniendo almidones con grados de sustitución de 0.024 para el primer diseño de experimentos (DEX) y 0.122 para el segundo diseño (DRE), con una alta eficiencia de reacción (80%).

La viscosidad de los almidones catiónicos, así como la fuerza de ruptura y la adhesividad del gel disminuyeron conforme aumentó la temperatura de extrusión. Sin embargo, las temperaturas de transición de fase (T_g y T_m) y el grado de sustitución aumentaron al incrementar la temperatura de procesamiento, favoreciendo la reacción química de eterificación.

Para elaborar almidones catiónicos, con una alta viscosidad, la temperatura de extrusión debe mantenerse entre 60 y 85 °C, acondicionando la muestra con porcentajes de humedad menores o iguales al 40%. El valor máximo de viscosidad se obtuvo con una concentración de reactivo (EPTAC) alrededor del 0.75% (p/v).

La fuerza máxima necesaria para romper el gel formado por los almidones catiónicos extrudidos fue similar a la del almidón comercial (482.9 gf), cuando fueron elaborados a una temperatura de extrusión de 85 °C, 30% de humedad y concentraciones de reactivo entre 0.75 - 0.88%. La adhesividad del gel aumentó conforme la fuerza de ruptura disminuyó.

La técnica de espectroscopia de impedancia puede ser una herramienta de medición alternativa para diferenciar entre almidones catiónicos con diferentes grados de sustitución. Esta propiedad eléctrica disminuyó al aumentar el grado de sustitución.

En la segunda parte de la investigación, almidones catiónicos con viscosidades similares a las del almidón comercial fueron obtenidos para una relación molar de

CHAPTAC/almidón de 0.19 y una relación de NaOH/almidón de 0.26. Los almidones elaborados en estas condiciones presentaron también grados de sustitución mayores (0.122), al grado sustitución que presentó el almidón comercial (0.06).

Los almidones catiónicos elaborados tuvieron altos valores de IAA, para relaciones de reactivo/almidón de 0.19. Sin embargo, la solubilidad de los almidones disminuyó al aumentar la concentración del reactivo y del hidróxido de sodio.

La temperatura de transición vítrea (T_g) de los almidones elaborados por el segundo diseño (DRE) disminuyó con el procesamiento, requiriendo menor energía para su gelatinización.

El proceso de extrusión para la modificación termoquímica del almidón puede ser una opción rentable para la industria nacional de celulosa y papel, presentando ventajas sobre los procesos convencionales, tales como menores tiempos de proceso y bajos consumos de agua, sin generación de efluentes contaminantes.

RECOMENDACIONES

El cambio de color de los almidones (marrón o café) puede prevenirse empleando una relación molar de NaOH/almidón con una diferencia no mayor a 0.1 con respecto a la relación molar de reactivo/almidón y monitoreada por alguna técnica para determinar la coloración.

La espectroscopia de impedancia puede ser una técnica alternativa para poder determinar los niveles de sustitución de los almidones catiónicos con base al grado de sustitución, sin embargo cabe resaltar que es necesario realizar una investigación más detallada para validar esta técnica, con respecto a la concentración del almidón en suspensión en agua bidestilada o en cualquier otro medio. Es necesario, además, considerar la temperatura de la suspensión y observar su estabilidad con respecto al tiempo, para que sea una técnica válida para estos tipos de biomateriales.

Para investigaciones futuras se recomienda, estudiar el efecto del tiempo de residencia de las muestras en el extrusor, variando la velocidad de rotación del tornillo sin fin.

Para obtener resultados reproducibles es necesario estandarizar el tamaño de partícula de las muestras.

Finalmente, deben ser evaluadas las propiedades mecánicas del papel adicionado con los almidones obtenidos por el proceso de extrusión en esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- AACC 44 - 15A. **2000**. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists. 8th. ed. Vol. 1, 2. *Am. Assoc. Cereal Chem.*, St. Paul, MN. U.S.A.
- Ackmann, J. J., and Seitz, M. A. **1984**. Methods of complex impedance measurements in biological tissues. *CRC Critical Review in Biomedical Engineering*. 11, 281 - 311.
- Anderson, R. A. **1982**. Water Absorption and Solubility and Amylograph Characteristic of Roll - Cooked Small Grain Products. *Cereal Chemistry*. 59 (4) 265 - 269.
- Ao, Z. and Jane, J. **2007**. Characterization and modeling of the A and B - granule starches of wheat, triticale, and barley, *Carbohydr. Polymers*. 67, 46 - 55.
- Atwell, W.A., Hood, L.F., Lineback, D.R., Varrianomarston, E., and Zobel, H.F. **1988**. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena, *Cereal Foods World*. 33, 306 - 311.
- Averous, L. **2004**. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.* 44 (3), 231 - 274.
- Averous, L.; Moro, L.; Dole, P.; Fringant, C. **2000**. Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone. *Polymer*. 41, 4157 - 4167.
- Ayoub, A., Berzin, F., Tighzert, L., and Bliard, C. **2004**. Study of the Thermoplastic Whet Starch Cationisation Reaction under Molter Condition. *Starch/Stärke*, 56, 513 - 519.
- Bakhshi-Jooybari, M. **2002**. A theoretical and experimental study of friction in metal forming by the use od the forward extrusion process. *J. of Materials Processing Technology*. 125 - 126 (2002), 369 - 374.
- Biliaderis, C. G. **1991**.The structure and interactions of starch with food constituents. *Can. J. Physiol. Pharmacol.* 69, 60 - 78.
- Blennow, A., Bay-Smidt, A. M., Leonhardt, P., Bandsholm, O., and Madsen, M. H. **2003**, Starch paste stickiness is a relevant native starch selection criterion for wet - end paper manufacturing. *Starch/Stärke*. 55 (9), 381 - 389.

- Bratskaya, S., Schwarz, S., Petzold, G., Liebert, T. and Heinze, T. **2006**. Cationic Starch of High Degree of Functionalization: 12. Modification of Cellulose Fibers toward High Filler Technology in Papermaking. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 7374 - 7379.
- Buleon, A., Colonna, P., Planchot, V., Ball, S. **1998**. Starch granules: structure and biosynthesis. *Int. J. Biol. Macromol.* 23, 85 - 112.
- Bushuk, W. **2001**. In Rye: Production, Chemistry and Thechnology. Second edition. (Ed. Bushuk, W.) *American Association of Cereal Chemists Inc. (AACC)*. St. Paul, Minnessota, USA. Chapter 5.
- Carr, M. E. **1994**. Preparation of starch derivatives by reactive extrusion, *Annual Technical Conference – ANTEC, Conference Proceeding*, n pt 1, 50 - 54.
- Carr, M. E., and Bagby, M. O. **1981**. Preparation of Cationic Starch Ether: A Reaction Efficiency Study. *Starch/Stärke*. 33(9), 310 - 312.
- Choi S.G., and Kerr, W.L. **2004**. Swelling characteristics of native and chemically modified wheat starches as a function of heating temperature and time. *Starch/Stärke*. 56, 181 - 189.
- Cousidine, D. M. **1982**. Foods and food production encyclopedia. New York: Wiley, pp. 142.
- Craig, S. A. S., Seib, P. A., and Jane, J. L. **1987**. Differential scanning calorimetry properties and paper-strength improvement of cationic wheat starch. *Starch/Stärke*, 39 (5), 167 - 170.
- Cui, R. and Oates C. G. **1997**. The effect of retrogradation on enzyme susceptibility of sago starch. *Carbohydrate Polymers*. 32:65-72
- Della Valle, G., Colonna, P., and Tayeb, J. **1991**. Use of a Twin-Screw Extruder as Chemical Reactor for Starch Cationization. *Starch/Stärke*, 43 (8), 300 - 307.
- Duin, M. V., Machadoz, A. V. and Covas, J. **2001**. A look inside the extruder: Evolution of chemistry, morphology and rheology along the extruder axis during reactive processing and blending. *Macromol. Symp.* 170, 29 - 39.
- Fiszman, S. M., and Damásio, M. H. **2000**. Suitability of single-compression and TPA test to determine adhesiveness in solid and semi-solid foods. *J. Texture Studies*. 31, 55 - 68.

- Fiszman, S. M., Pons, M., and Damásio, M. H. **1998**. New parameter for instrumental texture profile analysis: Instantaneous and returned recoverable springiness. *J. Texture Studies*. 29, 499 - 508.
- Flores, F. S. **2004**. Obtención de almidón con tamaño de partícula reducido mediante pulverizado mezclado con alta energía. Tesis de maestría. IPN. México.
- Formento, J. C., Maximino, M. G., Mina, L. R., Sryah, M. I., and Martinez, M. J. **1994**. Cationic starch in the wet-end: its contribution to inter fibre bonding. *Appita*, 47, 305 - 308.
- Gamry Instruments. **2006** (Rev. 3). Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. Consultado el 25 de Abril de 2007.
http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS%20Primer%202006.pdf
- Gómez, A. C. A. **1995**. Efectos del procesamiento de extrusión sobre los componentes químicos y característicos nutricionales de harinas instantáneas de maíz para la elaboración de tortilla. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Sinaloa, México.
- Grosse, C., and Tirado, M. C. **2002**. Low-frequency dielectric spectroscopy of colloidal suspensions. *Journal of non-crystalline solids*. 305, 386 - 392.
- Guilbot, A. and Mercier, C: **1985**. Starch. In the Polysaccharides, Ed. O. Aspinall. Academic Press, New York, 209 - 282.
- Gunaratne, A., and Hoover, R. **2002**. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydrate Polymers*, 49, 425 - 437.
- Huang, Z. Q., Lu, J. P., Li, X. H., and Tong, Z. F. **2007**. Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch *Carbohydrate Polymers*, 68 (1), 128-135.
- Harper, J. **1989**. Food extruders and their applications. In *Extrusion Cooking* (Eds. C. Mercier, P. Linko, J. M. Harper) *Am. Assoc. Cereal Chem.*, St. Paul, MN, pp. 1 - 15.
- Heinze, T., Haack, V., and Rensing, S. **2004**. Starch derivatives of high degree of functionalization. 7. Preparation of cationic 2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride starches, *Starch/Stärke*. 56, 288 - 296.

- Hellwig, G., Bischoff, D., and Rubo, A. **1992**. Production of cationic starch ethers using an improved dry process. *Starch/Stärke*, 44, 69 - 74.
- Hermansson, A. M., and Svegmak, K. **1996**. Developments in the understanding of starch functionality. *Trends in Food Science and Technology*, 7, 345 - 353.
- Hosney, R. C. **1991**. Principios de ciencia y tecnología de los cereales. Acribia. Zaragoza, España. p. 45 - 55.
- Huang, Z. Q., Lu, J. P., Li, X. H., and Tong, Z. F. **2007**. Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*. 68 (1), 128 - 135.
- INEGI, **2006**. Encuesta industrial por producción y actividad comercial (base de datos), México, D.F., visitado en Agosto de 2007.
- Jobling, S. **2004**. Improved starch for food and industrial applications, *Curr. Opinion Plant Biol.* 7, 210 - 218.
- Karim, A. A., Norziah, M. H., and Seow, C. C. **2000**. Methods for the study of starch retrogradation. *Food Chemistry*, 71, 9 - 36.
- Kaur, L., Singh, J., and McCarthy, O. J., and Singh, H. **2007**. Physico-chemical, rheological and structural properties of fractionated potato starches. *Journal of Food Engineering*. 82 (3), 383 - 394.
- Kaur, L., Singh, N., and Singh, J. **2004**. Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. *Carbohydrate Polymers* 55, 211 - 223.
- Khalil, M. I., and Aly, A. A. **2001**. Preparation and evaluation of some cationic starch derivatives as flocculants, *Starch/Stärke*. 53, 84 - 89.
- Khalil, M. I., and Farag, S. **1998**. Preparation of Some Cationic Starches Using the Dry Process. *Starch/ Stärke*. 50 (6), 267 - 271.
- Krentz, D. O., Lohmann, C., Schwarz, S., Bratskaya, S., Liebert, T., Laube, J., Heinze, T., and Kulicke, W. M. **2006**. Properties and Flocculation Efficiency of Highly Cationized Starch Derivatives. *Starch/Stärke*. 58, 161 - 169.
- Kumar, A., Ganjyal, G. M., Jones, D. D., and Hanna, M. A. **2006**. Digital image processing for measurement of residence time distribution in laboratory extruder. *J. Food Eng.* 75, 237 - 244.

- Kou, W. Y. and Lai, H. M. **2007**. Changes of property and morphology of cationic corn starches. *Carbohydrate Polymers*. 69:544-553.
- Kweon, M. R., Sosulski, F. W. and Bhirud, P. R. **1997a**. Cationization of waxy and normal corn and barley starches by an aqueous alcohol process. *Starch/Stärke*. 49 (2), 59 - 67.
- Kweon, M. R., Sosulski, F. W. and Han, Saskatoon, H.S. **1997b**. Effect of Aqueous Ethanol Cationization on Functional Properties of Normal and Waxy Starches. *Starch/Stärke*. 49 (5), 202 - 207.
- Leach, M.W. **1965**. Gelatinization of starch. *Starch-chem and technol.* vol 1, cap XII, p. 289. Ed. Roy L. Whistler and E. F. Paschall. New York, Academic Press.
- Lee, M. H., Baek, M. H., Cha, D. S., Park, H. J., and Lim S. T. **2002**. Freeze-thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums. *Food Hydrocolloids*, 16(4), 345 - 352.
- Li, J. Y. and Yeh, A. I. **2001**. Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches, *J. Food Engineering* 50, 141 - 148.
- Liu, H. F., Corke, H., and Ramsden L. **1999**. Functional properties and enzymatic digestibility of cationic and cross-linked cationic ae, wx and normal maize starch. *J. Agric. Food Chem.* 47, 2523 - 2528.
- MacDonald, J. R. **1992**. Impedance Spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering*, 20, 289 - 305.
- Martínez, N. N., Andrés, G. A. M., Chiralt, B. A., y Fito, M. P. **1999**. Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno. Universidad Politécnica de Valencia (España). Instituto Politécnico Nacional. México. p. 245 - 254.
- Mercier, C., Linko, P. and Harper, J. M. **1989**. Extrusion Cooking. *American Association of Cereal Chemist*, St. Paul., Minnesota.
- Miller, R. **1990**. Unit operation and equipment. In Breakfast Cereals and How they are Made, *American Association of Cereal Chemist*, St. Paul., Minnesota, pp. 145.
- Mira, I., Persson, K., and Villwock, V. K. **2007**. On the effect of surface active agents and their structure on the temperature-induced changes of normal and waxy wheat

starch in aqueous suspension. Part I. Pasting and calorimetric studies. *Carbohydrate Polymers*. 68 (4), 665 - 678.

- Morris, M. J. **1990**. Starch gelation and retrogradation. *Trends in Food Science and Technology*, 1, 2 - 6.
- Mua, J. P. and Jackson D. S. **1997**. Fine Structure of Corn Amylose and Amylopectin Fractions with Various Molecular Weights. *J. Agric. Food Chem.* 45, 3840 - 3847
- Nachtergaele, W. **1989**. The benefits of cationic starch for the paper industry. *Starch/Stärke*. 41 (1), 27 - 31.
- Neimo, L. **1999**. Papermaking Chemistry. *Tappi Press*. Finland.
- Patel, B. K., and Seetharaman K. **2006**. Effect of heating rate on starch granule morphology and size. *Carbohydrate Polymers*, 65(3), 381 - 385.
- Petzold, G. **1999**. Dual-Addition Schemes. In *Colloid-Polymer Interactions: From Fundamentals to Practice*; Farinato, R. S., Dubin, P. L., Eds.; *Wiley-Interscience*: New York.
- Radosta, S., Vorwerg, W., Ebert, A., Begli, A. H., Grölc, D., Wastyn, M. **2004**. Properties of Low-substituted Cationic Starch derivatives Prepared by Different Derivatisation Processes. *Starch/Stärke* 56 (7):277 - 287.
- Ratnayake, W. S., and Jackson, D. S. **2006**. Gelatinization and Solubility of Corn Starch during Heating in Excess Water: New Insights. *J. Agric. Food Chem.* 54 (10), 3712 - 3716
- Repo, T., and Zhang M. I. N. **1993**. Modeling woody plant tissues using a distributed electrical circuit. *Journal of Experimental Botany*. 44, 977 - 982.
- Riaz, M. N. **2000**. Extruders in Food Applications. *Technomic Publishing Co.*, Lancaster, Pennsylvania.
- Riaz, M. N. **2001**. Selección del extrusor correcto. En *Extrusión de alimentos, Tecnología y aplicaciones* (Ed. Guy, R.). *ACRIBIA S. A.* Zaragoza, España.
- Riaz, M.N., Lusas, E.W. and Mohy-ud-din, G. **1996**. Application and advantages of extrusion technology in the food industry. *Pak. J Food Sci.*, 6, 3 - 4, 85 - 8.
- Rindlav-Westling, A; Stading, M.; Gatenholm, P. **2002**. Crystallinity and Morphology in Films of Starch, Amylose and Amylopectin Blends. *Biomacromolecules*. 3(1), 84 - 91.

- Rokey. G. J. **2000**. Single-screw Extruders. In Extruders in Food Application (Ed. Riaz, M. N.). *Technomic Publishing Co. Inc.* Lancaster, Pennsylvania.
- Russo, M. A. L., Strounina, E., Waret, M., Nicholson, T., Truss, R., and Halley, P. J. **2007**. A Study of Water Diffusion into a High-Amylose Starch Blend: The Effect of Moisture Content and Temperature. *Biomacromolecules*. 8(1), 296 - 301.
- Rutenberg, M. W. and Solarek, D. **1984**. In Starch: Chemistry and Technology; (Ed by Whistler, R. L.; BeMiller, J. N.); Paschall, E. F., *Academic Press*: Orlando, Chapter 10.
- Seib, P. A., and Stearns, M. **1972**. Extrusion processing of wheat starch. (Abstr.) *Cereal Sci.* 17 (9):102.
- Seker, M. **2005**. Residence time distributions of starch with high moisture content in a single-screw extruder. *Journal of Food Engineering*. 67, 317 - 324.
- Siau, C.L., Karim, A.A., Norziah, M.H., and Wan-Rosli, W.D. **2004**. Effects of cationization on DSC thermal profiles, pasting and emulsifying properties of sago starch. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 84,1722 - 1730
- Singh, J., and Singh, N. **2003**. Studies on the morphological and rheological properties of granular cold water soluble corn and potato starches. *Food Hydrocolloids*. 17 (1), 63 - 72.
- Singh, K. S., and Singh, N. **2007**. Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. *Food Chemistry*. 101(4),1499 - 150.
- Singh, K. S., Singh, N., and Lim, S. T. **2007**. A comparison of native and acid thinned normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. *Food Science and Technology*. 40(9), 1527 - 1536.
- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Singh, N., Sodhi and Singh-Gill B. **2003**. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources, *Food Chem.* 81, 219 - 231.
- Solarek, D. B. **1986**. Cationic Starches. In. Modified Starches: Properties and Uses (Ed. O. B. Wurzburg). *CRC Presss, Inc.* Boca Raton. Florida U.S.A. pp. 97 - 130.
- Tara, A., Berzin, F., Tighzert, L. and Vergnes, B. **2004**. Preparation of Cationic Wheat Starch by Twin-Screw Reactive Extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*. 93, 201 - 208.

- Thomas D. J., and Atwell W. A. **1999**. Starches. Critical guides for the food industry. *Eagan Press Handbook series*. St. Paul, Minnesota, USA. pp. 1 - 29.
- Thymi, S., Krokida, M. K., Pappa, A., and Maroulis, Z. B. **2005**. Structural properties of extruded corn starch. *J. food Eng.* 68, 519 - 526.
- Tüting, W., Wegemann, K., and Mischnick, P. **2004**. Enzymatic degradation and electrospray tandem mass spectrometry as tools for determining the structure of cationic starches prepared by wet and dry methods. *Carbohydrate Research*. 339, 637 - 648.
- Vermeulen, R., Derycke, V., Delcour, J. A. , Goderis, B., Reynaers, H., and Koch, M. H. J. **2006a**. Structural Transformations during Gelatinization of Starches in Limited Water: Combined Wide- and Small-Angle X-ray Scattering Study. *Biomacromolecules*. 7, 1231 - 1238.
- Vermeulen, R., Derycke, V., Delcour, J. A. , Goderis, B., Reynaers, H., and Koch, M. H. J. **2006b**. Gelatinization of Starch in Excess Water: Beyond the Meeting of Lamellar Crystallites. A Combined Wide- and Small-Angle X-ray Scattering Study. *Biomacromolecules*. 7, 2624 - 2630.
- Waigh, T. A., Hopkinson, I., Donald, A. M., Butler, M. F., Heidelbach, F., and Riekkel, C. **1997**. Analysis of the Native Structure of Starch Granules with X-ray Microfocus Diffraction. *Macromolecules*. 30(13), 3813 - 3820.
- Whistler, R. L., and BeMiller, J. N. **1999**. Carbohydrate chemistry for food scientist. *Eagan press*, st. Paul, Minnesota, USA. pp 63 - 151.
- Wilke, O., and Mischnick, P. **1995**. Analysis of cationic starches: determination of the substitution pattern of O-(2-hydroxy-3-trimethylammonium)propyl ethers. *Carbohydrate Research*. 275, 309 - 318.
- Wurzburg, O. B. **1986**. Introduction. Chapter 1. In. Modified Starches: Properties and Uses (Ed. O. B. Wurzburg). *CRC Presss, Inc.* Boca Raton. Florida U.S.A. pp. 3 - 16.
- Xie, F., Yu, L., Liu, H., and Chen, L. **2006**. Starch Modification Using Reactive Extrusion. *Starch/Stärke* 58, 131 - 139.
- Yook, C., Sosulski, F., and Bhirud, P. R. **1994**. Effects of cationization on functional properties of pea and corn starches. *Starch/Stärke*, 46 (10), 393 - 399.

- Zhang, G., Ao, Z., and Hamaker, B. R. **2006**. Slow Digestion Property of Native Cereal Starches. *Biomacromolecules*. 7, 3252 - 3258.
- Zhang, L. M. **2001**. A Review of starches and their derivatives for oilfield application in china. *Starch/Stärke*, 53, 401 - 407.
- Zhang, M., Ju, B. Z., Zhang, S. F., Ma, W., and Yang, J. Z. **2007**. Synthesis of cationic hydrolyzed starch with high DS by dry process and use in salt-free dyeing. *Carbohydrate Polymers*. 69, 123 - 129.