



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Desarrollo del proceso de extracción del almidón de residuos de patata y caracterización del mismo con el fin de validar su utilización para la elaboración de películas de bioplástico.

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería, Procesado y Caracterización de Materiales

AUTOR/A: Barandiaran Torres, Alejandro

Tutor/a: Montañés Muñoz, Néstor

Cotutor/a: Quiles Carrillo, Luis Jesús

Cotutor/a externo: PERILLA PERILLA, JAIRO ERNESTO

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022

RESUMEN

La búsqueda y obtención de materiales de origen natural y biodegradables realmente útiles, capaces de reemplazar por completo a los tradicionales de origen petroquímico, se ha convertido en un tema en auge. Para ello se pueden recurrir a multitud de materias primas como los aceites, proteínas, gelatinas, celulosa, polisacáridos, etc., todos ellos con sus características particulares que hacen que las posibilidades de obtención de materiales aprovechables, en combinación con otros aditivos o plastificantes para la mejora de las propiedades finales, sea muy extensa. En esta ocasión, se hace uso del almidón, una de las fuentes naturales presente en la gran mayoría de vegetales. A nivel de producción de materiales a partir del almidón presenta el problema de poseer una elevada cristalinidad, lo que le hace carecer de propiedades plásticas. Consecuentemente, este trabajo se enfoca en la plastificación del almidón extraído de diferentes variedades de patata de origen colombiano de la región andina. Por tanto, el objetivo principal del proyecto será investigar y desarrollar un conjunto de técnicas para la extracción de almidón proveniente del residuo de la patata, promoviendo así la economía circular y aprovechamiento de los residuos de productos cotidianos, para su posterior caracterización mediante técnicas analíticas, como el análisis proximal, termogravimetría, espectroscopia, etc., a fin de evaluar las propiedades de los almidones obtenidos de las diferentes variedades de patata estudiadas y con los de otros autores, así como, evaluar el efecto del ácido cítrico durante la fase de secado de estas. Además, se elaborarán una serie de films de almidón con glicerina para las variedades que posean el ácido y estudiar distintos aspectos de estas, como el comportamiento mecánico o la permeabilidad, a fin de tener una idea inicial de su comportamiento.

Palabras clave: almidón, residuo, patata, plastificación, economía circular, films, bioplástico, glicerina y caracterización.

SUMMARY

The search for and obtaining of really useful materials of natural and biodegradable origin, capable of completely replacing the traditional ones of petrochemical origin, has become a booming topic. For this purpose, a multitude of raw materials such as oils, proteins, gelatines, cellulose, polysaccharides, etc., can be used, all of them with their particular characteristics that make the possibilities of obtaining usable materials very extensive in combination with other additives or plasticizers for the improvement of the final properties. On this occasion, use is made of starch, one of the natural sources present in the vast majority of vegetables. At the level of production of materials from starch, it presents the problem of having a high crystallinity, which makes it lack plastic properties. Consequently, this work focuses on the plasticization of starch extracted from different potato varieties of Colombian origin from the Andean region. Therefore, the main objective of the project will be to investigate and develop a set of techniques for the extraction of starch from potato waste, thus promoting the circular economy and the use of waste from everyday products, for its subsequent characterization by analytical techniques, such as proximate analysis, thermogravimetry, spectroscopy, etc., in order to evaluate the properties of the starches obtained from the different potato varieties studied and those of other authors, as well as to evaluate the effect of citric acid during the drying phase of these. In addition, a series of starch films with glycerin will be elaborated for the varieties that possess the acid and different aspects of these, such as mechanical behavior or permeability, will be studied in order to have an initial idea of their behavior.

Keywords: starch, waste, potato, plasticization, circular economy, films, bioplastic, glycerin and characterization.

RESUM

La cerca i obtenció de materials d'origen natural i biodegradables realment útils, capaços de reemplaçar per complet als tradicionals d'origen petroquímic, s'ha convertit en un tema en auge. Per a això es poden recórrer a multitud de matèries primeres com els olis, proteïnes, gelatines, cel·lulosa, polisacàrids, etc., tots ells amb les seves característiques particulars que fan que les possibilitats d'obtenció de materials aprofitables, en combinació amb altres additius o plastificants per a la millora de les propietats finals, sigui molt extensa. En aquesta ocasió, es fa ús del midó, una de les fonts naturals present en la gran majoria de vegetals. A nivell de producció de materials a partir del midó presenta el problema de posseir una elevada *cristal·linidad, la qual cosa li fa mancar de propietats plàstiques. Conseqüentment, aquest treball s'enfoca en la plastificació del midó extret de diferents varietats de patata d'origen colombià de la regió andina. Per tant, l'objectiu principal del projecte serà investigar i desenvolupar un conjunt de tècniques per a l'extracció de midó provinent del residu de la patata, promovent així l'economia circular i aprofitament dels residus de productes quotidians, per a la seva posterior caracterització mitjançant tècniques analítiques, com l'anàlisi proximal, *termogravimetria, espectroscòpia, etc., a fi d'avaluar les propietats dels midons obtinguts dels diferents varietats de patata estudiats i amb els d'altres autors, així com, avaluar l'efecte de l'àcid cítric durant la fase d'assecat d'aquestes. A més, s'elaboraran una sèrie de films de midó amb glicerina per a les varietats que posseïxin l'àcid i estudiar diferents aspectes d'aquestes, com el comportament mecànic o la permeabilitat, a fi de tenir una idea inicial del seu comportament.

Paraules clau: midó, residu, patata, plastificació, economia circular, films, bioplàstic, glicerina i caracterització.

CONTENIDO

I. INTRODUCCION	2
I.1. Biopolímeros en ingeniería	3
<i>I.1.1. Biopolímeros petroquímicos biodegradables</i>	4
<i>I.1.2. Biopolímeros renovables no biodegradables</i>	5
<i>I.1.3. Biopolímeros renovables biodegradables</i>	6
I.2. Tecnología de los almidones	6
<i>I.2.1. Productos derivados de los almidones</i>	7
<i>I.2.2. Estructura y características de los almidones</i>	7
<i>I.2.3. Desarrollo de almidones especiales</i>	11
I.3. Teoría de la plastificación	11
I.4. Plastificante en formulaciones de almidón	13
II. OBJETIVOS	16
II.1. Objetivos parciales	16
III. EXPERIMENTAL	17
III.1. Materiales y reactivos	17
III.2. Extracción	19
III.3. Técnicas y ensayos de caracterización	23
<i>III.3.1. Composición química</i>	23
III.3.1.1. Análisis proximal	23
III.3.1.2. Determinación del contenido total de amilosa por colorimetría	24
III.3.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	26
<i>III.3.2. Análisis morfológico</i>	28
III.3.2.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	28
III.3.2.2. Granulometría	29
III.3.2.3. Difracción de rayos x (DRX)	29

III.3.3. <i>Propiedades térmicas</i>	31
III.3.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	31
III.3.3.1.1. <i>Retrogradación</i>	32
III.3.3.2. Análisis termogravimétrico (TGA)	33
III.3.4. <i>Obtención de las películas de film</i>	34
III.3.4.1. Caracterización mecánica de las películas	35
III.3.4.2. Permeabilidad al vapor de agua (WVP)	36
IV. RESULTADOS	38
IV.1. Rendimiento en la extracción	38
IV.2. Composición química	39
IV.2.1. <i>Composición de los almidones</i>	39
IV.2.2. <i>Contenido de amilosa aparente</i>	40
IV.2.3. <i>Frecuencias de vibración experimentales y calculadas de los almidones</i>	42
IV.3. Análisis morfológico	43
IV.3.1. <i>Análisis SEM de los almidones</i>	43
IV.3.2. <i>Análisis granulométrico de los almidones</i>	46
IV.3.3. <i>Cristalinidad de los almidones</i>	50
IV.4. Propiedades térmicas	51
IV.4.1. <i>Gelatinización en función del almidón y del AC</i>	51
IV.4.1.1. Retrodegradabilidad	53
IV.4.2. <i>Estabilidad térmica en función del almidón y del AC</i>	54
IV.5. Obtención de films	56
IV.5.1. <i>Caracterización mecánica de las películas con AC</i>	57
IV.5.1. <i>Permeabilidad de las películas con AC</i>	59
V. CONCLUSIONES	61
VI. BIBLIOGRAFIA	63

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de polímeros según su origen y biodegradabilidad	2
Figura 2. Gráfica de aportaciones científicas en los últimos 20 años con temática “biopolymers” (figura obtenida de “Web Of Science”)	4
Figura 3. Estructura química de amilosa y amilopectina (figura obtenida de [17])	8
Figura 4. Ilustración de la estructura del almidón. Las líneas negras de la imagen superior representan la amilopectina y las verdes la amilosa. Los círculos son los cristales tipo A o B (adaptado de [19, 20])	9
Figura 5. Representación ilustrada de las teorías de plastificación (adaptado de [4])	12
Figura 6. Gráfica de aportaciones científicas en los últimos 20 años con temática “starch” y “film” (figura obtenida de “Web Of Science”)	13
Figura 7. Ácido cítrico de Merk	17
Figura 8. Reactivos utilizados para la determinación de amilosa por colorimetría	18
Figura 9. Glicerina 98% de Loba Chemie	18
Figura 10. Lavado de la patata y eliminación de defectos	20
Figura 11. Patatas cortadas en rodajas	20
Figura 12. Horno programado a 60 °C	21
Figura 13. Estado de las patatas tras el secado. Patatas con AC a la izquierda y sin AC a la derecha	21
Figura 14. Molienda de las patatas y aspecto tras molienda	21
Figura 15. Triturado de las patatas y aspecto tras triturar	22
Figura 16. Filtrado de la harina obtenida	22
Figura 17. Triturado de la corteza de almidón obtenida tras filtrar y secar	23
Figura 18. Equipo Soxhlet usado para el desgrasado	24
Figura 19. Espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific Genesys 20	25
Figura 20. Soluciones de amilosa con Lugol en diferentes concentraciones según la norma para la curva de calibración	26
Figura 21. Espectrómetro IR Prestige-21 FTIR, Shimadzu	27
Figura 22. Figura tipo de un análisis FTIR (figura obtenida de [45])	27
Figura 23. Microscopio electrónico de Barrido, FEI Quanta 200	28
Figura 24. A la izquierda un difractómetro de geometría Bragg-Brentano X-PERT PRO MPD de Panalytical. A la derecha, una figura tipo de un análisis de DRX (obtenida de [49])	30
Figura 25. Método de obtención del área amorfa y total mediante análisis de gráficas con Origin	30
Figura 26. Figura tipo de gráfica DSC de gelatinización (figura obtenida de [52])	31
Figura 27. Mettler Toledo modelo DSC 1	32
Figura 28. Comparación de resultados de TGA frente a DSC (figura obtenida de [55]) a la izquierda. Figura tipo de un análisis mediante TG (figura obtenida de [56]) a la derecha	33
Figura 29. Mettler Toledo modelo TGA 1	34
Figura 30. Placas de acrilonitrilo usadas para fabricar films	34
Figura 31. A la izquierda el agitador de cabeza de IKA modelo RW20 digital. A la derecha el baño termostático de PolyScience	35
Figura 32. Máquina universal de tracción AG-IS Shimadzu	36
Figura 33. Vaso usado para análisis WVP al a izquierda. Obleas de los films a la derecha	36
Figura 34. Cámara de intemperismo de la marca LabTech modelo LHT0150E	37
Figura 35. Representación gráfica de contenido de amilosa	41

Figura 36. Frecuencias de vibración de los almidones por FTIR	43
Figura 37. Micrografía SEM. a) CSAC (1000x), b) CSAC (3000x), c) CCAC (1000x), d) CCAC (3000x), e) SSAC (1000x), f) SSAC (3000x), g) SCAC (1000x), h) SCAC (3000x), i) PSAC (1000x), j) PSAC (3000x), k) PCAC (1000x) y l) PCAC (3000x).....	46
Figura 38. Histogramas de los tamaños de granos de los almidones	48
Figura 39. Histogramas de los índices de circularidad de los almidones	49
Figura 40. Patrones de difracción de los almidones	51
Figura 41. DSC de la gelatinización de las suspensiones de almidón.....	52
Figura 42. DSC de retrogradación de las suspensiones de almidón.....	54
Figura 43. Degradación térmica de los almidones	55
Figura 44. Aspecto de las películas con concentraciones 72,73/26,27, 70/30 y 65/35 de almidón-glicerina.....	56
Figura 45. Aspecto de las películas con concentración 60/40 de almidón-glicerina. De izquierda a derecha: criolla, sabanera y pastusa. Debajo las imágenes de microscopia con magnificación 2,52x.....	57
Figura 46. Representación gráfica de las propiedades mecánicas de las películas de almidón con AC	58
Figura 47. Representación gráfica de la permeabilidad de las películas con AC	60

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Cristalinidades relativas de almidones provenientes de diferentes fuentes (adaptado de [19])	10
Tabla 2. Serie de disoluciones de calibración (tabla adaptada de la Norma UNE-EN ISO 6647-1)	26
Tabla 3. Rendimientos obtenidos durante la extracción de los almidones ... ¡Error! Marcador no definido.	
Tabla 4. Composición química proximal de los almidones de patata	40
Tabla 5. Porcentaje y relación de amilosa y amilopectina	41
Tabla 6. Asignación de bandas de los almidones de patata.....	42
Tabla 7. Cristalinidad relativa hallada	50
Tabla 8. Propiedades térmicas determinadas por DSC de suspensiones gelatinizadas. Temperatura de inicio (Ti), temperatura de pico (Tp), temperatura de finalización (Tf), entalpía de gelatinización (ΔH_{gel}) y rango de gelatinización (RG), calculado como $T_i - T_f$	53
Tabla 9. Porcentajes de pérdida de masa de los almidones	55
Tabla 10. Propiedades mecánicas de las películas de almidón con AC.....	58
Tabla 11. Espesores y permeabilidades de las películas con AC.....	59



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA
CAMPUS D'ALCOI

MUIPCM

I. INTRODUCCION

Se vive en una sociedad donde la presencia de los plásticos está presente, y se hace importante y necesaria, en todas las partes del planeta. No importa el origen de estos, sintético, semisintético o natural, pero si hay algo que preocupa hoy en día es el impacto en la naturaleza y en la biodiversidad que están ocasionando, sobre todo los productos de un solo uso y de difícil reciclabilidad, como son las bolsas de plástico, pajitas, bastoncillos, anillos de seis paquetes, cubiertos o envases de comida. Al mismo tiempo, por si fuera poco, hay que lidiar con las empresas que intentan disuadir todo tipo de leyes para seguir produciendo este tipo de materia sin control [1].

Se puede hacer una pequeña diferenciación de los materiales poliméricos según su origen, tal y como se muestra en la **Figura 1.**, donde coexisten materiales de base orgánica y petroquímica y, a su vez, biodegradables y no biodegradables. Claro está, que los plásticos que generan mayores problemas de este tipo son los de origen petroquímico y no biodegradables, puesto que algunos de ellos pueden tardar hasta 1000 años en descomponerse, como el caso de las bolsas de plástico [2].

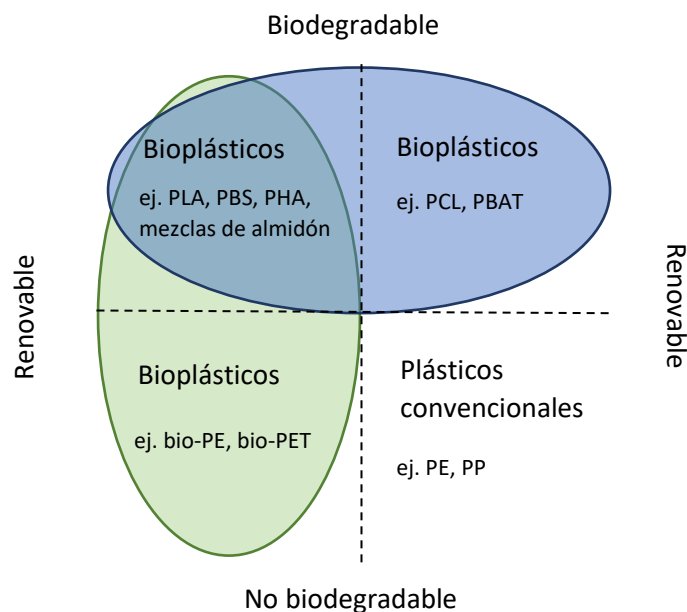


Figura 1. Tipos de polímeros según su origen y biodegradabilidad

A pesar de ello, es un material del que no se puede despojar la humanidad puesto que comporta numerosas cualidades indispensables, como su bajo peso molecular, buenas propiedades mecánicas y químicas, buena procesabilidad, económico, etc., que lo hace útil para infinidad de aplicaciones. Es tan ventajoso que su aparición y uso se remonta a los

años 50. No obstante, las medidas que se están empezando a tomar desde hace un tiempo no son sino fruto de ver como entre 1950-2015 se generaron más de 8.300 millones de toneladas de plástico, de las cuales, tan solo el 7.3% fue reciclado, siendo la mayor parte desechada en la naturaleza, y como, según estimaciones, la cantidad anual generada de plástico puede ascender hasta los 500 millones de toneladas en 2050 [3].

Según el reporte de 2021 de la compañía PlasticsEurope, en 2020 se recolectaron 29 millones de toneladas de plástico en territorio europeo de los cuales un 23,4% de esta cantidad termino en vertederos, perdiendo la oportunidad de aprovecharse para fines como el reciclado o recuperación de energía, los cuales representan un 34,6 y un 42%, respectivamente. Sin embargo, se puede decir que existe una buena concienciación al respecto ya que entre el 2006 y el 2020, la cantidad de plástico que termina en vertederos se ha visto reducida en un 46,4% y que el reciclado y recuperación de energía ha aumentado un 117 y un 77,1%, respectivamente.

Por otro lado, según el reporte de Inter American Development Bank de 2020, el 81% del residuo generado en Latino América y el Caribe, es recolectado. De este porcentaje el 69% acaba en vertederos controlados, y el 26,8% en vertederos a cielo abierto, casi lo mismo comparado con Europa y Asia (25.6%), siendo la quema de residuos cerca de zonas residenciales una de las formas de gestión de residuos. En cuanto al reciclaje, se ha estimado que se trata de la región que menos porcentaje de reciclaje ofrece con un 4.5%, por detrás del 5.1% del Sur de Asia. Finalmente, la quema para la generación de energía o compostaje solo representa el 1% en esta región. Son cifras bastante desoladoras que hacen ver lo importante que es buscar fuentes alternativas en la producción de plástico.

I.1. Biopolímeros en ingeniería

La importancia de buscar y encontrar fuentes sostenibles para la producción de polímeros surge de la necesidad de sustituir a aquellas que, comúnmente, se conocen como petroquímicas y que provienen de recursos fósiles con capacidad limitada, entre otras cosas. Los productos derivados de estas fuentes son las causantes de graves consecuencias ambientales debido a que casi la mitad de la producción va destinada al mercado de envase y embalaje, gran parte de él terminando en lugares inadecuados, y debido a que se ejerce una mala praxis a la hora de reciclarlos.

Esta búsqueda trae consigo el investigar métodos de manufacturación sostenibles y rentables que permitan a largo plazo que productos plásticos, compatibles con los ecosistemas, tengan mayor presencia en la industria y, por ende, se consiga generar un

menor impacto en la naturaleza al ser desechados. Una de las principales fuentes de obtención de estos recursos puede ser los residuos de alimentos. Según datos de la ONU de 2021, alrededor de 931 millones de toneladas de alimentos, equivalente al 17% total mundial, terminaron desechados en basuras en 2019, con un desperdicio per cápita de 77 y 70 kilos en España y Colombia, respectivamente.

De estos residuos, hay multitud de medidas a adoptar para su aprovechamiento, entre los que se encuentra la producción de energía por biomasa o la extracción de las proteínas, lípidos o almidones con los que fabricar, por ejemplo, películas de base almidonada para sustituir productos de un solo uso, principalmente, como los de la industria del envase de alimentos. Conocidos como biopolímeros, se pueden encontrar tres grandes familias en función de su origen y biodegradabilidad: petroquímicos biodegradables, de origen renovable biodegradables y de origen renovable no biodegradables.

Por tanto, no es extraño encontrarse en un momento donde las aportaciones científicas referente a la temática biopolímeros (“biopolymers”) no haga más que crecer con el paso de los años, tal y como se muestra en la **Figura 2**.

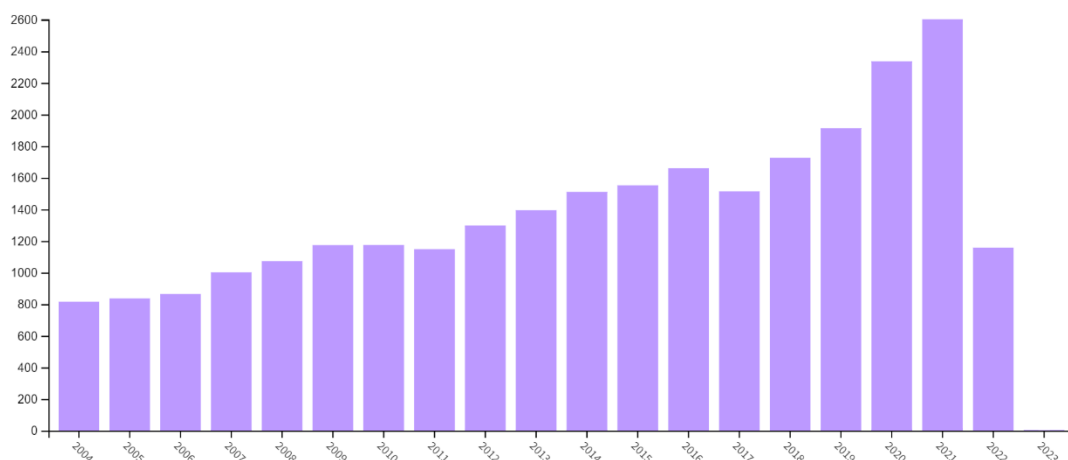


Figura 2. Gráfica de aportaciones científicas en los últimos 20 años con temática “biopolymers” (figura obtenida de “Web Of Science”)

1.1.1. Biopolímeros petroquímicos biodegradables

Este grupo de polímeros, que poseen el carácter de ser biodegradables, se obtienen por síntesis química, por polimerización de monómeros, de recursos no renovables. Principalmente son aquellos que contienen ésteres y que pueden ser ésteres alifáticos, ésteres aromáticos o una copoliéster de ambos. Entre los más conocidos está la policaprolactona (PCL), sintetizado por polimerización por apertura de anillo, ampliamente

utilizado en la industria farmacéutica por sus propiedades biocompatibles; el poli (ácido láctico) (PLA), obtenido también por apertura de anillo, cuyo material puede ser obtenido también con base biológica, y que supone el bioplástico más consumido del mundo; el poli (ácido glicólico) (PGA), polimerizado por apertura de anillo o por policondensación del ácido glicólico, ampliamente utilizado en la industria farmacéutica; o el poli(butilén succinato-co-adipato) PBAT, un copoliéster, con propiedades similares al polietileno de baja densidad (LDPE) [4, 5]. Dada la procedencia no renovable de estos polímeros, y aunque son más beneficiosos que los polímeros convencionales a nivel de biodegradabilidad, la huella de carbono generada en su manufacturación sigue siendo elevada.

1.1.2. Biopolímeros renovables no biodegradables

Se podrían definir estos materiales como aquellos que se forman a partir del cultivo de bacterias, las cuales tienen una innata capacidad de resistirse a la degradación, hecho que contradice la declaración de Martin Alexander, microbiólogo medioambiental de renombre de los años 60, cuando afirmaba que “todos los compuestos naturales son degradables por los microbios”. De algún modo, son bastante útiles y demandados porque pueden suplir materiales que requieren de una larga duración como lo han sido el polietileno o policloruro de vinilo, por ejemplo, que han sido muy útiles en la construcción o para usarse en componentes de automóviles, con el hándicap de ser producidos de fuentes renovables, a la vez que la huella de carbono se ve bastante reducida comparado con la producida por los polímeros de origen petroquímico biodegradables [6].

En este caso, uno de los materiales más conocidos es el polioéster (PTE), sintetizado por primera vez en el año 1951, y que hoy en día se puede fabricar a partir de distintas bacterias. Originariamente, se sintetizaba por los microorganismos que dan vida al polihidroxicanoato (PHA), los cuales son capaces también de producir ácidos mercaptoalcanoicos, precursores del PTE. Actualmente, se produce este polímero a partir de bacterias como la *Escherichia coli* JM109, la *Ralstonia eutropha* H16 o la *Advenella mimigardefordensis* SHX22, las cuales otorgan al PTE ciertas diferencias en las propiedades finales. Asimismo, ya se producen gran variedad de materiales, ya sean completamente de base orgánica o parcialmente, producidos a partir de biomasa como el polietileno de tereftalato (PET), el politrimetileno de tereftalato (PTT), la poliamida (PA) o el poliuretano (PUR), o a partir de la fermentación de la glucosa o el almidón para producir etanol y, posteriormente, producir polietileno (PE) o polipropileno (PP). Actualmente, los bioplásticos más novedosos producidos a partir de biomasa en este campo son el polietileno 2,5-furandicarboxilato (PEF) y el politrimetileno 2,5-furandicarboxilato (PTF) [7].

1.1.3. Biopolímeros renovables biodegradables

Estos materiales son comúnmente conocidos como aquellos que provienen del reino animal o de las plantas. Son materiales que se encuentran en continuo desarrollo y explotación dado que la capacidad de biodegradabilidad que poseen es una característica muy buscada hoy en día. Tienen presencia en multitud de áreas, como la medicina, en la ingeniería, en tratamiento de aguas, entre muchas otras, pero las áreas que más se benefician de estos materiales son la industria de alimentación y textil. La ventaja de estos polímeros es la gran cantidad e inagotable de materia que hay para fabricarlos, por ejemplo, de origen animal se encuentra la caseína, la proteína de leche o la gelatina; de origen microbiano, el polihidroxibutirato y polihidroxivalerato; o de origen vegetal, los almidones, las pectinas, los polisacáridos, la celulosa, etc. [8].

Por ejemplo, en el caso del almidón, se estima que el uso de esta materia representa el 16,4% de la producción mundial de bioplásticos sobre el 1% de la producción mundial de plásticos en 2021 (367 millones de toneladas), solo por detrás del PBAT y el PLA. Esto quiere decir que se trata de una materia prima importante, además de sostenible y renovable, y que queda mucho trabajo para hacer más rentable el uso de bioplásticos, de origen biológico y biodegradable, en la industria. Asimismo, existe cierto optimismo al observar que las perspectivas de mercado de los bioplásticos en los próximos 4 años se triplicarán, lo que supondría en ese instante que el cupo sobre la producción mundial de plásticos pase al 2% [9].

1.2. Tecnología de los almidones

Desde mucho tiempo atrás, el ser humano se ha alimentado de productos almidonados como las semillas, tubérculos, raíces, etc. Con el paso de los años, de estos productos se ha sido capaz de aislar el almidón, considerado en la edad media como un producto de lujo. Por aquel entonces, se usaba el almidón de trigo tanto para las prendas como el cabello. En el siglo 18, se empezaron a descubrir otras fuentes de almidón como la patata, más barata que la del trigo. En el siglo 19, el uso del almidón experimentó una gran demanda dentro de la industria textil, de impresión a color y del papel. Además, se descubrieron nuevas formas de procesar el almidón para obtener un producto gomoso, espeso y adhesivo, la dextrina. A partir de ahí empezaron a surgir multitud de empresas productoras de almidón de diferentes fuentes y por medio de técnicas distintas. En el siglo 20, algunas de estas empresas ya poseían una capacidad de molienda diaria de 3900 toneladas, la más conocida y actual Corn Products International Inc.

1.2.1. Productos derivados de los almidones

Impulsado gracias al descubrimiento del químico ruso Gottlieb Sigismund Kirchoff, mediante la hidrólisis catalizada por ácido se consiguió procesar los conocidos jarabes de glucosa, muy importantes en la industria de edulcorantes. Los avances en la tecnología enzimática permitieron entre los años 40 y 50 conseguir procesar jarabes de alta pureza. En los 60, la adición de isomerasas, una enzima que permite transformar un compuesto químico en otro, en este caso, la glucosa en fructosa, permitió introducir el jarabe de alta fructosa, producto estrella en la época de los 80 al ser utilizado por numerosas compañías estadounidenses de bebidas.

Mediante la fermentación con levadura de los jarabes de glucosa, proveniente mayoritariamente del almidón de maíz, se puede conseguir etanol. En su época, como ayuda a la agricultura de estados unidos, Henry Ford impulso el uso de alcohol como combustible para los automóviles. 20 años después se retiró del mercado debido a su elevado precio y a la incorporación del petróleo. Hoy día, los procesos de producción continua han permitido reducir costes y mejorar y automatizar los controles de calidad.

Mediante la hidrogenación, o isomerización e hidrogenación (manitol) de jarabes, o hidrólisis del almidón (xilitol) se pueden obtener alcoholes de azúcar o polioles, aunque también se encuentran naturalmente en algunas plantas. Destacan en la industria de la alimentación por proveer dulzor a los productos a la par que son menos calóricos, lo que implica que posean una alta demandada en este sector, aunque se usan también en productos farmacéuticos y usos industriales.

Por fermentación e hidrólisis del almidón también se pueden obtener aminoácidos como el triptófano o la cisteína, ampliamente usados como suplementos alimenticios en la industria animal, lo que reduce costos y residuos [10].

1.2.2. Estructura y características de los almidones

En este trabajo, se hará constar la importancia de tener que dirigir la investigación al desarrollo de materiales con base biológica, de almidón de patata, en este caso. Los bioplásticos más prometedores y usados suelen sintetizarse gracias a materiales orgánicos como los polisacáridos, proteínas y lípidos. Los polisacáridos consisten en carbohidratos complejos con propiedades inherentes como biocompatibilidad, biodegradabilidad y no toxicidad para los organismos vivos [11] y con diversos grados de polimerización, compuestos por monosacáridos unidos por enlaces α -(1,4), β -(1,4), o α -(1,6) glucosídicos. Sin embargo, poseen desventajas importantes como pobre estabilidad térmica y química o

que, debido a los grupos hidroxilo, amino y carboxilo que poseen, son muy sensibles al agua [5]. La quitina, lignina, celulosa y almidón son los polisacáridos más usados para la síntesis de bioplásticos, aunque es este último el que se encuentra en mayor abundancia, cuya obtención masiva es económica y es fácilmente manejable [12].

Los almidones consisten en polisacáridos de amilosa lineales, esencialmente, y polisacáridos de amilopectina altamente ramificados [13]. Las características y estructura química de cada uno de estos almidones difieren mucho unos de otros atendiendo a su origen geográfico, tiempo de cosecha, ambiente, nutrición de las plantas, etc. Se pueden obtener estructuras con largas cadenas de amilopectina y amilosa, cuya interacción repele la captación de agua, o también, con alto porcentaje de cadenas laterales cortas de amilopectina que favorece la hidratación. El tamaño de grano, y cantidad de poros y canales en la superficie de estos también influyen en las capacidades higroscópicas [14]. Estas estructuras y morfologías casi únicas para cada almidón determinan las características térmicas, mecánicas y de barrera finales.

La amilosa se acumula entre el 15-35% en los gránulos de la mayoría de las plantas y suele representar entre el 20-30% de los almidones comunes (maíz, trigo, patata, etc.). Es un polisacárido primario lineal con unidades de D-glucosa enlazadas a α -(1-4), y una pequeña cantidad a α -(1-6), propicio a retrogradarse y producir geles resistentes y películas fuertes. Almidones con alto contenido de amilosa necesitan temperaturas mayores para gelatinizar [15]. Por el contrario, la amilopectina, que suele representar entre el 70-80% de los almidones comunes, consiste en un polímero de glucosa multiramificada mucho más larga que la amilosa cuya longitud depende del tipo de cristalinidad del almidón granular. Su esqueleto de D-glucosa con enlaces mayoritariamente α -(1-4) con aproximadamente un 5% de las ramas unidas por enlaces α -(1-6) tiene gran presencia sobre las características físicas y químicas [16].

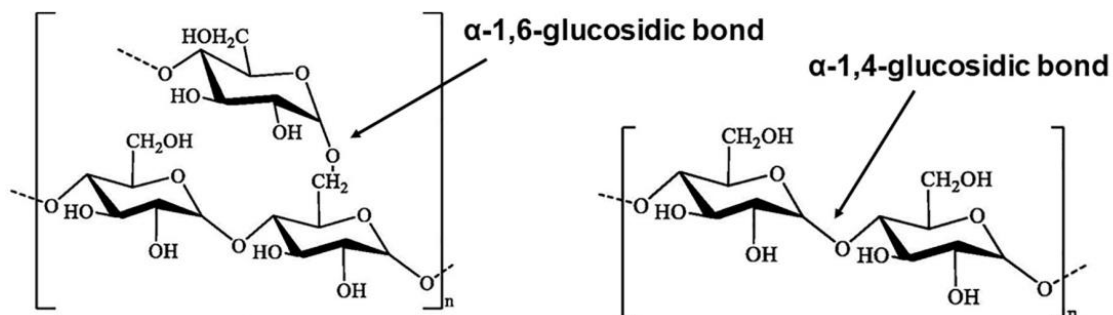


Figura 3. Estructura química de amilosa y amilopectina (figura obtenida de [17])

El almidón en su estado nativo puede presentar diversas estructuras cristalinas dependiendo de su origen botánico. De este modo se pueden encontrar estructuras tipo A, B y C de dobles hélices [18]. La estructura tipo A, representativa de los cereales, consistente en dobles hélices paralelas zurdas empaquetadas en una celda unitaria monoclinica, las cuales, debido a ese alto empaquetamiento, previene posibles reacciones químicas, como una hidrólisis ácida, por ejemplo. La estructura tipo B es representativa de los tubérculos, frutas y tallos, de alto contenido de amilosa, y posee una estructura de seis dobles hélices paralelas zurdas empaquetadas en una célula unitaria hexagonal relativamente suelta, lo que favorece que sea una estructura hidrofílica. La estructura tipo C es una combinación de la A y la B, donde B está rodeada de estructuras de A [19].

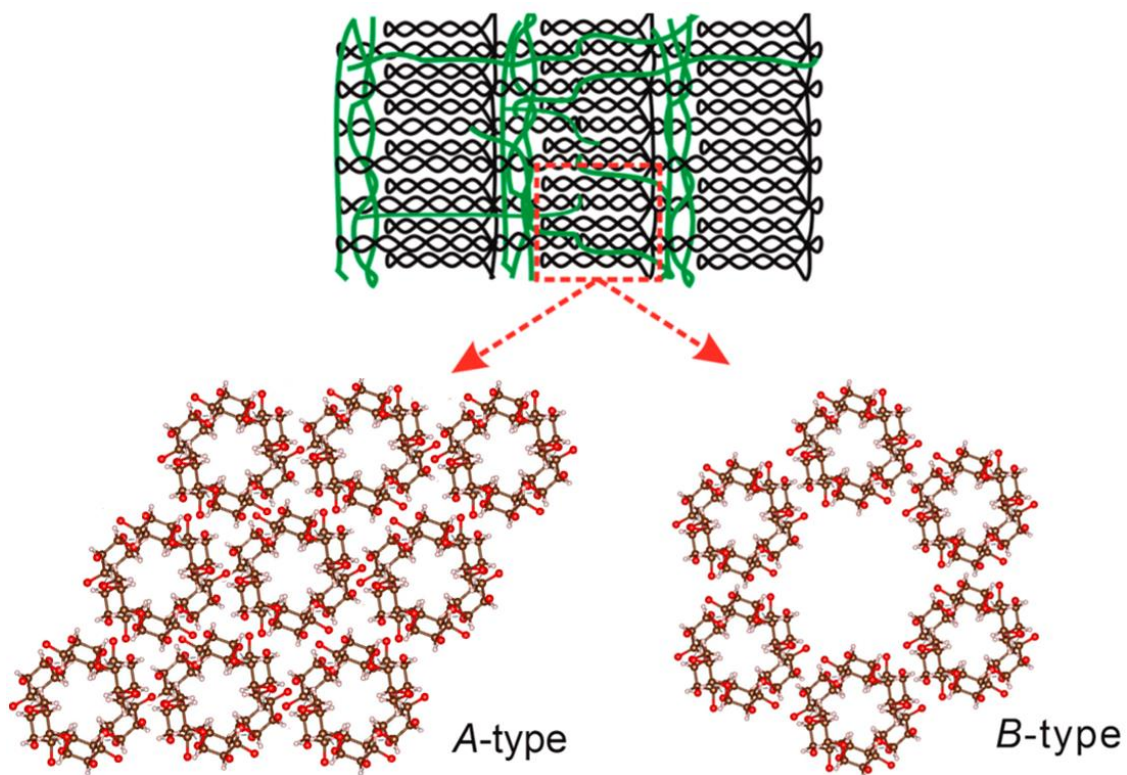


Figura 4. Ilustración de la estructura del almidón. Las líneas negras de la imagen superior representan la amilopectina y las verdes la amilosa. Los círculos son los cristales tipo A o B (adaptado de [19, 20])

Tabla 1. Cristalinidades relativas de almidones provenientes de diferentes fuentes (adaptado de [19])

Tipo	Fuente de almidón	Grado de cristalinidad (%)
A	Maíz	14-39
	Mijo	~30
	Trigo	27-36
	arroz ceroso	~38
B	Patata	23-25
	Banana	18-22
C	Soja	27-36
	judía verde	~32
	Yuca	~13
	Tapioca	35-38

Del almidón de patata, en particular, se ha reportado que este tubérculo suele poseer entre un 13,82-22% de almidón en su estado nativo [21, 22]. De esta cantidad, se estima que el contenido de amilosa puede variar entre un 11,4-31,2%, dependiendo de la categoría y condiciones de cultivo, y que posee un tamaño de grano de entre 5,5-72,2 μm [23]. Tiene un alto poder aglutinante, una baja temperatura de gelatinización y una alta tendencia a formar geles. Su uso suele estar limitado a la industria de la comida, el papel o textil, siendo no óptimo para según que cual aplicación en particular.

A pesar de ser de bajo coste, degradable, biocompatible y de fácil obtención, las películas basadas en almidón de patata y derivados presentan inconvenientes de fragilidad, baja resistencia al agua y propiedades barrera que, de no ser modificadas, las hacen inservibles en la industria de envases de comida, por ejemplo [24]. Otra característica negativa del almidón es la retrogradación, una reacción química en la que las cadenas de amilosa y amilopectina disgregadas en una pasta de almidón gelatinizado se reasocian para formar estructuras más ordenadas [25], que afectan a la permeabilidad de la película (humedad) y favorece la disminución de propiedades mecánicas [26]. Por eso se requiere de conseguir mezclas con plastificantes u otras sustancias que mejoren estas deficiencias.

1.2.3. Desarrollo de almidones especiales

A partir de los años 30 se empezaron a desarrollar almidones con características diferentes a las habituales que permitían ampliar el campo de aplicación de estos.

En el año 1909 fue descubierto en América una nueva variante de maíz proveniente de Shanghái, China. Una cepa de maíz con características generales completamente distintas a las conocidas en aquel momento cuya diferencia más llamativa era su textura cerosa [27]. Se trata de un maíz de fácil molienda en húmedo comparado con el maíz convencional que posee un almidón formado casi al 100% de amilopectina y bajo contenido de proteínas residuales. Esta característica le confiere un precio más elevado, por la necesidad de aislar las producciones de este tipo del resto y por la baja producción de este cultivo comparado con el del maíz regular, haciendo, además, que ocupe un mercado específico [28].

Al contrario que sucede con el maíz ceroso, en 1940 se empezaron a hacer intentos para modificar genéticamente el maíz y conseguir almidones con un alto contenido de amilosa [10]. Hoy día se producen a partir de cualquier tipo de cultivo y se caracterizan por poseer una alta resistencia a la gelatinización e hidrolítica, una rápida gelación y retrogradación y alta capacidad de formar films. Asimismo, se ha demostrado que un alto contenido de amilosa genera almidones de alta resistencia, que hace referencia a aquella parte del almidón que no se descompone en el sistema digestivo humano y que proporciona, tras su fermentación, una respuesta inmunitaria ante diferentes afecciones, con lo que la hace muy útil en la industria alimentaria [29].

Por otro lado, también se le pueden hacer diversas modificaciones enzimáticas (degradación o extensión de cadena), físicas (hidrotérmica, pregelatinización o no térmica, como radiación o sonificación) o químicas (esterificación, eterificación, enlace cruzado o doble modificación) gracias al elevado número de grupos hidroxilos a los que incorporarles otros grupos activos como carboxilo, acetilo, hidroxipropilo, amina amida, o cualquier otro al polímero de almidón [30].

1.3. Teoría de la plastificación

La plastificación pasa por ser uno de los procesos más importantes, puesto que, en este caso, el almidón en su forma nativa carece de propiedades plásticas debido a su cristalinidad intrínseca. Generalmente, estos actúan mejorando las propiedades tales como la flexibilidad y la procesabilidad. La plastificación es un hecho que no termina de ser explicado de una manera firme y rigurosa dado que coexisten varias teorías válidas: la teoría

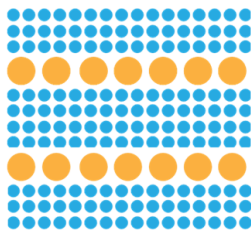
de la lubricación, la teoría de gel y la teoría del volumen libre [4]. Se sostiene, de manera general, que el plastificante ocupa espacios entre las cadenas poliméricas para favorecer la movilidad.

La teoría de la lubricación propone que las cadenas poliméricas están sometidas a una fricción constante, dificultando su movilidad, al ser sometidas a un esfuerzo, y que el plastificante actúa como un lubricante que alivia y reduce esas fricciones, mejorando y facilitando el movimiento. Así, cuando un polímero es doblado las cadenas se deslizan unas sobre otras. Según esto, la rigidez la determina la fricción que se da entre las cadenas entrelazadas y el plastificante hace de lubricante entre cadenas.

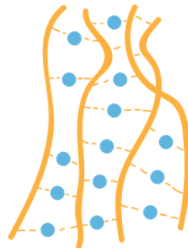
La teoría del gel sostiene que el polímero consiste en una red tridimensional donde las cadenas se entrelazan por medio de uniones secundarias y de centros activos que otorgan movilidad. Durante el movimiento del polímero se producen la rotura y unión de las cadenas continuamente. El plastificante aprovecha este fenómeno de agregación-desagregación para adherirse a las cadenas evitando que se puedan entrecruzar con otras e inhabilitándolas, reduciendo el número de enlaces y mejorando su movilidad. De acuerdo con esto, los enlaces de la red tridimensional existentes son los responsables de la rigidez del material y el plastificante actúa de reductor/inhibidor de estos.

Por último, la teoría del volumen libre establece que en la red tridimensional de cadenas poliméricas siempre existen espacios libres, responsables de la movilidad del sistema. Esto quiere decir que cuanto menos espacio libre haya, más rígido será el polímero. El plastificante en este caso tenderá a ocupar el espacio libre, con el consiguiente aumento de volumen, que de por sí ocupa, y mejora de la ductilidad. Hoy en día esta teoría es la más aceptada.

Teoría de la Lubricación



Teoría de Gel



Teoría del Volumen Libre



Polímero



Plastificante



Enlace débil

Figura 5. Representación ilustrada de las teorías de plastificación (adaptado de [4])

Se pueden hacer estimaciones previas para llegar a conocer la compatibilidad existente entre dos materiales, aplicando, por ejemplo, modelos matemáticos como el de Hoftzyer-van Krevelen o Hoy, basado en la comparación de los parámetros de solubilidad (HiSP) y cuantificación de solubilidad mediante la diferencia de energía relativa (RED). A valores más similares de los HiSP, y a valores más bajos de la RED, mejor compatibilidad. Sin embargo, existen muchos otros parámetros como la polaridad, los grupos activos, el peso molecular, etc., que contribuyen en la miscibilidad de dos materiales, o de una mezcla con un material, o de varias mezclas. Como se ha dicho, es una estimación, y puede que tras realizar las caracterizaciones pertinentes se cumpla o no.

I.4. Plastificante en formulaciones de almidón

Actualmente, existe una considerable cantidad de estudios referente a la plastificación de diferentes tipos de almidón con diversos aditivos. En “Web of Science” se hizo una búsqueda sobre las publicaciones que resultan del almidón y los films (“starch” y “film”), siendo la fabricación de films con almidón un hecho que implica la plastificación, como palabras clave y se encontraron 12829 publicaciones en todas las bases en la que se hace la búsqueda. Asimismo, se puede observar en la **Figura 6**, como el interés sobre estos temas ha ido en aumento con el paso de los años, pudiendo afirmar según la tendencia que es una materia en auge.

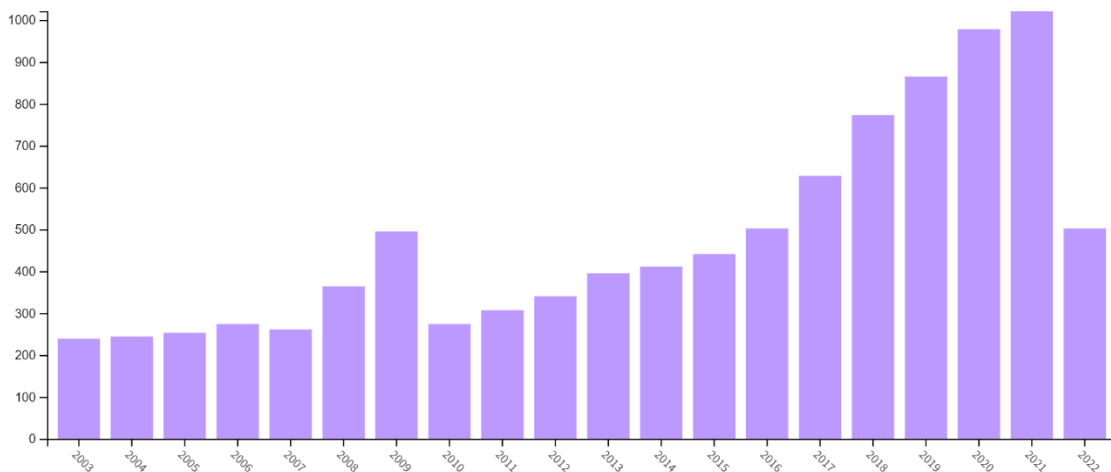


Figura 6. Gráfica de aportaciones científicas en los últimos 20 años con temática “starch” y “film” (figura obtenida de “Web Of Science”)

Como se ha ido comentando, el almidón no posee las características necesarias para actuar como un polímero debido a su cristalinidad y necesita de algún compuesto o aditivo que actúe como aglutinante, lo plastifique y le confiera propiedades plásticas y se pueda obtener lo que se conoce como un TPS (thermoplastic starch). El plastificante que se añade

deberá proporcionar un aumento en las capacidades elásticas, de esfuerzo a ruptura y modulo elástico, todas estas en mayor o menor medida dependiendo del aditivo y su compatibilidad del almidón con la nueva matriz.

De entre los plastificantes más comunes y disponibles se encuentra el agua. Sin embargo, son la glicerina o el sorbitol los compuestos que más de moda se han puesto para este propósito. En el caso de la glicerina, se ha demostrado que disminuye el empaquetamiento entre cadenas de amilosa y las fuerzas entre moléculas del almidón, lo que se traduce en una alta compatibilidad y que favorezca a la mejora de las propiedades mecánicas [31]. Hay numerosos estudios que utilizan la glicerina como plastificante para el desarrollo de materiales bio con buenos resultados [32-34].

Por ejemplo, se ha demostrado que la combinación de acetato 1-etil-3-metilimidazolio, actuando como plastificante, con almidón de patata, maíz y trigo ha permitido obtener películas con propiedades mecánicas comparables con otros polímeros con altos niveles de solubilidad [35].

Asimismo, existen numerosos estudios donde hacen uso de otras sustancias, de manera simultánea con el glicerol o sorbitol. Por ejemplo, Amaral et al (2019) [36], en su estudio sobre la actividad antibacteriana, propiedades ópticas, mecánicas y de barrera de películas de almidón de maíz con aceite esencial de naranja, genero películas de film con glicerol y aceite esencial de naranja consiguiendo que las películas resistieran tensiones de 5,1 a 2,4 MPa con alargamientos hasta la rotura del 64,6 al 15,2 % dependiendo de las concentraciones del aceite. Además, se generaron interacciones intermoleculares de los polisacáridos más fuertes generando dominios más flexibles dentro de la película. Por otro lado, Sun et al. (2020) [37], en su artículo sobre la actividad antibacteriana y antioxidante de películas de emulsión de Pickering a base de almidón sódico octenilsuccinado incorporadas con aceite esencial de canela, con la adición de ese aceite esencial obtuvo películas cuya resistencia a la tensión se reducía con el incremento gradual de aceite a la par que la elongación a la rotura aumentaba. En ambos casos se veían también mejoradas las propiedades de barrera al vapor de agua y al oxígeno.

Como se puede observar, existen una extensa cantidad de combinaciones y formulaciones capaces de adquirir propiedades equivalentes o superiores a las de los materiales convencionales. En ese proyecto, se crearán películas con las variedades de patata a las que se le ha añadido el ácido cítrico durante la extracción del almidón, plastificadas con glicerina.



Por tanto, de aquí en adelante se presentarán las técnicas utilizadas y metodologías seguidas para caracterizar el almidón morfológica y térmicamente, y formar y caracterizar las películas mecánicamente, además de evaluar la permeabilidad de estas.



II. OBJETIVOS

Este proyecto tiene como principal objetivo investigar y desarrollar un conjunto de técnicas para la extracción de almidón proveniente del residuo de la patata para su posterior caracterización, promoviendo así la economía circular y aprovechamiento de los residuos de productos cotidianos.

El segundo objetivo principal es comparar las propiedades de los almidones obtenidos de diferentes variedades de patata y evaluar el efecto del ácido cítrico durante la fase de secado de estas. Asimismo, se elaborarán una serie de películas de almidón con glicerina y aceite de aguacate para estudiar distintos aspectos de estas a fin de tener una idea inicial de su comportamiento. Debido a la extensión del proyecto, este último aditivo se estudiará en líneas de investigación futuras.

II.1. Objetivos parciales

Los objetivos generales se pueden llevar a cabo mediante la consecución de una serie de tareas que definirán el proyecto por completo:

- Extracción del almidón de patata de diferentes variedades
- Caracterización de los almidones obtenidos
 - Análisis de composición química
 - Análisis morfológico
 - Caracterización térmica
- Fabricación de películas de almidón
- Caracterización de los almidones obtenidos
 - Caracterización mecánica
 - Permeabilidad al agua

III. EXPERIMENTAL

En este apartado se explican de una manera más detallada lo expuesto en los objetivos del proyecto en cuanto a técnicas, equipos y procedimientos utilizados para llevar cabo cada propuesta.

Para conocer cada técnica usada, se hace una breve explicación informativa sobre estas y se describe la metodología seguida para su ejecución. En primer lugar, se describen las técnicas de extracción de almidón más comunes, pasando por las técnicas de caracterización usadas para analizar los almidones. Luego se describe la técnica usada para la fabricación de films, seguido de las de caracterización de las películas fabricadas.

III.1. Materiales y reactivos

Durante el proyecto se hizo uso del almidón extraído de diferentes variedades de patata como es la criolla (*Solanum phureja*), especie predominante de los Andes y con especial presencia en el departamento de Nariño donde el sistema productivo se ubica en pequeñas parcelas; la sabanera (*Solanum tuberosum* Grupo Andigenum 4X) y la pastusa (*Solanum tuberosum* Grupo Andigenum 4X), especie consumida durante milenios en todos los lugares del mundo dada su versatilidad y adaptabilidad. Dada su heterocigosidad, existen miles de variedades de esta especie en todo el mundo, estimando su producción anual en 330 millones de toneladas. En los Andes se producen cuatro especies de este tipo [38]. Las patatas para el proyecto fueron obtenidas en un mercado local de la ciudad de Bogotá.

Durante el secado de las patatas, para una parte de ella se hizo uso de ácido cítrico monohidratado de Merk.



Figura 7. Ácido cítrico de Merk

En cuanto a los reactivos utilizados para la determinación de amilosa en las diferentes variedades se hizo uso de metanol para el desgrasado. Para preparar las soluciones coloreadas de almidón se hizo uso de hidróxido de sodio (NaOH) 98% en granza de Panreac AppliChem, una solución de Lugol de Mol Labs, etanol absoluto de Indicadores Analíticos Ltda. y ácido acético 100%.



Figura 8. Reactivos utilizados para la determinación de amilosa por colorimetría

Para determinar la temperatura de gelación en el DSC de los almidones en distintos plastificantes se usó agua destilada. Se usó glicerina 98% de Loba Chemie para la fabricación de películas de film.

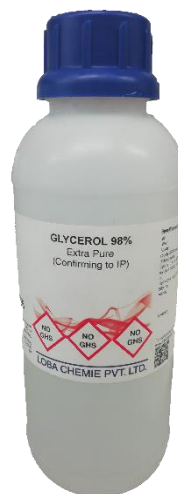


Figura 9. Glicerina 98% de Loba Chemie

III.2. Extracción

Hay diversas formas, técnicas o procedimientos para poder extraer el almidón de tubérculos, semillas o cualquier producto almidonado. Todo parte de intentar averiguar cuál es la técnica mecánica, alcalina, enzimática, etc., que mejor se adapte a las capacidades de cada experimento y que posea un equilibrio entre mejor rendimiento en la extracción, puesto que, de algún modo, permite usar menos materia prima en comparación con otros métodos menos eficientes, y calidad de extracción, es decir, que produzca los menores cambios estructurales posibles de la materia extraída.

Generalmente, las técnicas más utilizadas, dada su simplicidad, son por extracción mecánica en donde básicamente se suele rallar, cortar o triturar la materia prima con el fin de romper las células vegetales y liberar el almidón. Atendiendo si se aplican estas técnicas en húmedo o en seco se puede variar tanto la calidad del almidón como la cantidad, siendo posible obtener rendimientos de entre el 25-55% aproximadamente respecto a la harina, dependiendo de la materia prima [23]. En las técnicas de extracción alcalina se hace uso de solvente sobre las harinas para la solubilización y separación de la proteína, extrayendo así un almidón puro. En esta técnica se hacen variar las temperaturas, concentraciones del álcali y los tiempos. En función de estos se pueden obtener extracciones con un rendimiento del 85-95% [39]. A pesar de ello, esta técnica de extracción suele alterar las propiedades fisicoquímicas de las partículas de almidón. Otra de las técnicas bastante llamativa es aquella denominada “extracción enzimática” la cual, realizando el mismo procedimiento de la extracción mecánica y haciendo uso de una solución a la que se le añade una enzima, como puede ser la celulasa o la proteasa, se pueden obtener rendimientos del 89%, obteniendo un almidón de mayor calidad y una menor cantidad de molienda y de aporte de energía para la extracción de almidón a diferencia de las otras técnicas [40].

El almidón puede ser extraído de numerosas fuentes naturales como, por ejemplo, de tubérculos como la patata o la mandioca, de granos como el sorgo o la cebada, o de los cereales como la quinoa o el maíz. Sin embargo, no es lo mismo el almidón de un tubérculo, una raíz o un grano de legumbre. De estos últimos es más complicada la extracción de los gránulos de almidón dado que sus cadenas son más cortas en comparación con los otros [4]. La manera general de proceder en la extracción mecánica de almidón de los tubérculos es siempre igual, además de ser fácilmente aislable por la baja cantidad de proteínas y grasas que estos poseen. Básicamente, se debe liberar el almidón mediante la rotura de las células vegetales al rallar o aplicar cualquier proceso de transformación de reducción de la materia. De una manera más metódica, se puede mencionar diversos pasos entre los que se incluye

el lavado de la materia, la transformación de la materia por reducción, separación del almidón por decantación o centrifugado, deshidratación y secado [23].

En este caso, se separaron las cantidades de materia obtenida en dos grupos (con ácido cítrico y sin), a las que previamente se le sometió a un lavado superficial para eliminar impurezas y se les retiraron las raíces y partes en estado de descomposición.

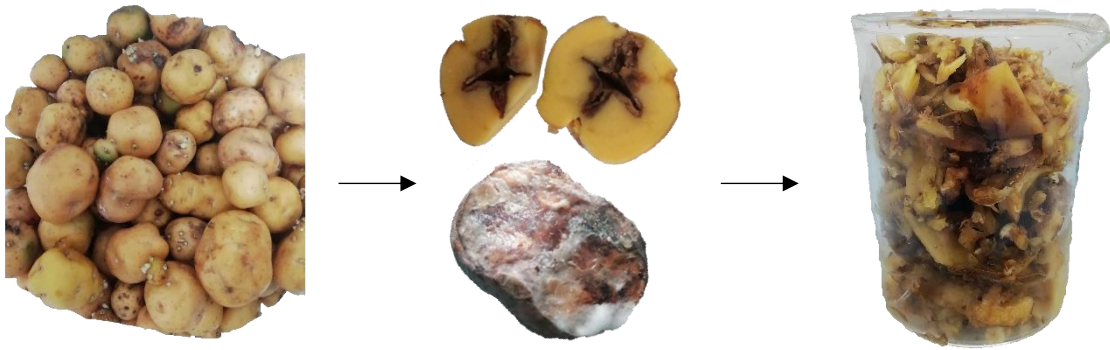


Figura 10. Lavado de la patata y eliminación de defectos

Posteriormente, sin pelar, puesto que se consideró que durante este proceso se perdía cierta cantidad de almidón, se cortaron en rodajas para romper las células vegetales y facilitar la liberación del almidón.



Figura 11. Patatas cortadas en rodajas

Para comprobar el comportamiento de la materia frente a la oxidación, y otros parámetros como su influencia en el rendimiento en la extracción, retrogradación, temperatura de gelación, etc., uno de los grupos de cada variedad fue bañada en una solución de agua destilada con ácido cítrico al 3% y la otra sin baño. Los grupos que no fueron mezclados con la solución de ácido cítrico no presentaron una excesiva oxidación tras 30 minutos expuestos al ambiente. Después, las muestras se introdujeron en un horno a 60°C para deshidratar la materia.

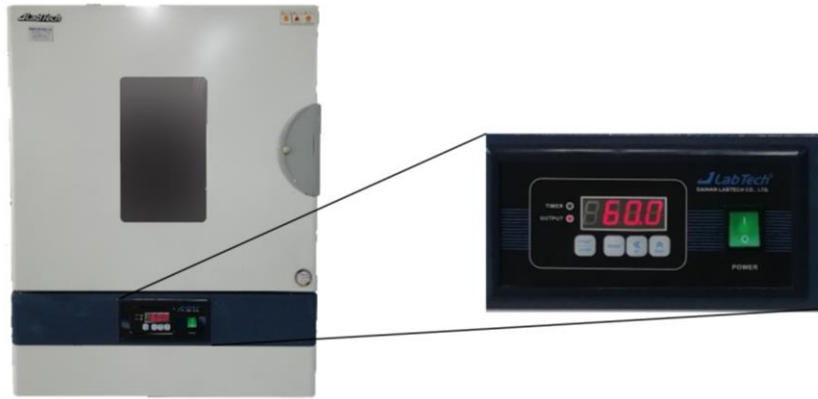


Figura 12. Horno programado a 60 °C

Tras 24-36h en el horno, se podían observar los efectos del ácido cítrico durante el secado. El grupo con ácido mantenía un color más natural y fresco frente al que no, el cual parecía que se había enmohecido. Esto tendría consecuencias en el color final del almidón.

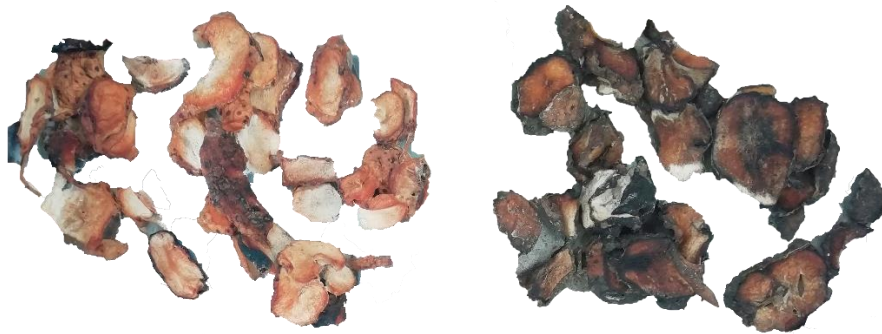


Figura 13. Estado de las patatas tras el secado. Patatas con AC a la izquierda y sin AC a la derecha

A continuación, la materia completamente deshidratada pasaba a ser molida con una molienda manual tradicional donde lo importante no es obtener un granulo muy fino sino simplemente hacer un material fácil de triturar.

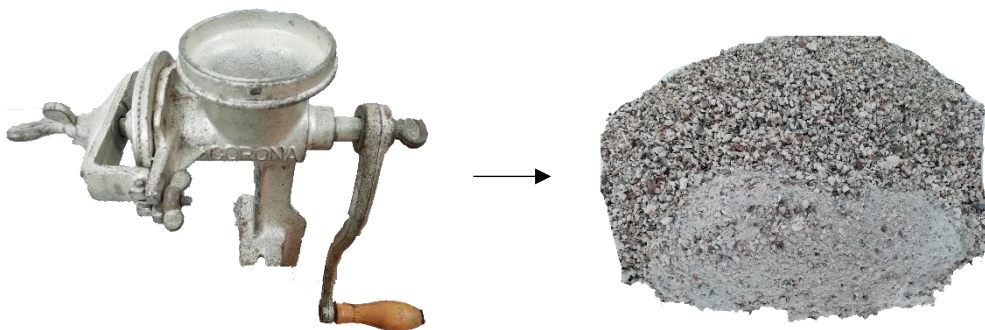


Figura 14. Molienda de las patatas y aspecto tras molienda

Posteriormente, se tritura la materia hasta convertirla en harina. Este proceso de molienda y triturado tiene el inconveniente de que, aunque aumenta el grado de fragmentación del almidón, se obtiene mayores cantidades de almidón dañado, lo que repercute a las propiedades tanto físicas como químicas finales de este [41].

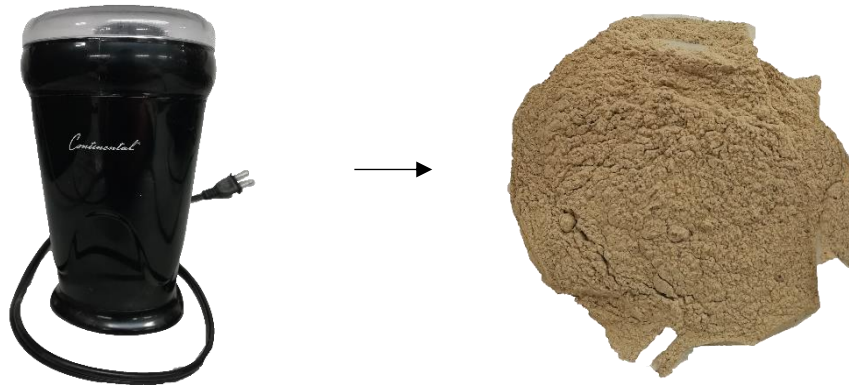


Figura 15. Triturado de las patatas y aspecto tras triturar

Esta harina pasaba a ser mezclada con agua destilada en abundancia para separar la fibra de la harina, y con ayuda de unos trapos, se filtró hasta dos veces, la segunda de ellas usando dos trapos juntos para mejorar la filtración.

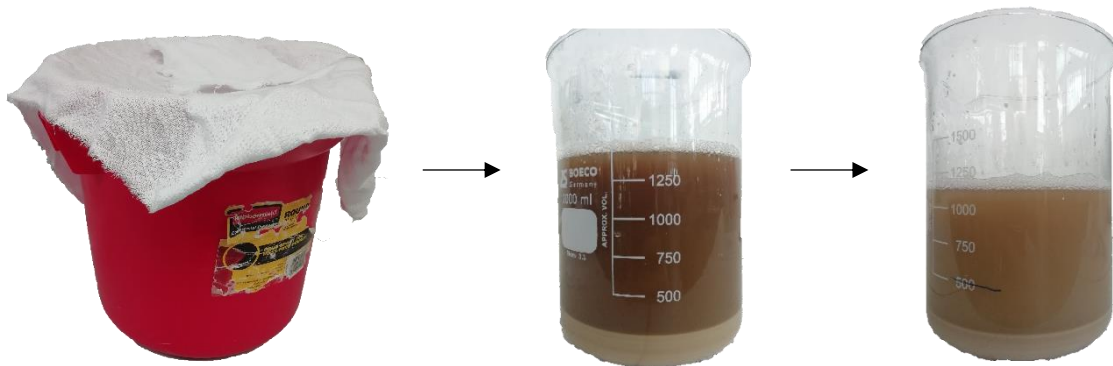


Figura 16. Filtrado de la harina obtenida

La suspensión que quedaba se pasó a unas bandejas para meterlas al horno y evaporar el agua residual tras la filtración. Finalmente, tras 36-48h, quedando una corteza de almidón, se llevó a la trituradora para obtener la materia final en harina.



Figura 17. Triturado de la corteza de almidón obtenida tras filtrar y secar

III.3. Técnicas y ensayos de caracterización

Este apartado incluirá todas las técnicas empleadas en la caracterización y/o simulación. Para cada una de las técnicas, se aportará la información relevante para garantizar la reproducibilidad: equipo, modelo, fabricante (ciudad, país), normativa, condiciones de ensayo, n° de muestras ensayado, parámetros que se han obtenido.

III.3.1. Composición química

En este apartado se incluyen las técnicas que hacen referencia a la composición química de los almidones extraídos. Para ello se realiza un análisis proximal o análisis composicional, un análisis de amilosa, para conocer el contenido de amilosa y amilopectina, y análisis espectrofotométrico, para determinar grupos funcionales.

III.3.1.1. Análisis proximal

El análisis o composición proximal pretende averiguar de la manera más precisa posible el contenido de humedad, ceniza, lípidos, proteínas y almidón que posee una harina en este caso. Esta técnica comprende un conjunto de métodos para determinar el contenido de cada sustancia mencionada. Por ejemplo, Lucas et al. (2012) [42] en su estudio sobre la caracterización de harina y almidón obtenidos a partir de plátano guineo (*Musa sapientum* L.) hizo uso del Método 46-13, AACC, 2000 para la determinación de la proteína cruda, el Método 925.10, AOAC, 2000 para la determinación de la humedad, el Método 30-25, AACC, 2000 para la grasa y el Método 08-01, AACC, 2000 para las cenizas, siendo posible aplicar diferentes técnicas.

En este caso, las pruebas se llevaron a cabo en la Universidad del Quindío, en Armenia, donde para la determinación de los niveles de humedad se siguió la metodología AOAC 925.10; para los de cenizas, un indicador de los minerales con propiedades

metabólicas que posee un alimento tras la quema de la materia orgánica [43], la AOAC 923.03; para la fibra bruta, la AOAC 962.09; para la grasa total, la AOAC 920.39; y para el de proteínas, la AOAC 954.01.

III.3.1.2. Determinación del contenido total de amilosa por colorimetría

El contenido de amilosa se determinó siguiendo el modelo llamado BASIC PROTOCOL [44], la norma UNE-EN ISO 6647-1 y el documento [45], una guía simplificada de la norma UNE. Esta técnica se basa en la coloración de la mezcla debido al efecto de afinidad entre las formas helicoidales de la amilosa y el yodo. Se sabe, de acuerdo con otras técnicas similares, que las ramificaciones exteriores de la amilopectina pueden ocultar o distorsionar el contenido de yodo produciendo una sobrestimación de los valores reales de contenido de amilosa. Este método tiene en consideración este aspecto. El procedimiento seguido es el siguiente:

- Desgrasado de las muestras de almidón siguiendo el BASIC PROTOCOL: donde se preparan muestras de 5 gramos en un dedal de extracción de celulosa, el cual, se coloca en un extractor Soxhlet con una solución de metanol al 99% a 150°C durante 7 horas para extraer los lípidos causantes de interferencias en las mediciones entre las interacciones amilosa-yodo. A continuación, se deja a 60°C en el horno durante 12 horas obteniendo así el almidón desgrasado.



Figura 18. Equipo Soxhlet usado para el desgrasado

A partir de aquí se siguieron las indicaciones de la norma y la guía mencionada con anterioridad:

- Dispersar el almidón sin lípidos: atendiendo a la capacidad de frasco volumétrico, se recalcularon los valores en base a ellos. Se prepararon los reactivos solicitados para determinar los niveles de amilosa. En este caso, se pesaron 40 mg del almidón libre de lípidos en un frasco volumétrico de 50 mL y se prepararon las disoluciones con los reactivos para formular las soluciones finales.
- Determinar la absorbancia de la solución de almidón dispersa: donde se mezclarán 1 ml de las soluciones anteriores, en diferentes matraces aforados, con 40 ml de agua destilada para luego añadir 0,5 de ácido acético y 1 de lugol, ajustar hasta 50 ml, de nuevo con agua, mezclar y esperar 20 min con las muestras completamente a oscuras hasta que se desarrolle el color. Finalmente, y después de obtener la curva de calibración, se medirá con un Espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific Genesys 20 la absorbancia de las mezclas a 620 nm frente a una disolución en blanco como referencia para plotear los resultados, comparar con los valores estándar y determinar el contenido de amilosa de los almidones ensayados. El ensayo se realiza por triplicado y se obtiene el valor promedio de ellos.



Figura 19. Espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific Genesys 20

- Obtención de la gráfica de calibración: donde se preparan las muestras de calibración siguiendo el mismo procedimiento que para las muestras a analizar. Las muestras poseerán las concentraciones proporcionadas por la norma UNE.

Tabla 2. Serie de disoluciones de calibración (tabla adaptada de la Norma UNE-EN ISO 6647-1)

Fracción en masa de amilosa en el arroz blanco %, en base de arroz seca	Amilosa de patata (ml)	Amilopectina (ml)	0,09 mol/l de hidróxido sódico (ml)
0	0	18	2
10	2	16	2
20	4	14	2
25	5	13	2
30	6	12	2
50	10	8	2

- Una vez preparadas las muestras se llevan al equipo de medición y se genera la gráfica de calibración requerida.



Figura 20. Soluciones de amilosa con Lugol en diferentes concentraciones según la norma para la curva de calibración

III.3.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Dicha técnica ofrece información precisa acerca de los tipos de moléculas que componen un material cuando una luz infrarroja con diferentes longitudes de onda incide sobre este. La energía que es absorbida por una molécula es representativa de cada energía de enlace interatómico, es decir, que cuando la energía infrarroja es equivalente a la vibratoria del enlace de la molécula esta es absorbida. Todo el espectro infrarrojo queda recogido en forma de gráfica. El equipo utilizado en este caso es un espectrómetro IR Prestige-21 FTIR, Shimadzu.



Figura 21. Espectrómetro IR Prestige-21 FTIR, Shimadzu

Para llevar a cabo el ensayo, primero se debía hacer un background con una muestra de bromuro de potasio. Esta, previamente molida con un pequeño mortero, se introducía en un molde metálico, se prensaba con una prensa manual hasta que se volvía transparente y se introducía en el espectrómetro para su análisis. Para ensayar las muestras se procedió de la misma manera, mezclando una parte muy pequeña de los almidones con el bromuro de potasio. También se efectuaron pruebas espectrofotométricas a las películas de almidón con AC que fueron validadas para su análisis. Para ello, se recortaron fragmentos de los films y se analizaron mediante reflexión total atenuada (ATR).

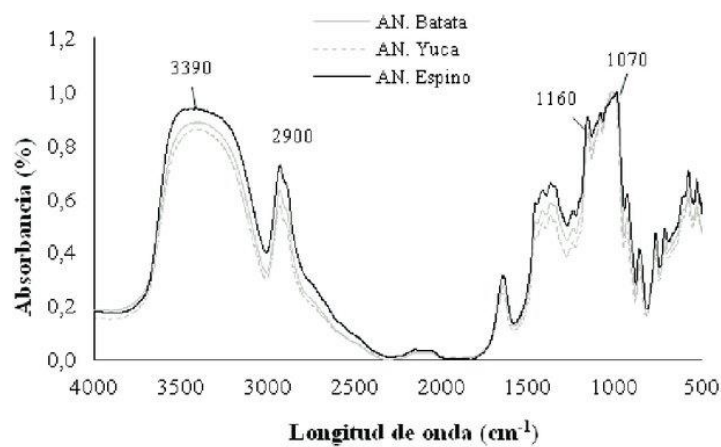


Figura 22. Figura tipo de un análisis FTIR (figura obtenida de [46])

III.3.2. Análisis morfológico

En este apartado se incluyen las técnicas de caracterización que hacen referencia a la morfología de los almidones extraídos. Para ello, se analizan los gránulos visualmente mediante microscopia electrónica de barrido, se analiza el granulo mediante software de análisis de imágenes para determinar tamaños y circularidad, y se determina la cristalinidad u ordenación de las moléculas, en este caso de amilosa y amilopectina, mediante difracción de rayos X.

III.3.2.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica consistente en la proyección de electrones sobre la superficie (aumentos) a analizar. Una vez inciden sobre el material estos “rebotan” emitiendo diferentes energías (de rayos x, electrones secundarios, retro-dispersados) que se recogen, según el detector disponible, en forma de señales evaluables, visibles. Esta técnica permite conocer tanto la morfología como las composiciones químicas de los materiales.

Para observar el tamaño, geometría, estado y/o circularidad de los granos de almidón se hace uso de un microscopio electrónico de Barrido (FEI Quanta 200). Las muestras de almidón fueron sometidas a un recubrimiento de oro para favorecer la conductividad de los electrones. Se utilizó un voltaje de 20 kV con magnificaciones de 400x, 1000x y 5000x. Además, se usaron dos detectores para la apreciación de las imágenes: un detector de electrones secundario (SE), el cual ofrece imágenes de muy elevada resolución en blanco y negro; y un detector de electrones retro-dispersados (BSE), el cual permite obtener imágenes con distintas tonalidades de grises que representan diferentes fases en la superficie, a costa de poseer menor resolución.



Figura 23. Microscopio electrónico de Barrido, FEI Quanta 200

III.3.2.2. Granulometría

El análisis de la granulometría del almidón puede proporcionar información acerca de las características mecánicas que puede aportar al ser plastificado en base al estado de los gránulos durante su extracción o de la capacidad de absorción de humedad en base a la porosidad que presenten. También, atendiendo al tamaño de estos, se puede saber cuál poseerá un mejor grado de gelificación.

Según Nielsen, S. (2017) [47], en su manual de laboratorio de análisis de alimentos, demostró que el tamaño de partículas de gran tamaño retardaba la gelificación de la materia para extraerla para la elaboración de snacks, mientras que partículas de tamaño menor favorecía la gelatinización además de proporcionar una baja viscosidad al compuesto.

Sin embargo, según Fennema et al. (2010) [48], en su trabajo sobre química de los alimentos, reportaban que la gelatinización no se debe exclusivamente al tamaño de grano, sino que hay otros factores como la temperatura y la presencia de compuestos diversos que están presentes junto al almidón, como las proteínas o los lípidos, que pueden retardar o impedir el fenómeno de gelificación.

El ensayo se realizó sobre las imágenes tomadas con el microscopio. Las muestras fueron analizadas en cuanto circularidad, basada en la **Fórmula 1**. y evaluada en base a un baremo entre 0 y 1, donde 0 representa una forma irregular y alargada y 1 la circularidad perfecta; y distribución del tamaño de grano, mediante el software Digimizer. Los datos obtenidos se llevan al software Origin y se genera el histograma de tamaño de grano y circularidad.

$$circularidad = 4\pi (\text{Área}/\text{Perímetro}^2) \quad [1]$$

III.3.2.3. Difracción de rayos x (DRX)

La aplicación principal de esta técnica en el proyecto es la determinación del porcentaje de cristalinidad de las muestras de almidón extraídas. De todas las técnicas existentes para este propósito, la DRX es la que aporta resultados más fiables. El grado de cristalinidad dependerá de la organización de las moléculas de amilosa y amilopectina, principalmente por las ramificaciones cortas de amilopectina agrupadas [49]. Asimismo, la difracción de rayos x permite desde determinar la cantidad de compuestos cristalinos hasta sus tamaños. Permite también conocer los coeficientes de dilatación de térmica o la simetría de los cristales. Esto es posible gracias a las interferencias ópticas que se producen cuando el rayo x emitido se difracta al atravesar un espesor comparable a la longitud de onda que

poseen dichas ondas, de Angstroms, como lo son las distancias interatómicas de los compuestos.

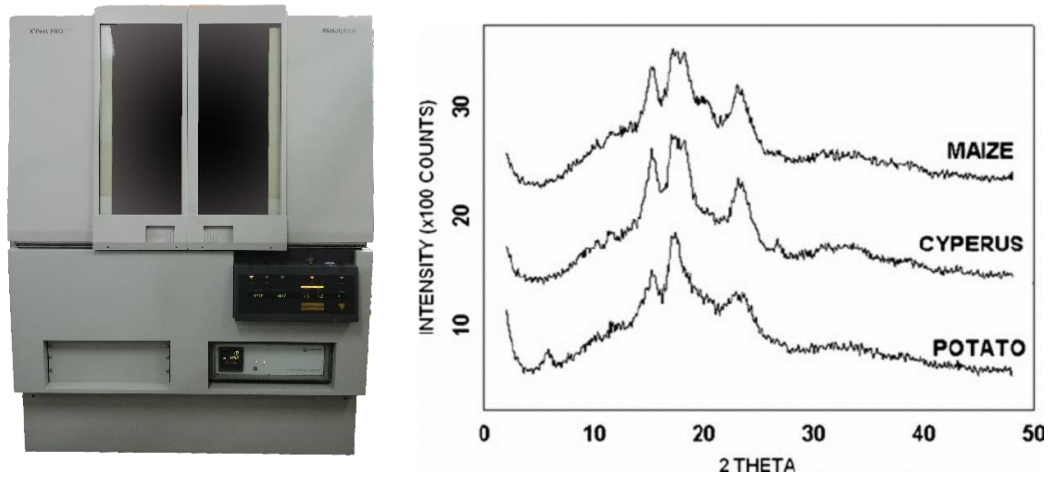


Figura 24. A la izquierda un difractómetro de geometría Bragg-Brentano X-PERT PRO MPD de Panalytical. A la derecha, una figura tipo de un análisis de DRX (obtenida de [50])

El equipo utilizado en esta técnica es un difractómetro de geometría Bragg-Brentano X-PERT PRO MPD de Panalytical. Lo que se hizo es ubicar el polvo de almidón sobre una capa de vidrio bajo una condición de radiación Cu-K α a 40 kV y 30 mA. Se realizaron barridos con un ángulo de difracción 2θ desde 5 a 30°, tal y como lo analizan otros autores [51, 52] con incrementos de 0,014°, un tiempo de medida de 0,4 segundos y una rotación de 15°.

Para determinar el porcentaje de cristalinidad se hará uso de la **Fórmula 2**. Donde, χ_c , representa el porcentaje de cristalinidad; A_c , el área encerrada entre y el difractograma y la línea base creada; y T , que es la suma del área cristalina, A_c , y el área amorfa, A_a , que queda por debajo de la línea base creada.

$$\chi_c = \left(\frac{A_c}{T} \right) \cdot 100 \quad [2]$$

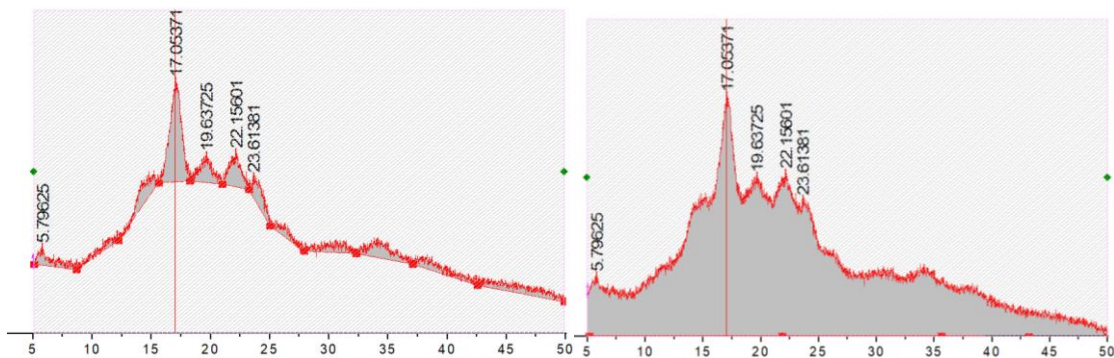


Figura 25. Método de obtención del área amorfa y total mediante análisis de gráficas con Origin

III.3.3. Propiedades térmicas

En este apartado se incluyen los ensayos que permiten conocer la respuesta de los almidones extraídos ante cambios de temperatura. Para ello, se realizó un análisis de calorimetría diferencial de barrido para conocer temperaturas de gelación, y un análisis termogravimétrico para conocer la estabilidad térmica.

III.3.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica posee una atención especial en la caracterización de materiales puesto que ofrece mucha información a lo largo de un proceso térmico. Consiste en evaluar el flujo calorífico que se produce entre una muestra a analizar y la de referencia. Este flujo manifiesta cuando la muestra sufre un estado de transición en donde la se absorbe o se desprende energía, y para recoger esa información, la de referencia se mantendrá casi a la misma temperatura durante todo el experimento para equilibrar el sistema y poder medir el flujo de calor. Mediante esta técnica se pueden conocer las temperaturas de transición vítrea, de fusión, de cristalización, o de degradación de un material polimérico o incluso la temperatura de gelatinización y la retrogradación si se trata de almidón, por ejemplo.

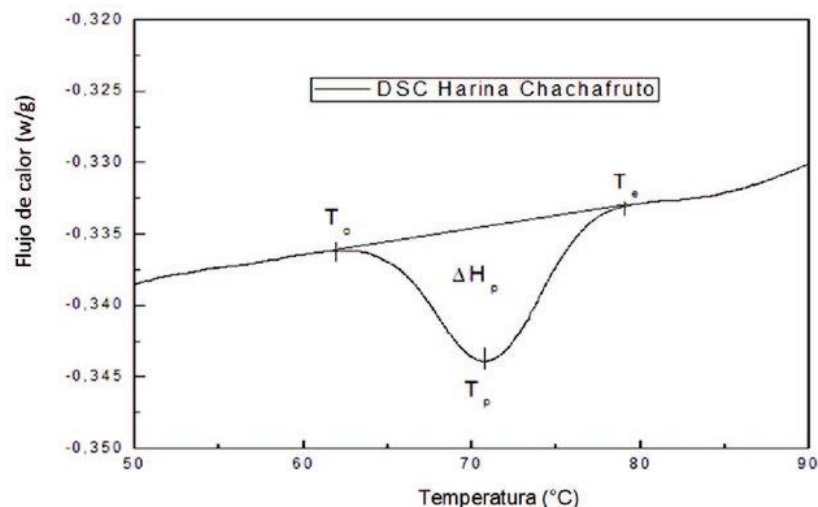


Figura 26. Figura tipo de gráfica DSC de gelatinización (figura obtenida de [53])

En este caso, se utilizó un equipo Mettler Toledo modelo DSC 1 y el software de análisis STARE System. El análisis se llevó a cabo para determinar la temperatura de gelatinización de los diferentes almidones con plastificantes como el agua, la glicerina y el aceite de aguacate. El procedimiento consiste en introducir en un crisol de aluminio 1mg de almidón y, haciendo uso de una micropipeta, 10 ml del plastificante correspondiente. Este crisol, previamente sellado, se introduce en el equipo y se le somete a un ciclo calorífico de 25 a 120 °C con una gradiente de temperatura de 10°C/min para la mezcla almidón-agua y

de 25 a 150°C a 10°C/min para las de almidón-glicerina. Este experimento se reprodujo 3 veces por almidón y se obtuvo el promedio de estas. Mediante el software mencionado, se obtienen las curvas que muestran las temperaturas iniciales (T_i), finales (T_f), la pico (T_p) y la entalpia de gelatinización (ΔH_p).



Figura 27. Mettler Toledo modelo DSC 1

III.3.3.1.1. Retrogradación

La retrogradación es un fenómeno por el cual los almidones tienden a reordenar o recristalizar las moléculas de amilosa y amilopectina. Se suele dar más sobre las moléculas de amilosa por poseer cadenas moleculares no ramificadas más pequeñas, de ahí que en la industria de la alimentación se usen a veces los almidones cerosos, prácticamente compuesto por amilopectina en su totalidad, para prevenir este tipo de degradación. La retrogradación es dependiente de la temperatura de almacenamiento y de la composición del almidón [54]. En el caso de las películas plastificadas, en este estado se puede encontrar como un 90% del material en estado amorfo cuya región metaestable tiende automáticamente a retrogradarse, generando la alineación de las cadenas para formar lamelas cristalinas lo que ocasiona la expulsión de las moléculas de agua y plastificante y que, por ende, todas las propiedades del material termoplástico se degeneren [55]. Esta característica de los almidones puede ser evaluada mediante numerosas técnicas, pero en este caso será con el DSC con la que se intentará determinar el grado de recristalización. Mediante el DSC se deberán observar los cambios de entalpia ocasionadas por la pérdida de las estructuras del almidón retrogradado durante el calentamiento [49]. Para medir esta propiedad lo que se hace, una vez se ha llevado la formulación de almidón-agua y de almidón-glicerina en el DSC, es almacenar la muestra a baja temperatura en un congelador, por ejemplo, y mantenerla durante varios días para luego someter a dicha muestra a un

nuevo programa de calentamiento en DSC. En este caso, el ciclo calorífico utilizado es de 25 a 120 °C con un gradiente de 10°C/min para la mezcla almidón-agua y de 25 a 150°C a 10°C/min para las de almidón-glicerina.

III.3.3.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Esta es una técnica muy popular en las industrias químicas y farmacéuticas, aplicado a materiales como los polímeros, alimentos o productos farmacéuticos. Está basada en la medición de la pérdida de masa en función de la temperatura bajo un programa térmico. Dado que la información que ofrece está asociada solo a valores de pérdida de masa, se trata de una técnica que no ofrece motivos por los cuales está sucediendo esas pérdidas y suele requerir de un análisis complementario, como el DSC, para conocer detalles. Es posible que no se observen pérdidas de masa y le esté ocurriendo algo material que se está analizando y sí que se observen procesos endotérmicos o exotérmicos en el DSC. Es por eso por lo que esta técnica esta especialmente diseñada para conocer la degradación de un material, las fases de secado o el control de reacciones, procesos donde se producen pérdidas de masa. A continuación, se puede observar una imagen que muestra las diferencias de resultados ofrecidos por un TGA y un DSC.

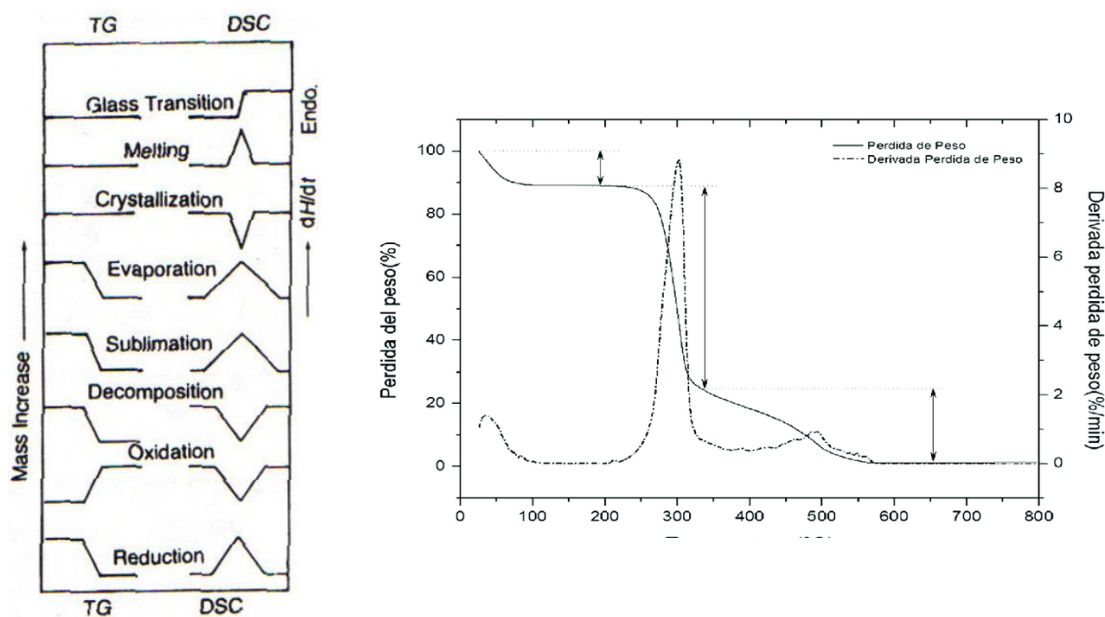


Figura 28. Comparación de resultados de TGA frente a DSC (figura obtenida de [56]) a la izquierda. Figura tipo de un análisis mediante TG (figura obtenida de [57]) a la derecha

En este caso, se utilizó un equipo Mettler Toledo modelo TGA 1 y el software de análisis STARe System. El análisis se llevó a cabo para determinar la temperatura a la que el almidón es estable térmicamente y conocer el porcentaje de humedad. El procedimiento consiste en introducir en un crisol cerámico entre 4 y 5 mg de almidón. Este crisol,

previamente se introduce en el equipo y se le somete a un ciclo calorífico de 25 a 120 °C con una gradiente de temperatura de 10°C/min. Este experimento se reprodujo 1 vez por almidón. Mediante el software mencionado, se obtienen y se analizan las curvas arrojadas.



Figura 29. Mettler Toledo modelo TGA 1

III.3.4. Obtención de las películas de film

El método utilizado para la fabricación de los films se llama “solvent casting”. Esta técnica es una de las más utilizadas dada su sencilla ejecución, reproducibilidad y bajo costo del equipo [17, 58, 59]. Esta técnica consiste en preparar soluciones y removerlas a cierta temperatura para favorecer el entrecruzamiento de las cadenas moleculares de los componentes. Cuando se consigue una masa viscosa, se vierten sobre placas acrílicas y se extiende para generar una película lo más uniforme posible. Posteriormente, se dejan secando unos días hasta que el solvente, generalmente agua, se evapora, quedando el material plastificado.



Figura 30. Placas de acrilonitrilo usadas para fabricar films

En este caso se realizaron distintas concentraciones para la fabricación de films a fin de encontrar la que mejor resultado ofrezca. Se realizaron soluciones con 300 mL de agua destilada en todas ellas sobre formulaciones al 72,73/26,27, 70/30, 65/35 y 60/40, de almidón-glicerol. Todas las formulaciones fueron removidas en un recipiente calentado por un baño termostático (PolyScience) a 180 rpm usando un agitador de cabeza (IKA RW20 digital) durante 25-35 min a 90°C, asegurando que se produce la gelificación del almidón. Las masas obtenidas se extendieron manualmente sobre unas placas acrílicas y se dejaron secando a temperatura ambiente durante 48 h, aproximadamente. Las películas finales se retiraron de la placa y se almacenaron durante una semana hasta la realización de los análisis.



Figura 31. A la izquierda el agitador de cabeza de IKA modelo RW20 digital. A la derecha el baño termostático de PolyScience

III.3.4.1. Caracterización mecánica de las películas

Para la caracterización mecánica de las películas fabricadas se hará uso del ensayo de tracción. Esta técnica es una de las más importantes e informativas de los materiales dentro de las diferentes técnicas de caracterización mecánica. Básicamente, y de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 527-1:2020, el ensayo consiste en someter a una tensión de tracción a una muestra del material con un tamaño normalizado a una velocidad o carrera constante hasta la fractura. Durante el ensayo, el software de recogida de datos utilizado, TRAPEZIUM 2, arroja datos en forma de gráfica donde se puede observar diversos términos, siendo los más relevantes la tensión o resistencia máxima soportada, σ_m , conocida como el primer máximo local, expresada en MPa, la deformación hasta la rotura conocida como la deformación el incremento de longitud frente la referencia inicial, expresada en %, y el módulo de elasticidad o de Young, conocida como la pendiente de la curva

esfuerzo/deformación en base a dos puntos de deformación en la zona elástica, expresada en MPa. Los resultados se dan como el promedio de 5 ensayos diferentes por tipo de película de almidón.

Para llevar a cabo el ensayo se utilizó una máquina de ensayo universal AG-IS Shimadzu. La longitud de calibración de las probetas fue de 100 mm y se ensayaron a una velocidad de tracción de 5 mm/min, con unas mordazas de caucho y una cédula de carga de 500 N.



Figura 32. Máquina universal de tracción AG-IS Shimadzu

III.3.4.2. Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

Para determinar la permeabilidad de las películas fabricadas mediante 'solvent casting' se aplicó la norma ASTM E96. La prueba se realizó por triplicado ubicando en unos vasos las películas cortadas en forma de oblea del mismo diámetro con agua destilada a 1 cm del borde superior de estos. De acuerdo con la norma, se tomaron mínimo 8-10 medidas.



Figura 33. Vaso usado para análisis WVP al a izquierda. Obleas de los films a la derecha

Estos vasos se introdujeron en una cámara de intemperismo de la marca LabTech, modelo LHT0150E y se pesaron cada 24 horas en una balanza electrónica durante los días necesarios para poder validar el experimento. En este caso, los días variaron según la disponibilidad de las películas puesto que se montaban según pasaban 7 días tras la fabricación de estas. La cámara de intemperismo se encontraba a una humedad relativa del 50% y a una temperatura de 23°C.



Figura 34. Cámara de intemperismo de la marca LabTech modelo LHT0150E

Los valores de la tasa de permeabilidad al vapor de agua pueden ser determinadas tanto gráfica como numéricamente. En este caso se determinarán de manera numérica de acuerdo con la **Fórmula 3.** de la norma ASTM E96 donde G , es el cambio de masa en gramos (g); t , el tiempo en horas (h); G/t , la pérdida de masa por unidad de tiempo (g/h), representada por la pendiente de la recta; e , es el espesor de la película en metros (m); A , el área de transmisión de vapor (la más pequeña obtenida entre la boca del vaso y de la tapa); y Δp , la diferencia de presiones por dentro y fuera del vaso (Pa). 0,002

$$WVP = \frac{G \cdot e}{t \cdot A \cdot \Delta p} \quad [3]$$

IV. RESULTADOS

En este apartado se detallan, de acuerdo con los objetivos parciales del proyecto, los resultados obtenidos durante las pruebas de caracterización y se analizan, contrastando con resultados de otros autores.

IV.1. Rendimiento en la extracción

Para determinar el rendimiento obtenido durante la extracción mecánica en frío se halló el porcentaje de almidón final respecto a la materia inicial. Este dato es importante ya que es interesante conocer lo rentable que puede ser el uso de una materia u otra en la industria para de algún modo explotar su potencial o desestimar su uso. La **Tabla 3.** muestra los resultados obtenidos según el peso que se tenía al inicio de la extracción por variedad de patata:

Tabla 3. Rendimientos obtenidos durante la extracción de los almidones. Variedad criolla sin AC (CSAC), criolla con AC (CCAC), sabanera sin AC (SSAC), sabanera con AC (SCAC), pastusa sin AC (PSAC) y pastusa con AC (PCAC)

Variedad	BRUTO		HARINA		ALMIDON	
	Peso (kg)	Peso (kg)	%	Peso (kg)	% (harina)	% (bruto)
CSAC	5,027	0,961	19,12	0,378	39,33	7,52
CCAC	5,029	0,962	19,13	0,468	48,65	9,31
SSAC	3,245	0,816	25,16	0,331	40,59	10,2
SCAC	3,293	0,8	24,3	0,353	44,15	10,72
PSAC	1,951	0,427	21,88	0,181	42,39	9,28
PCAC	2,030	0,440	21,65	0,191	43,52	9,43

El rendimiento obtenido fue de un 7,52 al 9,31% para la patata criolla, de un 10,2 a un 10,72% para la sabanera y de un 9,28 a un 10,61% para la pastusa, aunque hay que tener en cuenta que los almidones no estaban totalmente puros y poseían fibra. Estas variaciones se deben básicamente a los cambios sucedidos durante la extracción, pues influye mucho tanto quien lo hace, como lo hace y en donde se hace, como en el caso de la criolla sin AC, donde se utilizó un recipiente para la filtración distinto que en los siguientes. Asimismo, el rendimiento obtenido de las variedades que poseen AC es ligeramente superior de las que

no lo poseen. Sin embargo, se puede afirmar que estas diferencias no son representativas y que el hecho de añadir AC durante el secado de la patata no supone un motivo suficiente para determinar que su presencia es la razón de obtener rendimientos ligeramente superiores a sus homólogos que no lo poseen, ya que, además, tan solo se le añadieron 6 g de AC diluidos en 200 mL de agua destilada por cada 2 kilos de patata. Sin embargo, hay autores que reportan rendimientos superiores con el uso de ácidos, aunque no aportan una razón concreta de lo sucedido [60, 61].

Estos resultados no difieren mucho de los obtenidos por otros autores sobre la extracción de almidón de patata como Chuwa et al. (2017) [62], quienes, mediante extracción mecánica de la patata, obtuvieron un 11,16% de rendimiento, o Orezza et al. (2017) [63] que, por el mismo método, con algunas variaciones, obtuvo entre un 5 y un 11-7% según la variedad de patata usada. Por su parte, Sraboni et al. (2011) [64] obtuvieron un mayor rendimiento del 14,49% pero utilizando metabisulfito de sodio mediante procedimiento estándar para la extracción. Ammar Altemimi (2018) [65] mediante centrifugación obtuvo rendimientos de entre un 7 y un 16,5% según los valores experimentales tomados para cada ensayo de extracción. Por tanto, se puede afirmar que los valores obtenidos por extracción mecánica en frío son buenos en comparación con los obtenidos por los autores mencionados.

IV.2. Composición química

En este apartado se muestran los resultados de las técnicas explicadas correspondientes al **Apartado III.3.1.**

IV.2.1. Composición de los almidones

Para la todas las variedades de almidón de patata de este estudio, se encuentran niveles composicionales bastante similares, seguramente debido a la cercanía, o misma procedencia, de cultivo o condiciones agronómicas. Estos resultados están en consonancia con los reportados por [66, 67] quienes usan patatas de la misma región, la andina, como las de este proyecto. Los valores de ceniza (0,28%-0,49%), proteína (0,38%-0,51%) y lípidos o grasa total (0,17%-0,30%) suele ser baja en las patatas [68]. En promedio, se tiene que la variedad criolla presenta mayores niveles de grasa total que el resto; la sabanera, de humedad y proteína; y la pastusa, de cenizas y fibra bruta.

Tabla 4. Composición química proximal de los almidones de patata

Variedad	% Humedad	% Cenizas	% Fibra bruta	% Grasa total	% Proteína
CSAC	8,52 ± 0,02	0,42 ± 0,03	0,12 ± 0,02	0,22 ± 0,015	0,46 ± 0,011
CCAC	9,02 ± 0,01	0,31 ± 0,05	0,09 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,30 ± 0,01
SSAC	9,35 ± 0,015	0,30 ± 0,01	0,11 ± 0,016	0,21 ± 0,02	0,51 ± 0,01
SCAC	10,09 ± 0,02	0,28 ± 0,02	0,07 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,38 ± 0,012
PSAC	7,95 ± 0,011	0,49 ± 0,01	0,21 ± 0,02	0,21 ± 0,02	0,49 ± 0,04
PCAC	8,78 ± 0,015	0,39 ± 0,09	0,17 ± 0,015	0,19 ± 0,02	0,39 ± 0,03

IV.2.2. Contenido de amilosa aparente

Tal y como se puede observar en la **Figura 35.**, cada una de las variedades presentan contenidos de amilosa elevados, no encontrando diferencias significativas entre ellas, siendo la variedad de patata pastusa la que menor promedio presenta de las tres. El valor del contenido de amilosa de la patata pastusa difiere bastante del obtenido por Pineda et al. (2020) [66], quienes, en su estudio sobre la caracterización fisicoquímica de almidones de seis cultivares de papa nativos de la región andina colombiana, reportaron un 39%. Este mismo autor obtuvo valores de entre un 29-40% de amilosa entre los diferentes tipos de patata estudiada. Los valores generales obtenidos se acercan más a los obtenidos por Fonseca et al. (2021) [67], quienes, en su estudio sobre caracterización fisicoquímica y estructural de almidones de raíces y tubérculos andinos cultivados en Colombia, reportaron valores de entre un 27-34%. Los valores obtenidos en este estudio oscilan entre un 27-32%.

Como se puede apreciar, existe una disminución de los valores de contenido de amilosa cuando se añade AC. El almidón es capaz de unirse al yodo hasta un 19-19,7% de su peso, siendo esta capacidad de unión al yodo la que reflejará la cantidad de almidón que se obtenga en el análisis. Singh & Ali (2008) [69], en su estudio sobre las propiedades de los almidones modificados por diferentes ácidos, obtuvieron reducciones de los valores de capacidad de fijación de yodo en todos los almidones con todos los ácidos usados. Esto se debe a que el ácido hace que se destruyan las estructuras helicoidales del almidón por efecto de la hidrólisis, reduciendo así la cantidad de interacciones amilosa-yodo [70]. Sin embargo, hay quien reporta un efecto contrario, obteniendo valores de amilosa superiores para almidones tratados con algún ácido, incurriendo en que este despolimeriza fracciones de amilopectina y que la hidrólisis ácida deriva en aumentos de los niveles de amilosa [60].

Tabla 5. Porcentaje y relación de amilosa y amilopectina

Variedad	Amilosa (%)	Amilopectina (%)	Amilosa/amilopectina Ratio
CSAC	31,96 ± 5,34	68,04 ± 5,34	0,47 ± 5,34
CCAC	30,73 ± 4,56	69,27 ± 4,56	0,44 ± 4,56
SSAC	31,59 ± 5,79	68,41 ± 5,79	0,46 ± 5,79
SCAC	30,88 ± 5,03	69,12 ± 5,03	0,45 ± 5,03
PSAC	29,46 ± 3,97	70,54 ± 3,97	0,42 ± 3,97
PCAC	26,94 ± 3,21	73,06 ± 3,21	0,37 ± 3,21

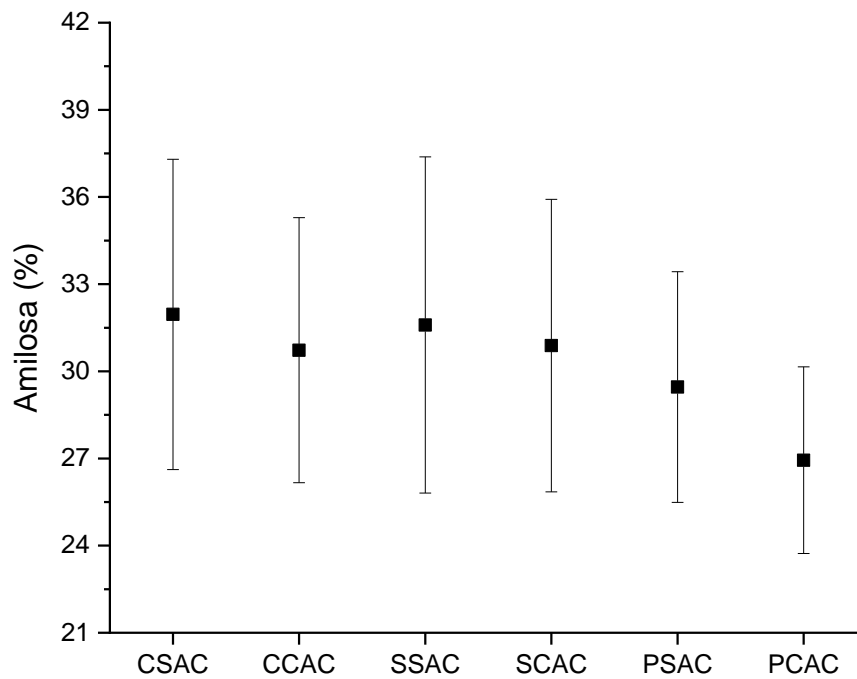


Figura 35. Representación gráfica de contenido de amilosa

IV.2.3. Frecuencias de vibración experimentales y calculadas de los almidones

Los resultados obtenidos de las pruebas espectrofotométricas vienen representados en la **Figura 36**. Para la lectura de los resultados se muestra la **Tabla 6**, que revela el número de onda asociado a un pico de la gráfica y los anchos de banda asociados a estos picos, según la literatura, para un determinado grupo funcional.

Tabla 6. Asignación de bandas de los almidones de patata

Grupo funcional	Nº onda (literatura)	CSAC	CCAC	SSAC	SCAC	PSAC	PCAC
Alargamiento OH, H ₂ O	3650-3000 [71-73]	3394	3391	3383	3398	3398	3394
Alargamiento CH	3000-2800 [72-74]	2931	2931	2931	2931	2931	2931
Flexión CO asociada a grupo OH	1646-1637 [71-73]	1651	1643	1643	1654	1651	1654
Deformación simétrica CH ₂ , flexión CH	1459-1409 [72, 73]	1465	1458	1450	1458	1458	1458
Flexión simétrica CH	1385-1350 [72, 73]	1384	1381	1381	1381	1384	1381
Alargamiento CO, alargamiento simétrico COC	1200-800 [71, 72, 75]	1161, 1080	1161, 1084	1161, 1084	1161, 1080	1157, 1080	1157, 1080
Vibración del anillo COC de carbohidrato	920, 856, 758 [72, 75]	929, 860, 763	929, 860, 763	929, 860, 763	929, 860, 763	929, 860, 763	929, 860, 763

A simple vista no se aprecian cambios significativos en cada una de las gráficas de las diferentes variedades, con y sin AC. De acuerdo con la **Figura 36**, una absorción de onda de entre 3650-3000 cm⁻¹ se caracteriza por generar vibraciones sobre grupos OH o H₂O, cuyos picos son igual de anchos y fuertes, en cuanto a energía absorbida se refiere. Una absorción de banda de ≈2900 cm⁻¹ es atribuida al alargamiento del enlace CH. Se dice que la absorción de banda entre los 1700-1200 se puede deber a la presencia de componentes como la proteína y los lípidos [74]. El pico que se da a una absorción de banda de 1650 cm⁻¹ asociado a la flexión del grupo CO es característico puesto que determina que se trata de un material higroscópico [71, 73]. A 1385-1350 cm⁻¹ se produce la vibración de los grupos funcionales a flexión simétrica de CH. Los picos correspondientes a absorciones de entre 1200-800 cm⁻¹ se deben a vibraciones por alargamiento de CO. Según [71, 75], quienes estudian el espectro IR del almidón de la patata y de otros almidones, los picos de absorbancia producidos entre 900-700 cm⁻¹ son producto de la vibración de anillos COC de carbohidrato. Dado que los picos de las gráficas son exactamente iguales se puede decir que todos lo

almidones poseen la misma estructura ordenada y que la adición de AC durante el secado no genera cambios en dicha estructura o interacciones moleculares.

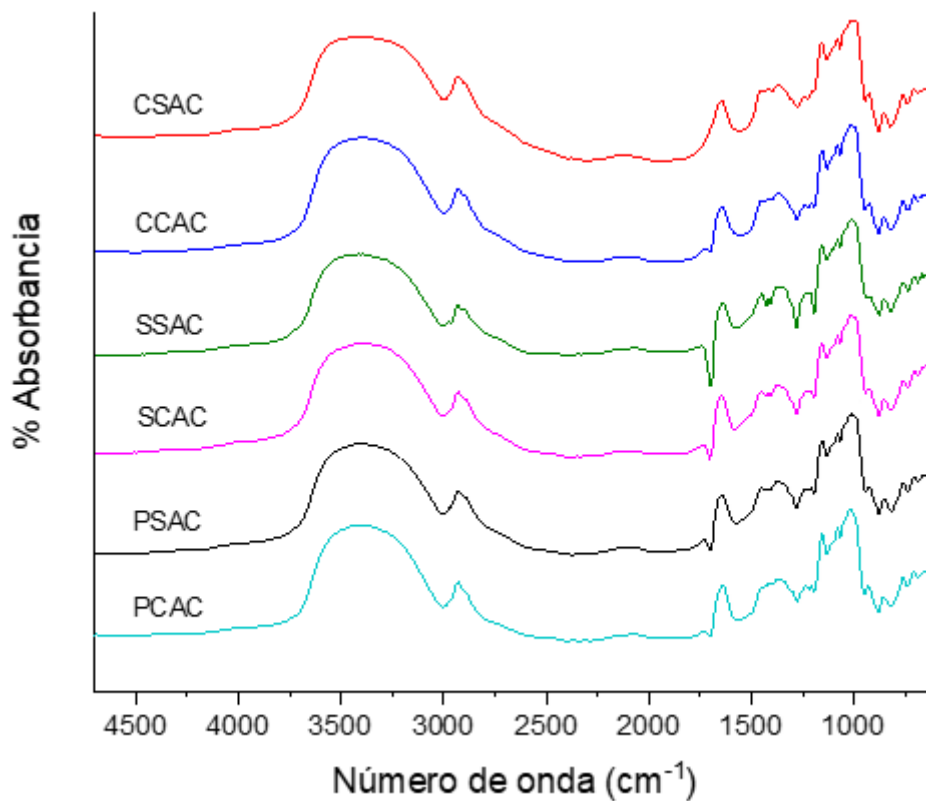


Figura 36. Frecuencias de vibración de los almidones por FTIR

IV.3. Análisis morfológico

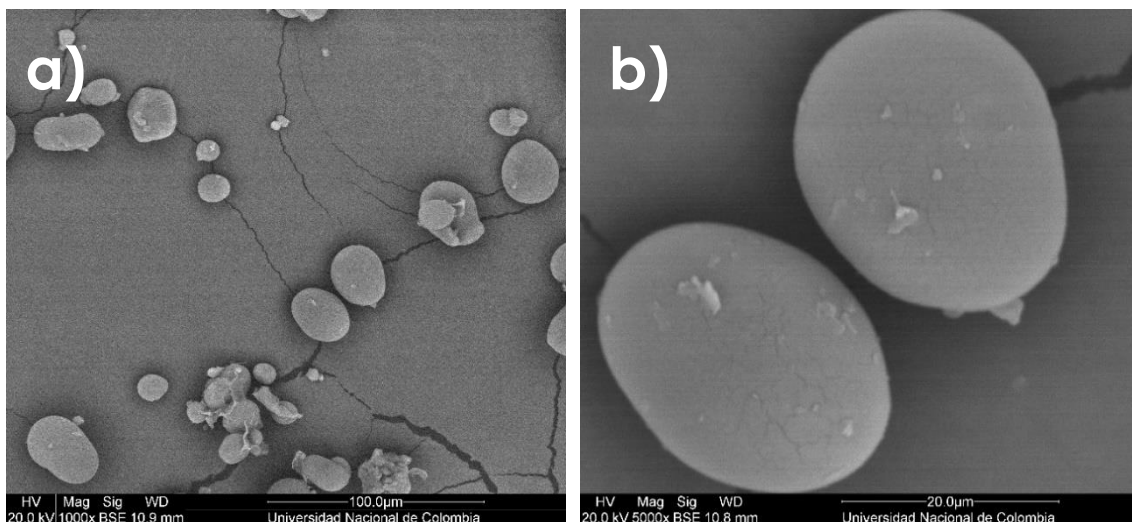
En este apartado se muestran los resultados de las técnicas de caracterización explicadas correspondientes al **Apartado III.3.2.**

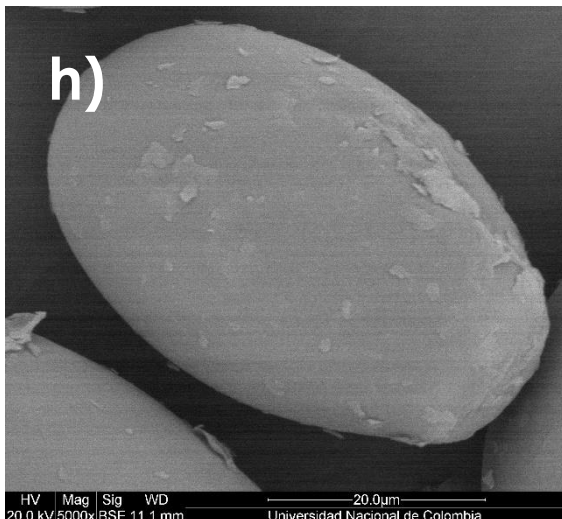
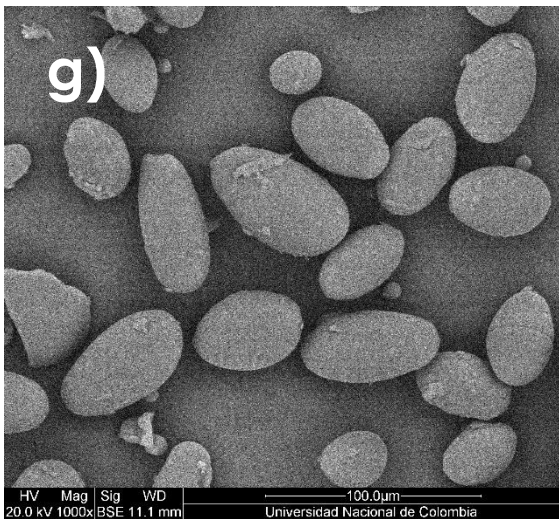
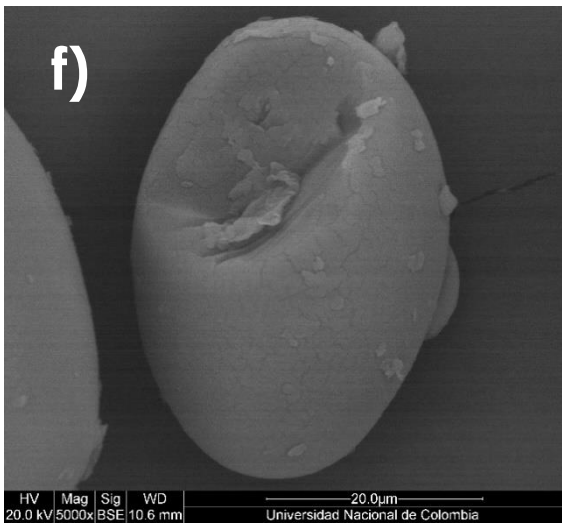
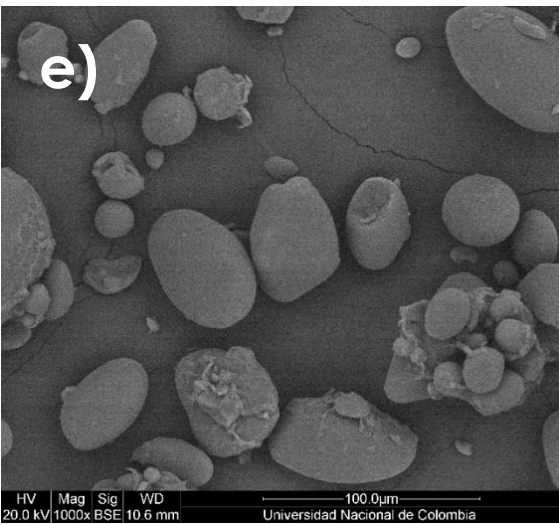
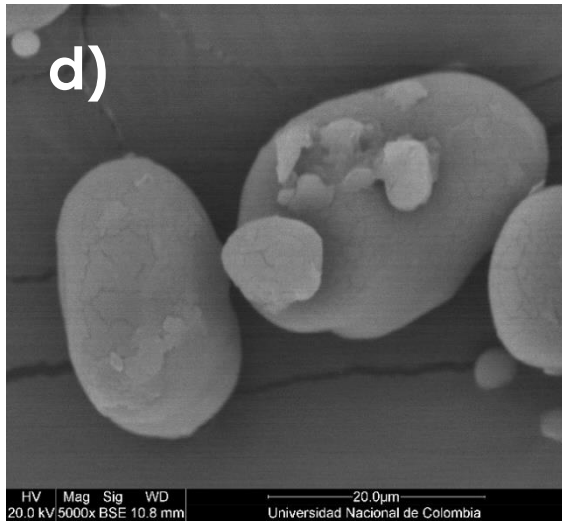
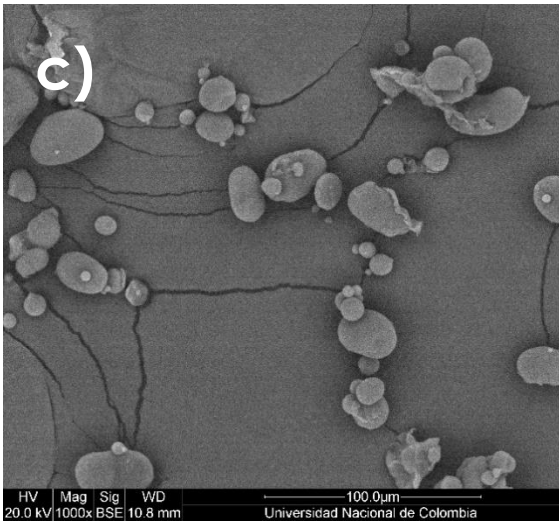
IV.3.1. Análisis SEM de los almidones

Como se puede observar en la **Figura 37.**, las imágenes SEM muestran granulometrías con algunas diferencias. Los gránulos varían en forma y tamaño según el alimento, incluso siendo del mismo tipo, pero de diferentes variedades. El almidón de la patata criolla (imágenes a, b, c y d) presenta una granulometría de tamaño similar con tendencia a formar esferas, habiendo otros granos con forma ovalada. Se pueden apreciar grietas sobre la superficie, pero se comprobó que fue debido a que la energía proyectada sobre los granos era elevada, con lo que no se verán comprometidas las propiedades generales del almidón.

El almidón de la variedad sabanera, a simple vista, presenta granos de mayor tamaño que los de la criolla y mayor cantidad de formas ovaladas, aunque también se aprecian granos de menor tamaño con formas redondeadas. Las grietas observadas en la imagen f se deben a la razón mencionada con anterioridad. Además de ello, se pudieron localizar granos dañados producidos por el método de extracción. En algunos casos se podían apreciar granos cortos perfectos por las aspas de la trituradora. Esto seguramente debería tener consecuencias en las propiedades de las películas, hecho que se evaluará en su momento. En cuanto al almidón de la pastusa se aprecia una variedad de tamaños, formas y aspecto similar al de la sabanera con gránulos dañados.

De manera general, se encuentra que hay una tendencia a que los gránulos de menor tamaño presenten formas esféricas y que los de mayor, ovaladas. Esta característica del almidón de patata también es reportada por Hernández (2017) [76], quien analizó las propiedades de diferentes almidones. Asimismo, la superficie de los granos muestra un aspecto descascarillado, y aunque parece que se da más este hecho en las variedades que poseen AC (imágenes c, d, g, h, k y l), también sucede con las que no lo tiene (imágenes a, b, e, f, i y j). Algunos autores [77, 78] reportan daños superficiales como agrietamientos, superficies rugosas y aglomeraciones al añadir ácido clorhídrico o ácido cítrico a sus almidones. Puede que en algunos gránulos suceda este fenómeno o que, simplemente, se trate de residuos de la fibra.





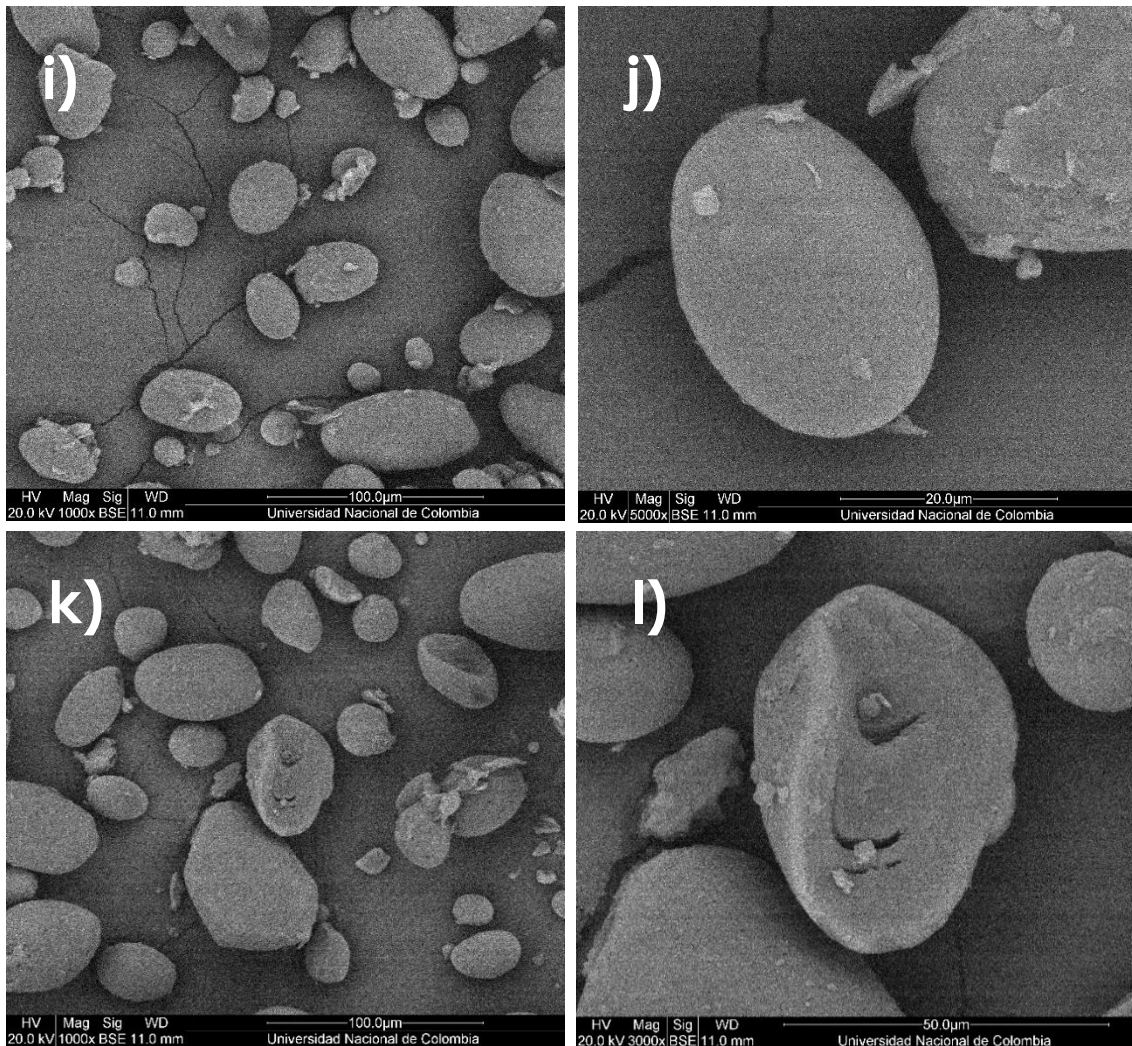


Figura 37. Micrografía SEM. a) CSAC (1000x), b) CSAC (3000x), c) CCAC (1000x), d) CCAC (3000x), e) SSAC (1000x), f) SSAC (3000x), g) SCAC (1000x), h) SCAC (3000x), i) PSAC (1000x), j) PSAC (3000x), k) PCAC (1000x) y l) PCAC (3000x)

IV.3.2. Análisis granulométrico de los almidones

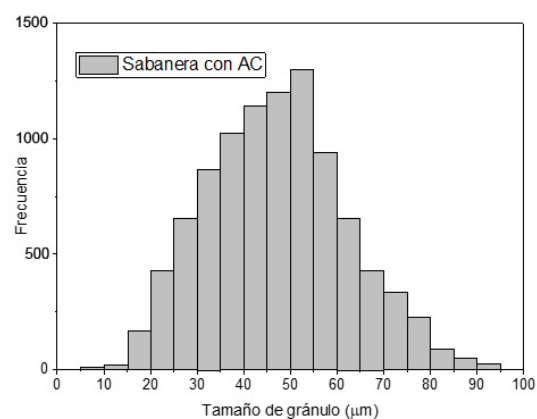
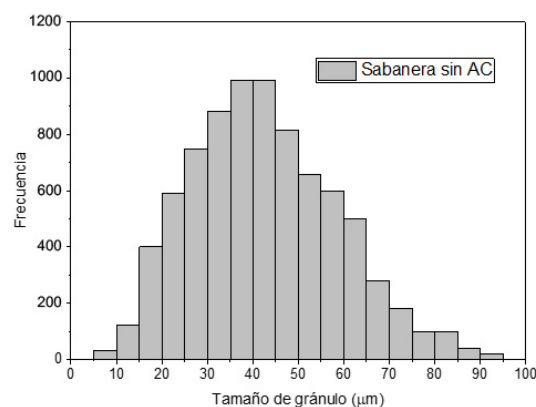
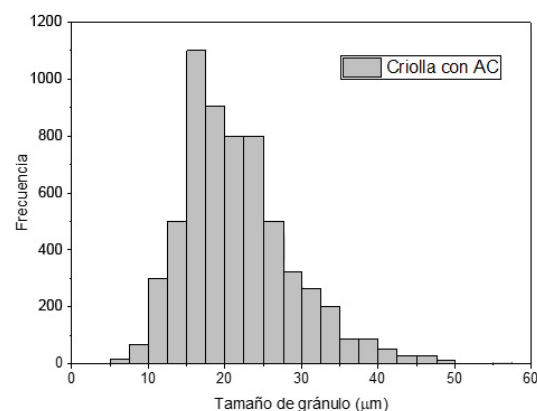
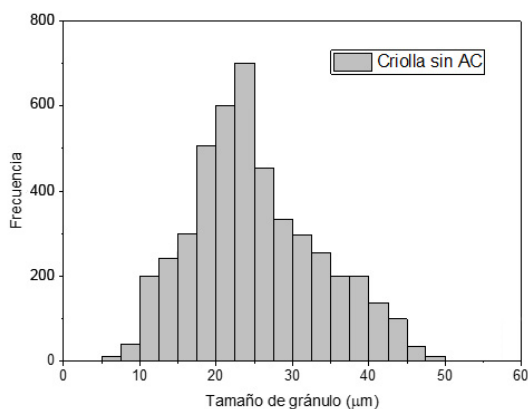
Como se mencionaba en el **Apartado III.3.2.2.**, con el software Digimizer se obtuvieron los datos necesarios para obtener el histograma de tamaños de partícula y circularidad. En la **Figura 38.** se muestran los histogramas referentes al tamaño de partícula de los almidones. En lo que respecta a los resultados de la patata criolla, se observa que el tamaño de partícula varía entre 5 y 50 μm , con frecuencias más altas entre 17,5 y 27,5 μm y una media de $24,65 \pm 0,47 \mu\text{m}$, para la variedad sin AC; mientras que la que si posee AC presenta una varianza igual y frecuencias mayores entre 15 y 25 μm , con una media de $22,14 \pm 0,63 \mu\text{m}$.

Por otro lado, la variedad sabanera presenta un granulo de mayor tamaño, encontrando partículas de entre 5 y 95 μm con una concentración de mayores tamaños entre 30 y 50 μm y una media de $37,48 \pm 0,56 \mu\text{m}$, para la variedad sin AC; mientras que su

homóloga con AC el tamaño de grano varía entre 5 y 95 μm también, posee una frecuencia mayor entre 35 y 55 μm y una media $41,21\pm 0,17 \mu\text{m}$.

Finalmente, para la variedad de patata pastusa se encuentra una distribución de tamaño de grano entre 5 y 90 μm , con frecuencias más altas entre 30 y 50 μm y una media de $44,76\pm 0,46 \mu\text{m}$ para la variedad sin AC; mientras que, para la variedad con AC, se encuentra un tamaño de partícula y una frecuencia más alta similar al de sin AC, y una media de $45\pm 0,23 \mu\text{m}$.

De este modo, estos resultados se pueden resumir en que la variedad pastusa presenta mayor tamaño, seguida de la sabanera y la criolla, y que la adición de AC no representa una razón para que el tamaño sea mayor o menor puesto que se suceden los dos casos, en la criolla, la que tiene AC es menor que su homologo, mientras que para la sabanera y pastusa, es mayor. Por tanto, esto se debe al hecho de tomar una imagen u otra para las mediciones.



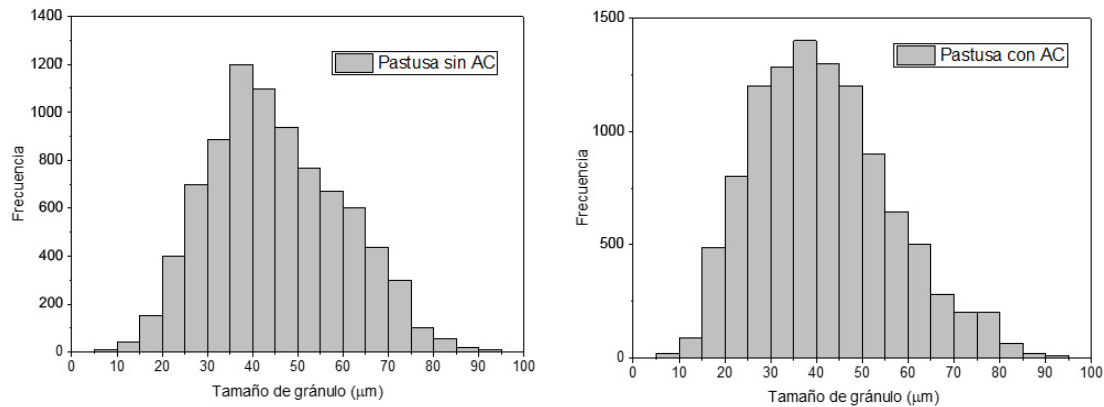


Figura 38. Histogramas de los tamaños de granos de los almidones

En la **Figura 39**, se muestran los histogramas referentes a la circularidad de partícula de los almidones. Dado que al realizar las mediciones de manera automática y manualmente los resultados variaban considerablemente, se decidió tomar los resultados de manera manual para el estudio. En lo que respecta a los resultados de la patata criolla, se observa que el índice de circularidad varía entre 0,70-0,75 y 1, con una frecuencia más alta dada sobre los 0,9 y 0,95 para ambos casos de la variedad criolla, lo cual quiere decir que este almidón presenta una elevada esfericidad provocado principalmente por el tamaño de partícula, dado que a tamaños más pequeños mayor esfericidad. Por otro lado, la variedad del almidón de la patata presenta un rango de circularidad mayor con valores entre 0,6 y 0,9, habiendo mayor presencia de gránulos con un índice entre 0,67 y 0,775. Que exista en un rango mayor de índices de circularidad, se debe, tanto para esta variedad como para la de la pastusa, a que poseen mayor variedad en los tamaños de grano que la de la criolla, tal y como se puede observar en la **Figura 37**, de las imágenes SEM. Finalmente, se observa para la variedad de patata pastusa un índice variante entre 0,65-0,70 y 0,95-1, y una frecuencia mayor sobre 0,75 y 0,825, en ambos casos igual. Por tanto, se puede determinar que el AC vuelve a no tener influencia sobre cambios en la morfología en los granos.

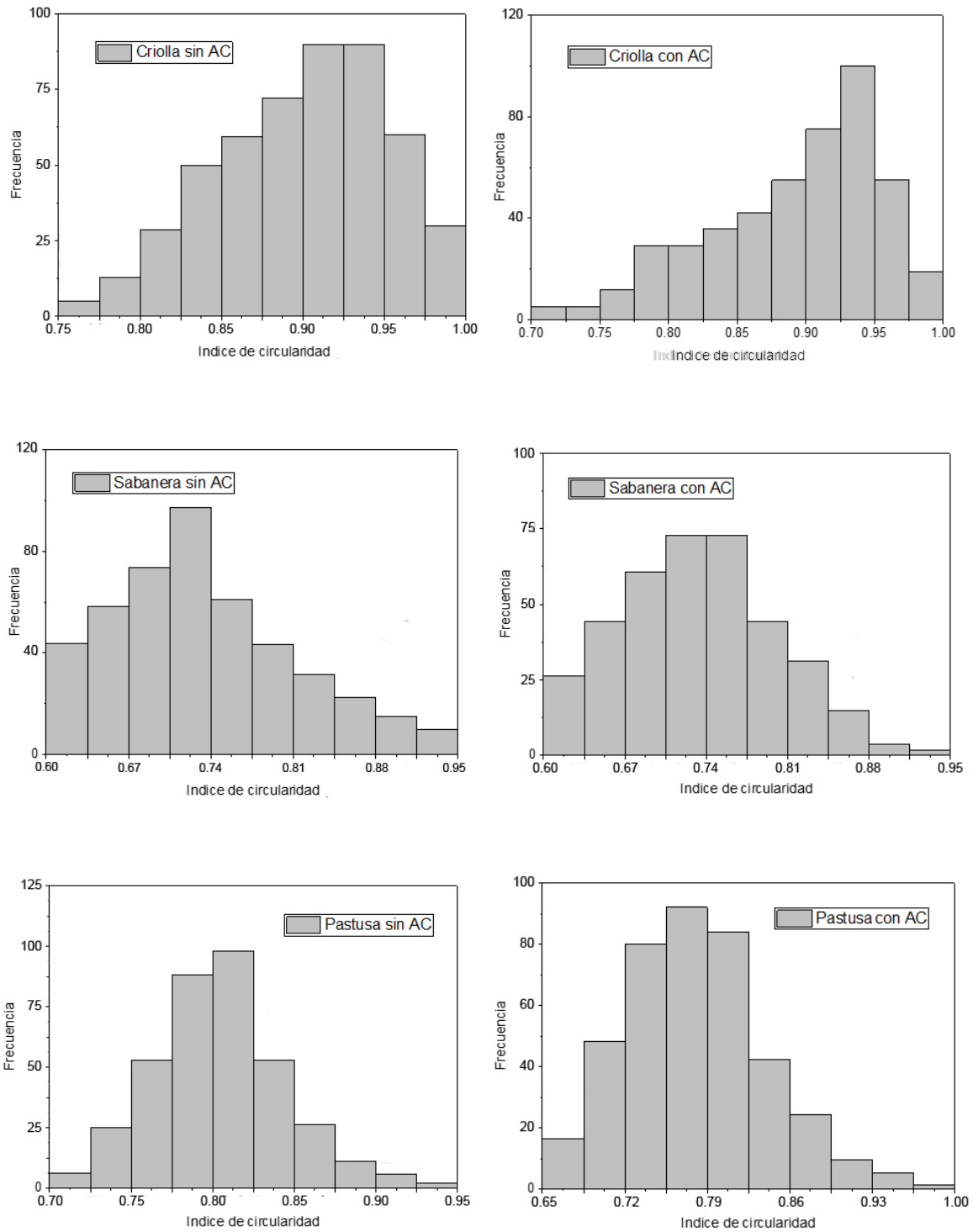


Figura 39. Histogramas de los índices de circularidad de los almídonos

IV.3.3. Cristalinidad de los almidones

En la **Figura 40**, se muestran las gráficas obtenidas de los análisis de difracción de rayos X. La cristalinidad de los almidones puede tomar valores variables entre 14-40% dependiendo de su origen botánico, siendo para la patata encontrar valores entre un 23-25% [19]. Los patrones mostrados por las gráficas son señales que permiten identificar la tipología de las estructuras cristalinas, teniendo, como se comentaba en el apartado X, estructuras tipo A, B o C. Según la literatura, los patrones tipo A, propio de los cereales, presentan picos característicos ubicados en 17°, 18° y 23°. Los tipos B, asociados a los tubérculos, muestra picos de difracción en 6°, de 14° a 15°, 17° y 23°. Los patrones tipo C, representativos de las legumbres, arroja picos de difracción en 15°, 17°, 18° y 23° [79].

En este caso, se observa de manera general que todos los almidones poseen los mismos picos, los cuales se ubican en 5,6°, 17°, 19,5°, 22,2° y 24°, siendo exactamente los mismos puntos hallados por [80], quien, además, lo asocia a una formación simétrica hexagonal causada por la formación en doble hélice hidratada de la amilopectina. Sin embargo, los valores de porcentaje de cristalinidad difieren un poco de este último autor mencionado, pero se encuentran bastante cercanos a los obtenidos por [52], quien analiza diferentes almidones de patata de origen brasileño. Asimismo, parece existir una ligera tendencia a que las variedades que poseen AC adquieran un grado de cristalinidad mayor. El que un ácido pueda afectar a la cristalinidad de un almidón lo comprobó Singh et al. (2006) [51] en su estudio sobre la naturaleza de la cristalinidad en los almidones nativos y modificados con ácido, quien determinó que dependiendo del almidón y del ácido en algunos casos aumentaba, otros se reducían y otros se mantenían la cristalinidad, trayendo consigo cambios muy pequeños. En este caso, como suceden ambos casos, que la cristalinidad de la variedad con AC a veces es superior e inferior, no es concluyente su presencia.

Tabla 7. Cristalinidad relativa hallada

Variedad	CSAC	CCAC	SSAC	SCAC	PSAC	PCAC
Cristalinidad, χ_c (%)	19,68	21,55	20,94	20,17	19,32	20,40

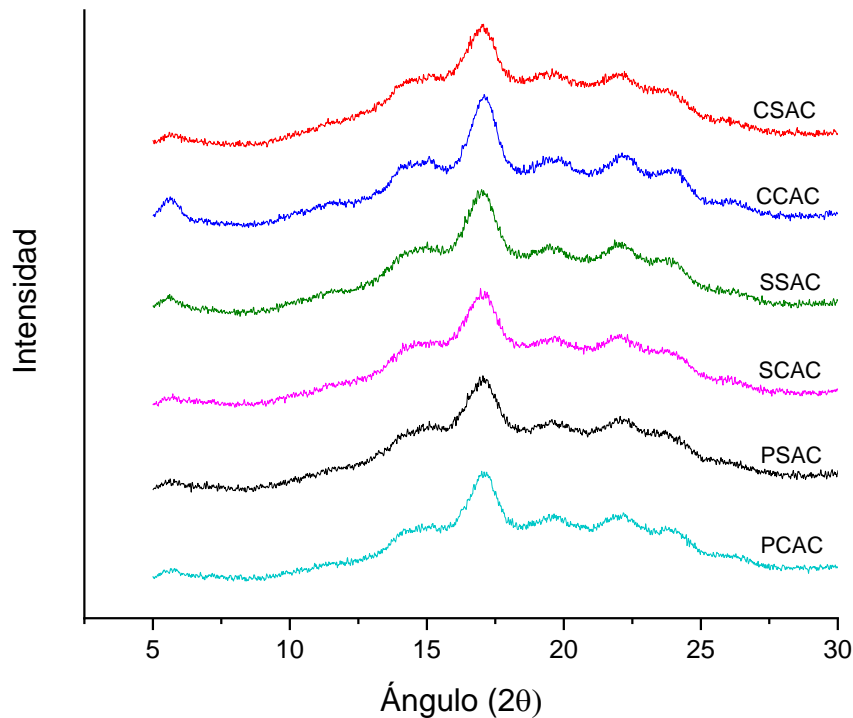


Figura 40. Patrones de difracción de los almidones

IV.4. Propiedades térmicas

En este apartado se muestran los resultados de los ensayos explicados correspondientes al **Apartado III.3.3**.

IV.4.1. Gelatinización en función del almidón y del AC

Tanto la temperatura de gelatinización (T_g) como la entalpia de gelatinización (ΔH) son los dos factores que analizar en las gráficas de DSC. De acuerdo con los resultados obtenidos del almidón plastificado con agua, se puede observar en la **Figura 41**, que prácticamente todos los almidones poseen la mismas T_g independientemente de la variedad y de si poseen AC. Si que existe una ligera tendencia a que los que tienen AC posean una T_g superior, pero es difícil determinar con tan poco margen si es esa la causa de ese aumento. De acuerdo con Yu et al. (2005) [81], el AC en combinación con el almidón puede generar fuertes interacciones de enlaces de hidrógeno haciendo que mejoren las propiedades térmicas o, en este caso, aumente la T_g . Esto se puede averiguar si se suceden dichas interacciones analizando el almidón mediante la técnica de FTIR, donde se observaba en la **Figura 36**, que no se producían dichas interacciones o, al menos, las suficientes como para que se pudieran observar con claridad. Por tanto, esa podría ser la causa de esa

tendencia, pero sería necesario hacer más pruebas a distintas concentraciones de AC durante el secado para poder determinar si es influyente en la Tg.

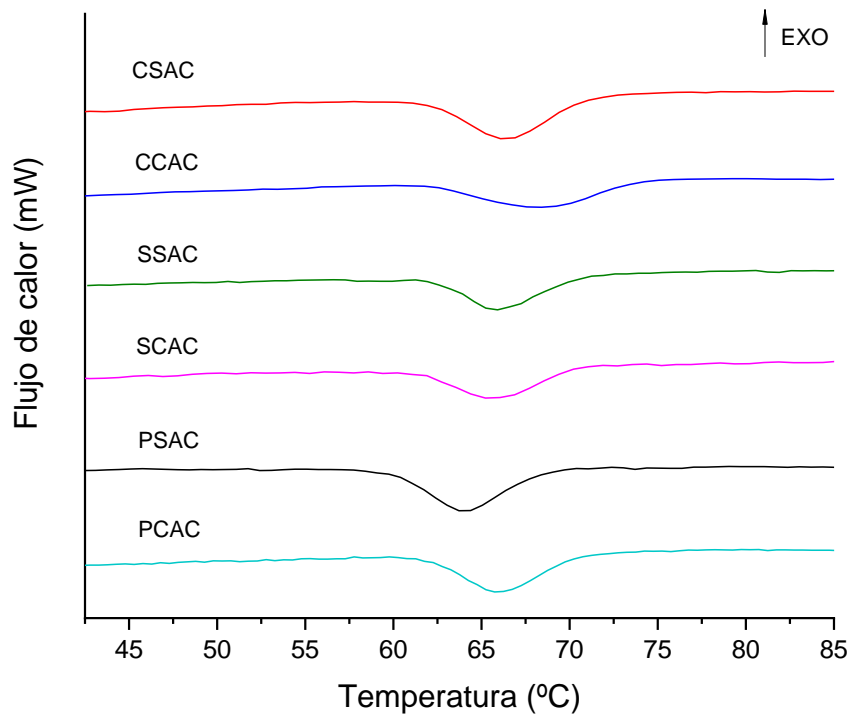


Figura 41. DSC de la gelatinización de las suspensiones de almidón

De acuerdo con los datos de la **Tabla 8.**, la variedad de la patata criolla es la que, en promedio, posee mayor pico y entalpía de gelatinización que el resto. Esto se puede atribuir al grado de cristalinidad, ya que, a mayor porcentaje, mayor estabilidad estructural, o la composición general del almidón y su granulometría. Asimismo, la presencia de AC no presenta una relación con el aumento de la Tg dado que en el caso de la variedad sabanera disminuye respecto a su homólogo, nuevamente, achacable al hecho que las cantidades de AC en el gránulo puede ser insignificante.

Tabla 8. Propiedades térmicas determinadas por DSC de suspensiones gelatinizadas. Temperatura de inicio (T_i), temperatura de pico (T_p), temperatura de finalización (T_f), entalpía de gelatinización (ΔH_{gel}) y rango de gelatinización (RG), calculado como $T_i - T_f$

Variedad	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔH_{Gel} (mJ)	RG
CSAC	59,48	66,29	73,12	16,75	13,64
CCAC	61,83	68,12	74,60	14,06	12,77
SSAC	59,98	66,02	73,17	13,49	13,19
SCAC	58,02	65,96	72,47	12,87	14,45
PSAC	56,07	63,77	72,01	15,14	15,94
PCAC	59,40	65,66	73,33	13,89	13,93

IV.4.1.1. Retrodegradabilidad

De las pruebas de retrogradación realizadas sobre las muestras anteriores tras una semana de almacenamiento en un congelador, para favorecer la recristalización o retrogradación en almidones, con agua como plastificante no se arrojaron en ningún caso indicios de que se haya dado este fenómeno. De este modo, se puede afirmar que estos almidones se comportan de manera estable con este plastificante, y que se trata de un material con baja tendencia a la retrogradación, de alta capacidad de retención de agua y buena estabilidad [82]. Sería conveniente determinar el comportamiento de los almidones con otros plastificantes frente a este fenómeno para poder evaluar sus capacidades con más detalle.

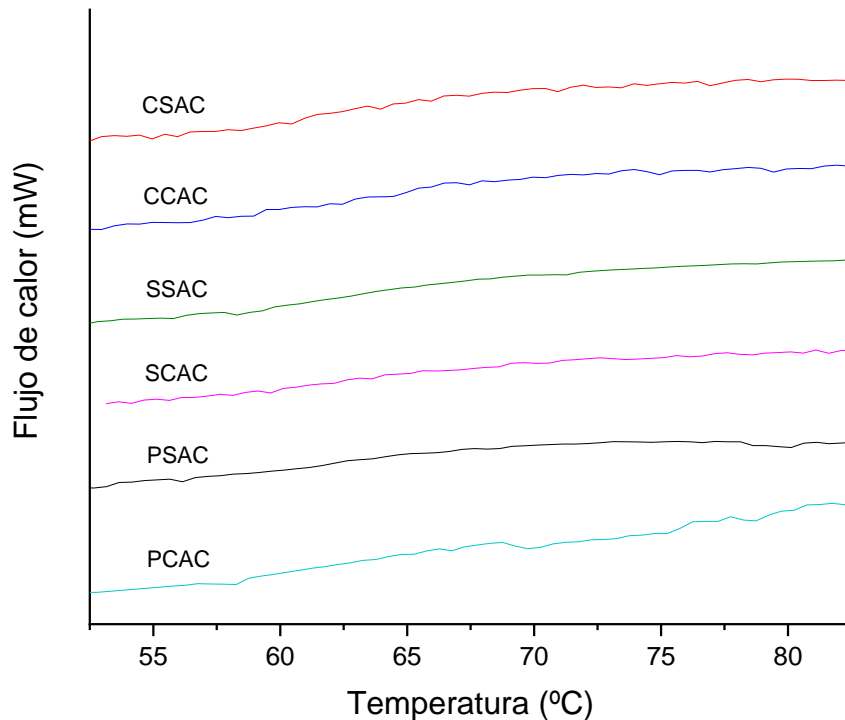


Figura 42. DSC de retrogradación de las suspensiones de almidón

IV.4.2. Estabilidad térmica en función del almidón y del AC

Lo que se pretende averiguar con el ensayo termogravimétrico es el porcentaje de humedad y la temperatura a la que se empiezan a degradar los diferentes almidones. Como se puede observar en la **Figura 43**, todas las curvas presentan un comportamiento muy similar donde se puede diferenciar tres fases. La primera etapa comprende temperaturas de entre los 60-120°C donde se produce pérdida de masa por evaporación de agua. Según la **Tabla 9**, los almidones poseían prácticamente los mismos niveles de humedad de entre un 5,5 y un 10% con picos máximos de pérdida de masa por humedad rondando los 65-75 °C en todas las variedades. La segunda etapa, que comprende temperaturas de entre 220-350 °C asociada a la descomposición de las macromoléculas del almidón (amilosa y amilopectina) [66], a la pérdida de los grupos hidroxilo y a la despolimerización de las cadenas de carbono; y la tercera, a partir de los 350°C hasta los 600°C registrados, asociada a la descomposición de la carbonización del almidón [83], traen ambas consigo una pérdida de masa total en todos los almidones de entre un 68 y un 77%. De este modo, se puede afirmar que no existe una relación de peso entre el contenido de amilosa de las diferentes variedades, el tamaño de grano y la estabilidad térmica, puesto que, composicionalmente, son prácticamente iguales.

Se podría decir que todas las variedades tienen un comportamiento térmico similar, tal y como sucede también en los resultados del DSC, y que la presencia de AC ni aumenta ni disminuye la estabilidad térmica de los almidones. En cuanto a los valores generales obtenidos, P. Martínez et al. (2021) [84] en su estudio sobre la caracterización de diferentes variedades de patatas de origen peruano, reveló resultados muy similares a los obtenidos en este caso, con picos de máxima degradación ligeramente superiores y con cantidades residuales hasta los 600°C también inferiores de entre un 13-22% frente los 23-32% de las patatas de origen colombiano.

Tabla 9. Porcentajes de pérdida de masa de los almidones

Variedad	Humedad (%)	DTG _h (°C)	Degradación máx. (%)	DTG máx. (°C)
CSAC	8,30	70	76,53	312
CCAC	10,30	67,5	68,77	306
SSAC	8,95	65	67,93	312
SCAC	6,02	70	75,23	310
PSAC	5,40	75	68,44	315
PCAC	6,18	70	71,75	298

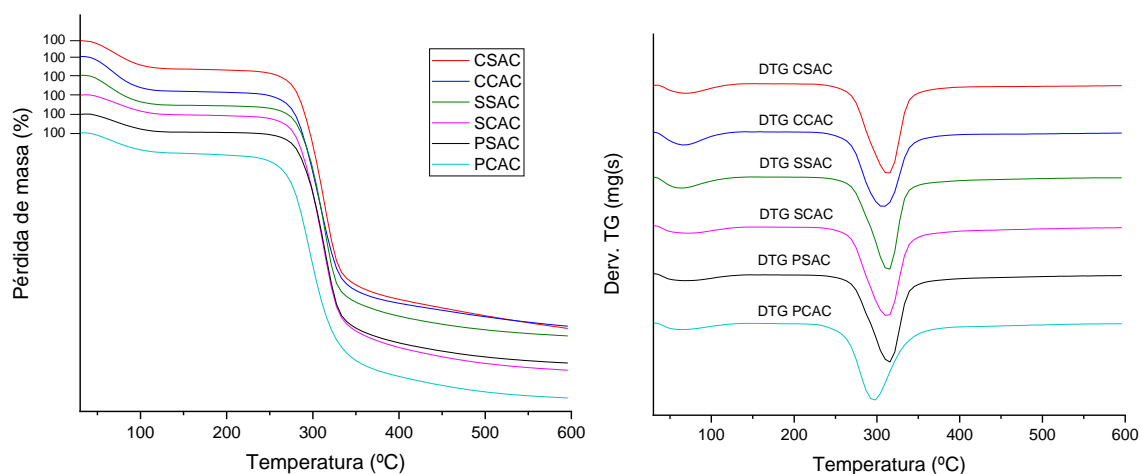


Figura 43. Degradación térmica de los almidones

IV.5. Obtención de films

Como ya se mencionó, son solo las variedades de los almidones con AC las que se serán utilizadas para fabricar películas y ser caracterizadas mecánicamente y a permeabilidad. Por tanto, los análisis se basarán en la comparación del comportamiento de los almidones sin tener en cuenta la presencia o no de AC.

Durante las pruebas realizadas, se pudo observar como las películas de concentraciones de almidón-glicerol al 72,73/26,27, 70/30 y 65/35 durante la evaporación del solvente sufrían de cuarteamiento por distintas partes de la superficie útil, tal y como se aprecia en la **Figura 44**.



Figura 44. Aspecto de las películas con concentraciones 72,73/26,27, 70/30 y 65/35 de almidón-glicerina

No fue hasta llegar a la proporción 60/40 de almidón-glicerol que las películas de la variedad de almidón criolla presentaban un aspecto uniforme, mientras que las de sabanera solo alguna estaba aceptable y las de pastusa todas presentaban alguna grieta. Esto se debía a que visualmente se podía apreciar la cantidad de fibra que poseía el almidón siendo la criolla la que menos y la pastusa la que más, como se observa en la **Figura 45**, acompañada

de las imágenes correspondientes tomadas en el microscopio, donde las motas redondeadas más oscuras representan las fibras. Por tanto, el problema era que había exceso de soluto en las soluciones creadas y por eso se generaban grietas en las películas de los almidones. Dado que esa concentración de almidón-glicerol fue buena para la criolla, se decidió hacer una limpieza al almidón de la sabanera y pastusa. Las películas fabricadas tras la limpieza quedaron en buen estado y fueron validadas para los análisis mecánicos y de permeabilidad.

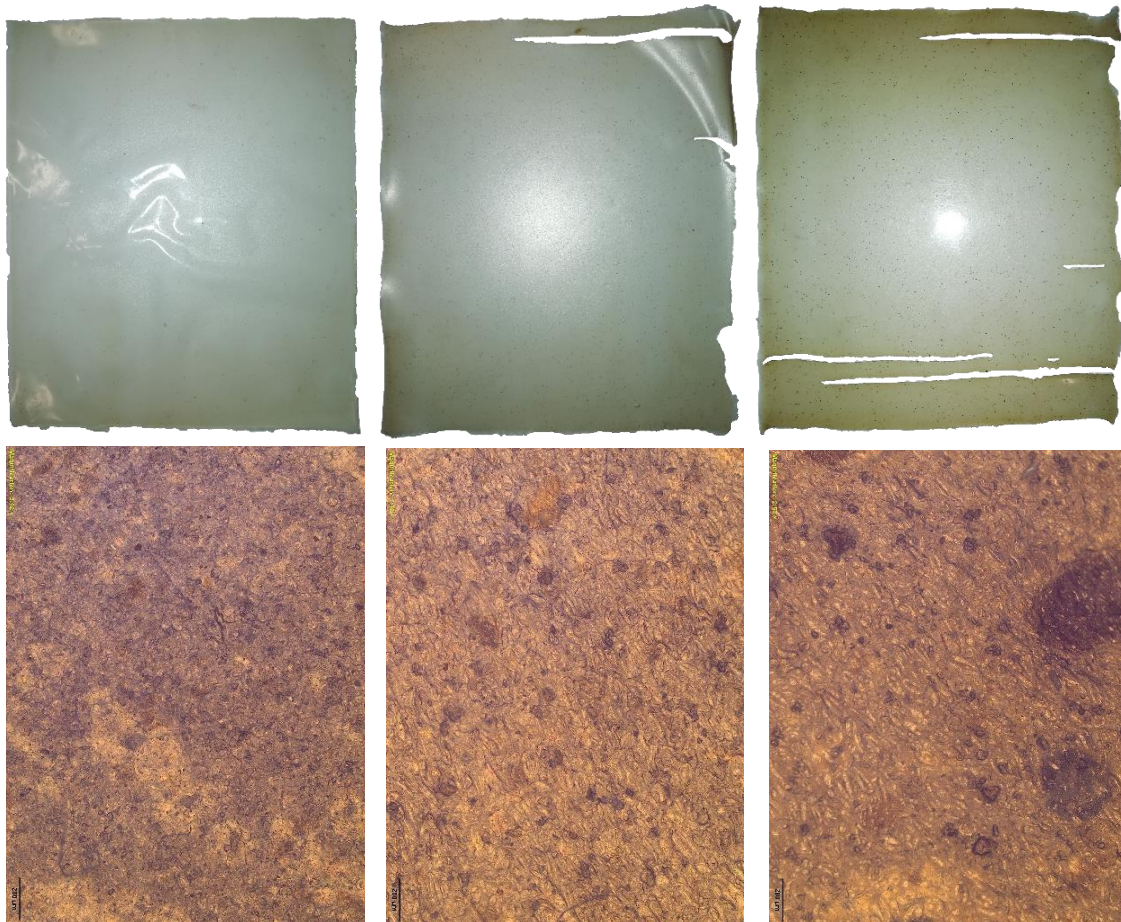


Figura 45. Aspecto de las películas con concentración 60/40 de almidón-glicerina. De izquierda a derecha: criolla, sabanera y pastusa. Debajo las imágenes de microscopia con magnificación 2,52x

IV.5.1. Caracterización mecánica de las películas con AC

Como se puede apreciar en la **Tabla 10.**, se encuentra que los films estudiados de la variedad de patata criolla son los que menores prestaciones mecánicas generales ofrece, ya que, a pesar de ser el que mayor Módulo de Young posee, no es el que mayor resistencia mecánica ofrece. Según Chawalit et al. (2000) [85], en su estudio sobre la influencia del tamaño de partícula en las propiedades mecánicas determinaron que tamaños de grano cada vez más pequeños del mismo tipo de almidón empeoran las propiedades mecánicas.

En este caso, como los almidones poseen características estructurales y composicionales químicas similares, se puede afirmar que el tamaño de grano es lo que hace que posea menor rendimiento mecánico. Entre almidones de diferentes orígenes no se cumple esta premisa puesto que, Domene-Lopez et al. (2019) [86], en su estudio sobre la influencia de la composición y peso molecular de almidones provenientes de distintas materias primas, se observa como películas de almidones de menor tamaño de partícula tienen mayor resistencia a tracción que otros de mayor tamaño, siendo lo más influyente la presencia, en mayor o menor medida, de amilosa y no el tamaño de grano. Tal y como sucede entre la variedad sabanera y pastusa, que poseen tamaños de partícula muy parecidos pero diferentes de amilosa, siendo la pastusa la que posee menores niveles de este y, por tanto, menor rendimiento a la resistencia a tracción. Se puede decir que en este caso influye tanto el tamaño de partícula, por parte de la criolla, como el contenido de amilosa, por parte de la pastusa.

Tabla 10. Propiedades mecánicas de las películas de almidón con AC

Variedad	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación rotura (%)	Módulo de Young (MPa)
CCAC	2,21 ± 0,10	25,34 ± 2,52	16,46 ± 0,74
SCAC	2,39 ± 0,08	31,88 ± 4,09	13,65 ± 1,26
PCAC	2,02 ± 0,05	32,10 ± 2,15	10,00 ± 0,31

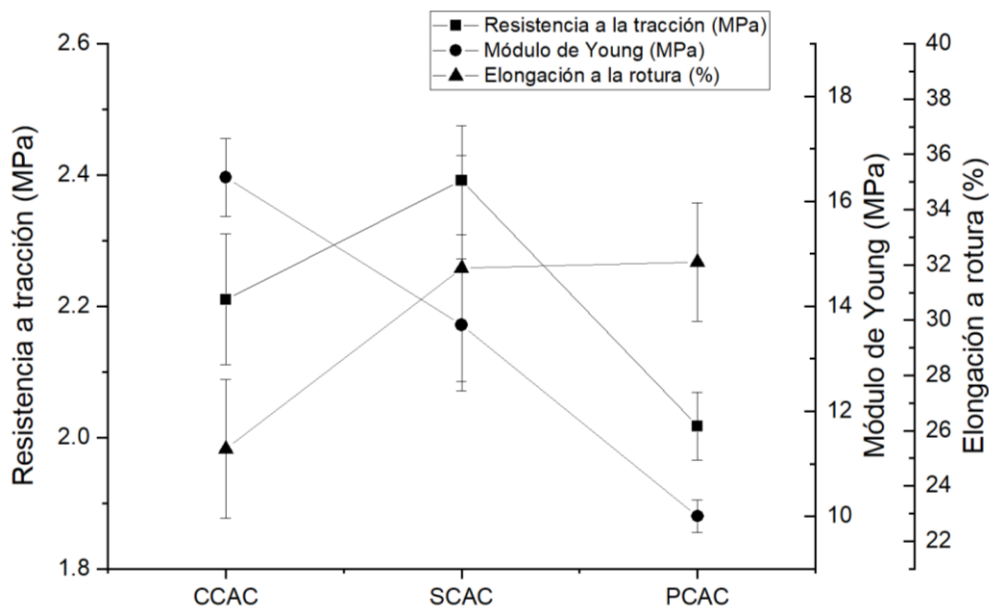


Figura 46. Representación gráfica de las propiedades mecánicas de las películas de almidón con AC

IV.5.1. Permeabilidad de las películas con AC

De acuerdo con la **Figura 47.**, se encuentra que los films de la variedad criolla son los que mayor permeabilidad presentan, seguido de los de la sabanera y la pastusa. Los valores varían entre 3,5 y 6,7. Estos difieren de los obtenidos por [80], quien obtiene valores de un orden de 10 veces superior para películas de almidón de achira modificadas con AC. O de [87], quien reporta, frente a este estudio, unos índices de permeabilidad 10 veces inferior con películas de almidón de patata con una concentración de 40% glicerina.

Se puede observar en la **Tabla 11.** que hay una correlación entre el espesor de las películas y la permeabilidad obtenida. Esto puede deberse a los niveles de amilosa que poseen las películas puesto que la variedad PCAC es la que menos permeabilidad ofrece. Sin embargo, CCAC y SCAC poseen niveles de amilosa similares y CCAC presenta mayor permeabilidad. Esto se debe a los espesores de las películas. Se ha evidenciado la influencia que tiene el espesor de las películas en la permeabilidad en relación con la humedad relativa del sistema, donde a mayor espesor mayor permeabilidad, debido a que existe una afinidad de las películas de almidón con la humedad que facilita la transmisión de vapor de agua, es decir, que, a mayor espesor, mayor absorción, movilidad y transmisión de las moléculas de agua [88].

Tabla 11. Espesores y permeabilidades de las películas con AC

Variedad	Espesor (mm)	WVP ($10^{-10} \cdot \text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)
CCAC	$0,16 \pm 0,01$	$6,72 \pm 1,88$
SCAC	$0,12 \pm 0,01$	$4,04 \pm 1,88$
PCAC	$0,07 \pm 0,01$	$3,48 \pm 1,15$

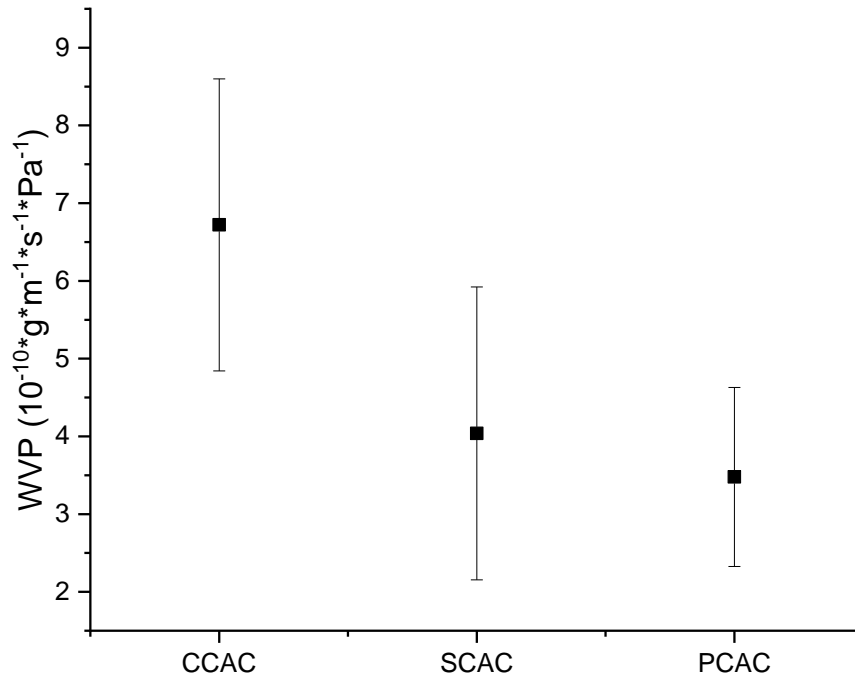


Figura 47. Representación gráfica de la permeabilidad de las películas con AC

V. CONCLUSIONES

Cada una de las materias primas orgánicas ricas en almidón han demostrado que comportan una fuente importante para la investigación y generación de nuevos materiales para multitud de industrias, como la del envase y embalaje o la farmacológica, por ejemplo. El estudio del almidón de la patata, en este caso, ha aportado información interesante acerca de su comportamiento en diferentes aspectos. A pesar de existir numerosas investigaciones que involucran el almidón de la patata, siempre es interesante comparar la materia prima que se obtiene de diferentes variedades para, previsiblemente, poder atajar en futuras líneas de investigación, en el sentido de la selección de la fuente orgánica que se quiera utilizar en cada caso; así como, evaluar el comportamiento de este al añadirle aditivos en diferentes fases, ya se de extracción o fabricación.

Existen numerosas maneras de realizar la extracción del almidón de las materias primas trabajadas. En este caso, se realizó una extracción mecánica en húmedo a sabiendas de los inconvenientes que presentaba, como ser la técnica que menor rendimiento ofrece y por ser capaz de dañar el granulo de almidón durante el triturado, siendo así lo que sucedió en este caso. A pesar de ello, es una técnica que no utiliza químicos añadidos, lo que disminuye la huella medioambiental generada y, además, los valores de rendimiento obtenidos (7,5-10,75%) no estuvieron muy alejados de los reportados por otros autores.

Una vez extraído el almidón, y habiendo añadido AC a una parte de cada una de las variedades de patata durante el secado, se evaluó el rendimiento y las características de los almidones. Se llegó a la conclusión que la adición de AC parecía aportar mejoras en cuanto al rendimiento obtenido, tal y como otros autores reportaron, siendo necesario evaluar otras extracciones con diferentes concentraciones de AC durante el secado para probar este hecho.

En cuanto a las características químicas de los almidones, se observó que la composición general, determinada mediante el análisis proximal, y estructural, mediante FTIR, no comportaban diferencias significativas, salvo en los niveles de amilosa, hallado por colorimetría, donde se observaba que las variedades que poseían AC presentaban niveles inferiores, hecho atribuido a una reducción de las interacciones de amilosa-yodo producido por el ácido. Atendiendo a posibles requerimientos del material, este hecho puede ser contraproducente.

A nivel morfológico, se determinó que el grano de almidón de la patata tiene tendencia a presentar formas ovaladas cuanto mayor es su tamaño, y más redondas cuanto



menor son, y que el AC no modificaba estas características. Se encontró que la variedad de patata criolla presentaba el granulo más pequeño y el índice de circularidad mayor, seguido de la sabanera y pastusa, las cuales presentaban morfologías muy similares. La cristalinidad presentada en todos los casos mostraba ser bastante similar determinando que la organización de las estructuras de amilosa y amilopectina es parecida, no influyendo en este aspecto la presencia de AC.

El comportamiento térmico de los almidones también resultaba bastante similar, aunque se pudo observar una ligera tendencia en la que las variedades que poseían AC resultaban tener mayor Tg, posiblemente debido a las interacciones de hidrógeno que se dan entre el AC y el almidón. Como el FTIR no mostraba dichas interacciones de manera notoria, quedaría por determinar, nuevamente, la influencia de dicho ácido en distintas concentraciones. Las muestras analizadas no retrogradaron, infiriendo en la alta afinidad que posee el almidón con el agua. La estabilidad térmica de los almidones era parecida lo que permitió deducir que el tamaño de grano y el contenido de amilosa no determinaban su estabilidad y que probablemente fuera la organización estructural la más influyente, siendo todas ellas equivalentes.

Los films producidos a partir de las variedades con AC mostraron ser estables y caracterizables a niveles de 60/40 de almidón glicerina. Las propiedades mecánicas resultaron aportar información acerca de la importancia del tamaño de grano y el contenido de amilosa, obteniendo que las películas fabricadas a partir de la variedad sabanera eran las que mejor comportamiento, de resistencia y alargamiento, ofrecían. En cuanto a la permeabilidad, una de las propiedades más importantes en el sector alimenticio, el factor determinante por el cual las películas de la variedad criolla poseían el mayor índice de permeabilidad y la pastusa el menor, fue el espesor de estas.

Como conclusión general, se puede decir que la extracción del almidón puede ser mejorable para controlar los niveles finales de fibra; que, a rasgos generales, los almidones de las distintas variedades presentan características similares; que la adición del AC puede presentar inconvenientes, como cambios en la morfología y superficie de los granos u ocasionar hidrólisis del almidón reduciendo niveles de amilosa; y que, a nivel mecánico, la variedad de almidón de la sabanera es la que mejor garantías ofrece. Resulta interesante el poder aplicar los materiales fabricados de este tipo para la industria alimentaria

Quedaría por determinar con más detalle los efectos del AC en distintas concentraciones para poder ofrecer mayores garantías a las explicaciones aportadas en este proyecto acerca de este compuesto en la interacción con el almidón.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. Walker, T.R., *Plastic industry plan to sue the Canadian federal government for listing plastic as toxic may increase plastic marine pollution*. Mar. Pollut. Bull, 2021. **169**(8): p. 112583.
2. Kale, S.K., et al., *Microbial degradation of plastic: a review*. Journal of Biochemical Technology, 2015. **6**(2): p. 952-961.
3. Chen, X. and N. Yan, *A brief overview of renewable plastics*. Materials Today Sustainability, 2020. **7**: p. 100031.
4. García García, D., *Desarrollo y optimización de formulaciones industriales basadas en poli (3-hidroxibutirato)(PHB) mediante sistemas de mezclado y plastificación*. 2019, Universitat Politècnica de València.
5. Zhao, Y., et al., *Comprehensive review of polysaccharide-based materials in edible packaging: A sustainable approach*. Foods, 2021. **10**(8): p. 1845.
6. Steinbüchel, A., *Non-biodegradable biopolymers from renewable resources: perspectives and impacts*. Current opinion in biotechnology, 2005. **16**(6): p. 607-613.
7. Andreeßen, C. and A. Steinbüchel, *Recent developments in non-biodegradable biopolymers: Precursors, production processes, and future perspectives*. Applied microbiology and biotechnology, 2019. **103**(1): p. 143-157.
8. Rendón-Villalobos, R., et al., *The role of biopolymers in obtaining environmentally friendly materials*. Composites from renewable and sustainable materials, 2016: p. 151-159.
9. *Bioplastics market development update 2021*. European Bioplastics, Berlín, 2021.
10. Schwartz, D. and R.L. Whistler, *History and future of starch*, in *Starch*. 2009, Elsevier. p. 1-10.
11. Nešić, A., et al., *Prospect of polysaccharide-based materials as advanced food packaging*. Molecules, 2019. **25**(1): p. 135.
12. Shafqat, A., et al., *A review on environmental significance carbon foot prints of starch based bio-plastic: A substitute of conventional plastics*. Biocatalysis and agricultural biotechnology, 2020. **27**: p. 101540.
13. Babu, R.P., K. O'connor, and R. Seeram, *Current progress on bio-based polymers and their future trends*. Progress in biomaterials, 2013. **2**(1): p. 1-16.
14. Anugrahwidya, R., B. Armynah, and D. Tahir, *Bioplastics starch-based with additional fiber and nanoparticle: Characteristics and biodegradation performance: A review*. Journal of Polymers and the Environment, 2021. **29**(11): p. 3459-3476.
15. Zhang, Y., et al., *Impacts of guar and xanthan gums on pasting and gel properties of high-amylose corn starches*. International journal of biological macromolecules, 2020. **146**: p. 1060-1068.
16. Pérez, S. and E. Bertoft, *The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review*. Starch-Stärke, 2010. **62**(8): p. 389-420.
17. Vianna, T.C., et al., *Essential oils as additives in active starch-based food packaging films: A review*. International Journal of Biological Macromolecules, 2021. **182**: p. 1803-1819.
18. Stading, M., A.-M. Hermansson, and P. Gatenholm, *Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films*. Carbohydrate Polymers, 1998. **36**(2-3): p. 217-224.
19. Dome, K., et al., *Changes in the crystallinity degree of starch having different types of crystal structure after mechanical pretreatment*. Polymers, 2020. **12**(3): p. 641.
20. Rodríguez-García, M.E., et al., *Crystalline structures of the main components of starch*. Current Opinion in Food Science, 2021. **37**: p. 107-111.

21. Sánchez-Zapata, E., J. Fernández-López, and J. Angel Pérez-Alvarez, *Tiger nut (Cyperus esculentus) commercialization: health aspects, composition, properties, and food applications*. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2012. **11**(4): p. 366-377.
22. Semeijn, C. and P.L. Buwalda, *Potato starch*, in *Starch in Food*. 2018, Elsevier. p. 353-372.
23. Kringel, D.H., et al., *Methods for the extraction of roots, tubers, pulses, pseudocereals, and other unconventional starches sources: a review*. *Starch-Stärke*, 2020. **72**(11-12): p. 1900234.
24. Zhou, Y., et al., *Effects of cinnamon essential oil on the physical, mechanical, structural and thermal properties of cassava starch-based edible films*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021. **184**: p. 574-583.
25. Wang, S., et al., *Starch retrogradation: A comprehensive review*. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2015. **14**(5): p. 568-585.
26. Thakur, R., et al., *Effect of starch physiology, gelatinization, and retrogradation on the attributes of rice starch- α -carrageenan film*. *Starch-Stärke*, 2018. **70**(1-2): p. 1700099.
27. Collins, G.N., *A new type of Indian corn from China*. 1909: US Government Printing Office.
28. Rausch, K.D., et al., *Wet milling: The basis for corn biorefineries*, in *Corn*. 2019, Elsevier. p. 501-535.
29. Zhong, Y., et al., *High-amylose starch: Structure, functionality and applications*. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022: p. 1-23.
30. Chen, Y.-F., L. Kaur, and J. Singh, *Chemical modification of starch*, in *Starch in food*. 2018, Elsevier. p. 283-321.
31. Tarique, J., S. Sapuan, and A. Khalina, *Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (Maranta arundinacea) starch biopolymers*. *Scientific reports*, 2021. **11**(1): p. 1-17.
32. Abdullah, A.H.D., O.D. Putri, and W.W. Sugandi, *Effects of starch-glycerol concentration ratio on mechanical and thermal properties of cassava starch-based bioplastics*. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 2019. **20**(4): p. 162-167.
33. Farahnaky, A., B. Saberi, and M. Majzoobi, *Effect of glycerol on physical and mechanical properties of wheat starch edible films*. *Journal of Texture Studies*, 2013. **44**(3): p. 176-186.
34. van Soest, J.J., et al., *Influence of glycerol on the melting of potato starch*. *Industrial Crops and Products*, 1996. **5**(1): p. 1-9.
35. Domene-López, D., et al., *Comparative study on properties of starch films obtained from potato, corn and wheat using 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate as plasticizer*. *International journal of biological macromolecules*, 2019. **135**: p. 845-854.
36. do Evangelho, J.A., et al., *Antibacterial activity, optical, mechanical, and barrier properties of corn starch films containing orange essential oil*. *Carbohydrate polymers*, 2019. **222**: p. 114981.
37. Sun, H., et al., *Antibacterial and antioxidant activities of sodium starch octenylsuccinate-based Pickering emulsion films incorporated with cinnamon essential oil*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020. **159**: p. 696-703.
38. Tinjacá Ruíz, S. and L. Rodríguez Molano, *Catálogo de papas nativas de Nariño, Colombia*. Bogotá DC, Colombia: Grafiq Editores Ltda, 2015.
39. Lee, H., A. Htoon, and J. Paterson, *Alkaline extraction of starch from Australian lentil cultivars Matilda and Digger optimised for starch yield and starch and protein quality*. *Food Chemistry*, 2007. **102**(3): p. 551-559.
40. Hameed, M., et al., *Enzymatic extraction of potato starch: A parametric optimization study using response surface methodology*. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2020. **22**(3).

41. El Halal, S.L.M., et al., *Methods for extracting cereal starches from different sources: A review*. *Starch-Stärke*, 2019. **71**(11-12): p. 1900128.
42. Lucas, J.C., V.D. Quintero, and C.A. Cárdenas Valencia, *Caracterización de harina y almidón obtenidos a partir de plátano guineo AAAea (Musa sapientum L.)*. *Acta Agronómica*, 2013. **62**(2): p. 83-96.
43. Márquez Siguas, B.M., *Refrigeración y congelación de alimentos: terminología, definiciones y explicaciones*. 2014.
44. Hoover, R. and W. Ratnayake, *Determination of total amylose content of starch*. *Current protocols in food analytical chemistry*, 2001(1): p. E2. 3.1-E2. 3.5.
45. Aristizábal, J., T. Sánchez, and D.M. Lorío, *Guía técnica para producción y análisis de almidón de yuca*. Vol. 163. 2007: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación Roma.
46. Salcedo Mendoza, J.G., J.A. Figueroa Flórez, and E.J. Hernández Ramos, *Agroindustria de productos amiláceos II. Métodos y técnicas de caracterización*. 2017.
47. Nielsen, S.S., *Food analysis laboratory manual*. 2017: Springer.
48. Fennema, O.R., et al., *Fennema química de los alimentos*. 2010: Acribia.
49. Liu, Q., et al., *Advanced analytical techniques to evaluate the quality of potato and potato starch*, in *Advances in potato chemistry and technology*. 2009, Elsevier. p. 221-248.
50. Manek, R.V., et al., *Physicochemical and binder properties of starch obtained from Cyperus esculentus*. *Aaps Pharmscitech*, 2012. **13**(2): p. 379-388.
51. Singh, V., et al., *Nature of crystallinity in native and acid modified starches*. *International Journal of Food Properties*, 2006. **9**(4): p. 845-854.
52. Dos Santos, T.P.R., et al., *Crystallinity, thermal and pasting properties of starches from different potato cultivars grown in Brazil*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016. **82**: p. 144-149.
53. Carvajal, E.N.Á., V.D.Q. Castaño, and J.C.L. Aguirre, *Determinación de las propiedades térmicas y composicionales de la harina y almidón de chachafruto (Erytina Edulis Triana Ex Micheli)*. *Temas agrarios*, 2013. **18**(2): p. 21-35.
54. Kong, F. and R. Singh, *Chemical deterioration and physical instability of foods and beverages*, in *The stability and shelf life of food*. 2016, Elsevier. p. 43-76.
55. Zhang, Y. and C. Rempel, *Retrogradation and antiplasticization of thermoplastic starch*. *Thermoplastic elastomers*, 2012. **118119**.
56. Hatakeyama, T. and F. Quinn, *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*. 1999: [s.l].
57. Márquez, T.E., et al., *Determinantes de la eficiencia técnica de explotaciones de frijol ubicadas en Portuguesa, Venezuela*. 2017.
58. Othman, S.H., et al., *Effects of nanocellulose fiber and thymol on mechanical, thermal, and barrier properties of corn starch films*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021. **183**: p. 1352-1361.
59. Malmir, S., et al., *Effects of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) microparticles on morphological, mechanical, thermal, and barrier properties in thermoplastic potato starch films*. *Carbohydrate polymers*, 2018. **194**: p. 357-364.
60. Babu, A.S., et al., *Chemical and structural properties of sweet potato starch treated with organic and inorganic acid*. *Journal of food science and technology*, 2015. **52**(9): p. 5745-5753.
61. Lin, J.-H., S.-Y. Lee, and Y.-H. Chang, *Effect of acid–alcohol treatment on the molecular structure and physicochemical properties of maize and potato starches*. *Carbohydrate Polymers*, 2003. **53**(4): p. 475-482.
62. Chuwa, C.e.a., *Comparative studies on extraction of starch through physical, enzymatic and alkaline method*. *International Journal of Food Science and Nutrition*, 2020. **5**(6): p. 116-119.



63. Orezza, *Physicochemical and Mechanical Characteristics of Potato Starch-Based Biodegradable Films*. Asian Journal of Scientific Research, 2017. **11**(1): p. 56-61.
64. Kundu, S., et al., *Extraction of starch from different sources: their modification and evaluation of properties as pharmaceutical excipient*. Dhaka Univ J Sci, 2011. **59**(2): p. 263-6.
65. Altemimi, A.B., *Extraction and optimization of potato starch and its application as a stabilizer in yogurt manufacturing*. Foods, 2018. **7**(2): p. 14.
66. Pineda-Gomez, P., et al., *Physicochemical characterisation of starches from six potato cultivars native to the Colombian andean region*. Potato Research, 2021. **64**(1): p. 21-39.
67. Fonseca-Santanilla, E.B. and L.L. Betancourt-López, *Physicochemical and structural characterization of starches from Andean roots and tubers grown in Colombia*. Food Science and Technology International, 2022. **28**(2): p. 144-156.
68. Yang, L., et al., *Composition, structure and physicochemical properties of three coloured potato starches*. International Journal of Food Science & Technology, 2018. **53**(10): p. 2325-2334.
69. Singh, V. and S. Ali, *Properties of starches modified by different acids*. International Journal of Food Properties, 2008. **11**(3): p. 495-507.
70. Okunlola, A. and O. Akingbala, *Characterization and evaluation of acid-modified starch of Dioscorea oppositifolia (Chinese yam) as a binder in chloroquine phosphate tablets*. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2013. **49**: p. 699-708.
71. Pozo, C., et al., *Study of the structural order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis*. Journal of Polymer Research, 2018. **25**(12): p. 1-8.
72. Abdullah, A., et al. *Physical and chemical properties of corn, cassava, and potato starches*. in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2018. IOP Publishing.
73. Ferreira-Villadiego, J., et al., *Chemical modification and characterization of starch derived from plantain (Musa paradisiaca) Peel waste, as a source of biodegradable material*. Chemical Engineering Transactions, 2018. **65**: p. 763-768.
74. Warren, F.J., M.J. Gidley, and B.M. Flanagan, *Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure—a joint FTIR–ATR, NMR, XRD and DSC study*. Carbohydrate polymers, 2016. **139**: p. 35-42.
75. Prieto, E.M., J.P. Alquisira, and C.R. Alonso, *Microwave and ultrasound activation effect on cationization of corn and potato starches*. Ciencia en Desarrollo, 2012. **4**(1): p. 151-174.
76. Hernández Sierra, K.A., *Evaluación de propiedades de almidones de diferentes fuentes botánicas (achira, papa, yuca, maíz) y sus películas*. 2017.
77. Remya, R., A.N. Jyothi, and J. Sreekumar, *Effect of chemical modification with citric acid on the physicochemical properties and resistant starch formation in different starches*. Carbohydrate polymers, 2018. **202**: p. 29-38.
78. Ali, T.M. and A. Hasnain, *Morphological, physicochemical, and pasting properties of modified white sorghum (Sorghum bicolor) starch*. International journal of food properties, 2014. **17**(3): p. 523-535.
79. León Molina, H.B., *Caracterización térmica, morfológica y determinación de las propiedades de resistencia a la tensión de mezclas de polivinil alcohol (PVOH) y almidón de yuca*. Ingeniería Mecatrónica, 2011.
80. Avila Martín, L., *Efecto de la adición de ácido cítrico y proteína de lactosuero en la elaboración de películas basadas en almidón de Canna indica L*. Facultad de Ingeniería, 2018.
81. Jiugao, Y., W. Ning, and M. Xiaofei, *The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol*. Starch-Stärke, 2005. **57**(10): p. 494-504.
82. Polanco, L.Z., *Extracción y caracterización de almidón nativo de clones promisorios de papa criolla (Solanum tuberosum, Grupo Phureja)*. Revista latinoamericana de la papa, 2014. **18**(1): p. 1-24.



83. Yogananda, K., E. Ramasamy, and D. Rangappa, *Synthesis, characterization, and dye-sensitized solar cell fabrication using potato starch–and potato starch nanocrystal–based gel electrolytes*. *Ionics*, 2019. **25**(12): p. 6035-6042.
84. Martínez, P., et al., *Characterization of starches obtained from several native potato varieties grown in Cusco (Peru)*. *Journal of Food Science*, 2021. **86**(3): p. 907-914.
85. Petnamsin, C., N. Termvejsayanon, and K. Sriroth, *Effect of particle size on physical properties and biodegradability of cassava starch/polymer blend*. *Agriculture and Natural Resources*, 2000. **34**(2): p. 254-261.
86. Domene-López, D., et al., *Influence of starch composition and molecular weight on physicochemical properties of biodegradable films*. *Polymers*, 2019. **11**(7): p. 1084.
87. Talja, R.A., *Preparation and characterization of potato starch films plasticized with polyols*. 2007.
88. Bertuzzi, M.A., et al., *Water vapor permeability of edible starch based films*. *Journal of food engineering*, 2007. **80**(3): p. 972-978.