



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



---

---

## CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

### LICENCIATURA EN TECNOLOGÍA

Diseño y construcción de una cámara fotoacústica y su  
utilización como método para evaluar la permeabilidad a vapor  
de agua de biopelículas de almidón

### TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

### LICENCIADO EN TECNOLOGÍA

P R E S E N T A

**ELIZABETH ASTORGA TORRES**

DIRECTORES DE TESIS

**DR. MARIO ENRIQUE RODRÍGUEZ GARCÍA**

**DRA. BRENDA LIDIA CONTRERAS JIMÉNEZ**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# Agradecimientos personales

---

Agradezco toda la ayuda y la confianza de mis asesores del Dr. Mario Enrique Rodríguez García y la Dra. Brenda Lidia Contreras Jiménez por ser la guía durante el transcurso de este proyecto, por su tiempo y paciencia brindadas en la estancia en su laboratorio. Es cierto que no fue nada fácil, sin embargo, gracias a su ayuda esto ha parecido menos complicado.

A todos los integrantes de los laboratorios de radiometría y fisicoquímica de alimentos por su disponibilidad para cooperar y apoyar en las situaciones que conciernen al presente trabajo.

Agradezco a mi amiga Dulce María Carrillo Castillo por tantos años de amistad, de sostén, por los buenos momentos, por su ánimo y por ser un importante pilar cuando he estado a punto de caer. También a mis amigos y compañeros de la carrera Luis Alfredo Ayala Fonseca y Mariana Vázquez Ibarra por su tiempo, apoyo y solidaridad, por su compañerismo y empatía en el tiempo en que hemos convivido, y por hacer de la universidad una etapa que recordaré con alegría.

Especialmente agradezco a mis padres por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad, muchos de mis logros se los debo a ustedes, incluyendo este. Por creer en mí y por su apoyo incondicional en cada una de las situaciones que se me han presentado. A mi hermano, porque a pesar de todo, siempre ha estado para mí.

*“Si no puedes volar, corre, si no puedes correr entonces camina, si no puedes caminar entonces arrástrate, pero sea lo que sea que hagas, sigue moviéndote hacia adelante”.*

*Martin Luther King, Jr.*

# Agradecimientos técnicos

---

Agradezco a la M. en I.Q. Alicia Del Real López, por el análisis e interpretación de las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido, de las muestras de esta tesis, realizadas en el Laboratorio de Microscopía, perteneciente al Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales, CFATA, UNAM.

Agradezco a la Dra. Beatriz Millán Malo del Laboratorio de difracción de rayos X por su ayuda en la caracterización por patrones de difracción.

También al M. en C. Gerardo Antonio Fonseca Hernández, técnico del Laboratorio de Propiedades Mecánicas en CFATA-UNAM por su ayuda en la obtención y el análisis de las pruebas de tensión de las películas utilizadas.

A René Preza del Taller de CFATA por su colaboración en la elaboración de las partes componentes del sistema fotoacústico.

Por último, agradezco al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM Campus Juriquilla, a los laboratorios de Radiometría y Fisicoquímica de Alimentos por los recursos otorgados para llevar a cabo este trabajo y la UNAM Campus Juriquilla en general.

## Contenido

---

Agradecimientos personales .....	1
----------------------------------	---

Agradecimientos técnicos.....	2
Contenido .....	2
Índice de Figuras .....	5
Índice de tablas .....	7
Resumen .....	8
Capítulo I .....	9
Introducción .....	9
1.1 Objetivo general.....	11
1.1.1 Objetivos específicos.....	11
1.2 Hipótesis .....	11
1.3 Justificación .....	12
Capítulo II .....	12
Marco teórico .....	13
2.1 Efecto fotoacústico.....	15
2.1.1 Celda fotoacústica cerrada .....	18
2.1.2 Muestras térmicamente gruesas.....	20
2.1.3 Estudio dinámico de procesos de difusión a través del efecto fotoacústico.....	22
2.2 Almidón .....	22
2.3 Propiedades del almidón .....	24
2.3.1 Gelatinización.....	24
2.4 Propiedades formadoras de matrices del almidón .....	25
2.4.1 Plastificantes .....	26
2.5 Métodos de obtención de películas de almidón.....	26
2.6 Propiedades fisicoquímicas evaluadas en las películas de almidón .....	28
2.6.1 Permeabilidad al vapor de agua.....	28
Capítulo III .....	34
Materiales y métodos.....	35
3.1 Diseño y construcción de la cámara fotoacústica .....	36
3.1.1 Diseño experimental permeabilidad al vapor de agua .....	36
3.1.2 Equipo.....	36
3.1.3 Cálculo del coeficiente efectivo de permeabilidad.....	39

3.2	Caracterización de la materia prima.....	42
3.2.1	Morfología de los almidones por Microscopía Electrónica de Barrido MEB .....	42
3.2.2	Análisis estructural por Difracción de Rayos X (DRX).....	43
3.2.3	Análisis de los grupos funcionales del almidón por FTIR-ATR.....	44
3.2.4	Viscosidad relativa de almidones .....	44
3.3	Diseño experimental para la formulación de películas de almidón.....	45
3.3.1	Perfil de viscosidad de las formulaciones .....	46
3.3.2	Espectroscopía Ultravioleta en las películas UV-Vis.....	47
3.3.3	Espectroscopía Infrarroja FTIR películas .....	47
3.3.4	Morfología de las películas por MEB.....	47
3.3.5	Propiedades mecánicas de las películas .....	47
3.4	Permeabilidad al vapor de agua norma ASTM E96 .....	48
	Capítulo IV .....	53
	Análisis de resultados y discusión .....	53
4.1	Implementación del equipo.....	53
4.2	Coefficiente de difusión sistema fotoacústico.....	54
4.3	Morfología de los almidones y de las películas por SEM .....	59
4.4	Análisis estructural en almidones por difracción de rayos X XRD .....	64
4.5	Análisis de los grupos funcionales de almidones y películas por FTIR .....	65
4.6	Viscosidad relativa de almidones y formulaciones de las películas.....	66
4.7	Espectroscopía UV-Vis películas .....	70
4.8	Propiedades mecánicas de las películas.....	71
4.9	Permeabilidad al vapor de agua norma ASTM.....	72
4.10	Comparación de la medición del coeficiente de difusión .....	73
	Capítulo V .....	79
	Conclusiones .....	79
	Referencias .....	81
	Anexos.....	86
	Datasheets sensores.....	86

# Índice de Figuras

---

Figura 1. Diagrama general de la generación y detección del efecto fotoacústico. (Adaptada al español de: <a href="https://www.trace-gas.com/technology/photoacoustic-spectroscopy/">https://www.trace-gas.com/technology/photoacoustic-spectroscopy/</a> ) .....	15
Figura 2. Procesos elementales que originan el efecto fotoacústico a partir de la interacción de la materia con los fotones de la radiación incidente. ....	17
Figura 3. Esquema de una celda fotoacústica cerrada, el cual se basa en un modelo de dos cámaras separadas por la muestra a estudiar y un micrófono como detector del efecto fotoacústico en una de ellas. ....	18
Figura 4. Régimen de estudio de acuerdo a la longitud de difusividad térmica de la muestra, $\mu g$ = térmicamente grueso y $\mu f$ = térmicamente fino.....	20
Figura 5. Cadenas poliméricas componentes del almidón. Amilosa, de naturaleza línea, y amilopectina, de estructura ramificada .....	23
Figura 6. Celda utilizada para el ensayo de permeabilidad en la norma ASTM F1249 .....	31
Figura 7. Proceso de difusión molecular. 6A) Gradiente de concentración que genera la fuerza impulsora y 6B) Recorrido de una molécula de un punto de la mezcla a otro .....	32
Figura 8. Ley de Fick, difusión unidimensional en el eje X .....	33
Figura 9. Metodología general del presente trabajo .....	35
Figura 10. Diagrama esquemático de los componentes del sistema implementado. ....	37
Figura 11. Montaje experimental del sistema fotoacústico para la evaluación de la permeabilidad al vapor de agua de películas .....	38
Figura 12. Parámetros que componen una curva de cinética de primer orden. Los valores a obtener en la regresión son $\Delta S$ y $\tau d$ .....	39
Figura 13. Diferentes casos del comportamiento de la amplitud de la señal fotoacústica de acuerdo a la dirección del gradiente de concentración.....	41
Figura 14. A) Reómetro Anton Paar MCR-102, B) Perfil de viscosidad característico de almidón .....	45

Figura 15. Esquema del concepto de permeanza, es decir, la tasa de vapor de agua que atraviesa el área unitaria de un material en unidad de tiempo .....	50
Figura 16. Cámara ambiental que contiene la muestra a estudiar construida con las especificaciones de la norma ASTM E96 .....	52
Figura 17. Evaluación fotoacústica de una película de maíz sigma-aldrich con 30% de glicerol y 0.48mm de espesor. 16A) y 16B) muestran amplitud y fase de diferentes secciones de la curva. 16C) Condiciones ambientales registradas en el reservorio.....	55
Figura 18. Evaluación fotoacústica de una película de maíz sigma-aldrich con 40% de glicerol y 0.40mm de espesor y las condiciones ambientales registradas en el reservorio. ....	57
Figura 19. Evaluación fotoacústica de una película de maíz palomero con 50% de glicerol y 0.56mm de espesor y las condiciones ambientales registradas en el reservorio .....	58
Figura 20. Evaluación fotoacústica de una película de maíz palomero con 40% de glicerol y 0.34mm de espesor y las condiciones ambientales registradas en el reservorio .....	59
Figura 21. Micrografías SEM de los almidones utilizados. 21A) y 12C) muestran el almidón de maíz palomero a 2500X y 5000X respectivamente. 21B) y 21D) presentan el almidón de maíz sigma-aldrich a 1500X y 3000X.....	61
Figura 22. Micrografías de las películas de almidón de maíz palomero. Corte transversal y superficie de películas al 30% de glicerol (22A y 22B), 40% (22C y 22D) y 50% de glicerol (22E y 22F) .....	62
Figura 23. Micrografías de las películas de almidón de maíz sigma-aldrich. Corte transversal y superficie de películas al 30% de glicerol (23A y 23B), 40% (23C y 23D) y 50% de glicerol (23E y 23F) .....	63
Figura 24. Patrón de difracción de rayos X y de amilosa y amilopectina, cadenas poliméricas componentes del almidón.....	65
Figura 25. Espectro infrarrojo de amilosa, amilopectina y almidones nativos. También se presentan las películas a diferentes concentraciones de glicerol, donde se observa la disminución de la transmitancia en las bandas correspondientes a los grupos -OH .....	66



Figura 26. Perfil de viscosidad de almidones nativos para la formulación de películas. También se muestra la rampa de temperatura utilizada.....	67
Figura 27. Perfil de viscosidad para formulaciones con almidón de maíz palomero .....	68
Figura 28. Perfil de viscosidad para formulaciones con almidón de maíz palomero .....	69
Figura 29. Espectro UV-vis películas. Se puede observar que todas las películas absorben en el rango de 400 a 800 nm.....	70
Figura 30. Exposición de una muestra al 40% de glicerol de maíz sigma Aldrich de 0.41mm de espesor a 808 nm durante 2 h.....	71
Figura 31. Amplitud y fase para muestra de aluminio. También se presentan temperatura y humedad realtiva monotireadas en la prueba.....	76
Figura 32. Diseño de la configuración diferencial propuesta para el sistema. En 32A) la celda completa y 32B) Corte transversal de la celda .....	77
Figura 33. En 33A) se muestra vista frontal del corte transversal y la celda y en 33B) la vista latera de uno de los lados.....	78

## Índice de tablas

---

Tabla 1. Diseño de experimentos para formulaciones de películas.....	46
Tabla 2. Promedio de módulo elástico, esfuerzo y deformación con desviación estándar, para cada formulación. ....	71
Tabla 3. Coeficiente de difusión calculado para diferentes humedades evaluado mediante la norma ASTM y el sistema fotoacústico.....	74

# Resumen

---

La necesidad de reemplazar los polímeros sintéticos ha llevado a la búsqueda de fuentes biodegradables para la formulación de estos materiales de amplio uso en la vida cotidiana. El almidón, ha demostrado tener cualidades positivas para la obtención de películas; las cuáles pueden ser potenciadas con el uso de un plastificante también biodegradable. Dentro de las características importantes a evaluar en los almidones para la obtención de películas, están los cambios relacionados con la gelatinización del almidón, y el posterior reacomodo de sus cadenas poliméricas por efecto del enfriamiento, que dan lugar a redes que conducen a la formación de películas delgadas.

Es importante conocer, entre otras propiedades, el comportamiento de la permeabilidad del vapor de agua de las películas para poder determinar su funcionalidad y aplicación. Dentro de estas técnicas, están las propuestas por la ASTM E96 Métodos de prueba estándar para la transmisión de materiales de vapor de agua, que implica relacionar la ganancia de peso de las películas cuando son expuestas a un ambiente de humedad conocida.

Una opción novedosa es el uso de la técnica fotoacústica no destructiva que permite conocer indirectamente la misma información, con la ventaja de ser *in situ* y disminuir los tiempos de medición. Se diseñó, construyó e implementó una cámara fotoacústica para la medición de la permeabilidad al vapor de agua de películas delgadas de almidón de formulación conocida y su comparación con la metodología propuesta por la ASTM E96. Los valores calculados para el coeficiente de difusión  $D$  a partir del ensayo de permeabilidad mediante el método fotoacústico no difieren de manera significativa de los resultantes al evaluar por la norma ASTM E96. Se observó que el sistema implementado es sensible a las condiciones ambientales externas por lo que se propone una configuración diferencial que permita descartarlas de la medición.

# Capítulo I

## Introducción

---

En la actualidad los empaques y revestimientos biodegradables representan un amplio campo de aplicación para los polímeros. Lo anterior, como respuesta a la necesidad de prolongar la vida útil de los alimentos, además, de avanzar a materiales sustitutos de los polímeros derivados del petróleo, los cuales constituyen un importante problema de contaminación ambiental desde su fabricación hasta su desecho. Uno de los polímeros naturales y biodegradables que más investigación ha tenido es el almidón, debido a su disponibilidad, bajo costo y facilidad de manipulación en películas delgadas ([Rivera-Corona et al., 2014](#)). Las principales fuentes de almidón que han sido utilizadas para elaboración de películas y revestimientos son: el maíz, la papa y el trigo. Los almidones presentan diferentes propiedades debido a su origen, al contenido de amilosa y amilopectina, además, del tamaño del gránulo, entre otras ([Enríquez et al., 2012](#)). La utilización del almidón en su estado nativo para la formación de películas, da como resultado materiales con propiedades mecánicas y de barrera deficientes. Por esta razón, en la formulación de películas, se utilizan plastificantes que son sustancias normalmente líquidas y de viscosidad mayor que la del agua, como los alcoholes y ácidos orgánicos, los cuales mejoran la flexibilidad en las películas, debido a la reducción de las fuerzas intermoleculares, proporcionando plasticidad al material ([Enríquez et al., 2012](#)). Películas y recubrimientos que estén al cien por ciento basados en polisacáridos, aún no están listos para reemplazar a los empaques sintéticos, pero tienen potencial como auxiliares en algunas aplicaciones ([Alves et. al., 2007](#)).

La utilidad de las películas como auxiliares o sustitutos, elaboradas con polímeros como el etileno, depende de sus propiedades mecánicas y de barrera (O. V. López, 2011). El estudio de la permeabilidad al vapor de agua resulta de utilidad para entender los posibles mecanismos de interacción entre el soluto y el polímero que contribuyen al transporte de masa en estas películas biodegradables ([Bertuzzi et al., 2007](#)). La transmisión de vapor de agua en membranas de almidón, almidón modificado y almidón plastificado, se ha estudiado mediante la norma ASTM

E96, la cual sustenta su evaluación en exponer la muestra a un ambiente con humedad y a temperaturas controladas, y registrar su peso periódicamente, para obtener la velocidad de transmisión de vapor de agua a través del material (Bertuzzi et al., 2007). Para películas elaboradas con polímeros naturales, se ha reportado un tiempo de medición de más de 24 h, para obtener un valor de permeabilidad representativo mediante la norma ASTM E96 (Al-Hassan y Norziah, 2012; Carballo y Martínez, 2010). Se han diseñado métodos alternativos a este estándar para medir permeabilidad a vapor de agua para películas textiles (Huang and Qian, 2007, 2008).

Por otro lado, la fotoacústica forma parte del conjunto de técnicas fototérmicas donde la generación de efectos termoelásticos, provoca el calentamiento de la muestra debido a la absorción del flujo energético incidente, que puede distribuirse a lo largo de su volumen o confinarse en su superficie. La fuente de calor da lugar a variaciones de temperatura en las muestras, que debido a procesos de relajación no radiativos provocan fluctuaciones en el aire adyacente. La energía absorbida se convierte en energía cinética de las moléculas del gas, dando lugar a fluctuaciones de presión que van del sólido al gas circundante. Estos procesos de relajación ocurren cuando hay interacción iónica, difusión, recombinación y fenómenos de extinción, los cuales representan alguna limitación para otros métodos de detección que involucran ionización o luminiscencia. Técnicas basadas en el efecto fotoacústico presentan una fácil adaptación en la evaluación de sólidos, líquidos, geles, polvos y materiales biológicos, como las películas biodegradables (García-Gómez, 2004), debido a su versatilidad, sensibilidad y no destructividad. Además, que permiten hacer un seguimiento *in situ* de los cambios que ocurren en la película debido al medio lindante.

En la presente investigación, el objetivo general del trabajo es: el diseño, construcción e implementación de una cámara fotoacústica, diseñada para la medición de la permeabilidad al vapor de agua en películas delgadas elaboradas con almidón y glicerol, la cámara consiste en una celda fotoacústica cerrada con la instrumentación requerida para el monitoreo de las condiciones ambientales durante la medición como: humedad, temperatura y presión; y la comparación de esta técnica con la establecida en la norma ASTM E96.

Dentro de este trabajo se encuentra en los antecedentes un acercamiento a la información que el lector debe conocer para el mejor entendimiento del trabajo, la metodología de forma general y descripción de algunos procedimientos que se abordarán en la investigación. Dentro de ello, se evaluaron las características de los almidones en estado nativo y formulaciones de películas. Se estudió el efecto de la incorporación de los plastificantes en las películas y la influencia de la variedad del almidón en las propiedades mecánicas y de barrera de las mismas.

## 1.1 Objetivo general

---

Diseñar, construir e implementar una cámara fotoacústica cerrada para determinar la permeabilidad al vapor de agua de biopelículas de almidón y su comparación con la metodología propuesta por la ASTM E96.

### 1.1.1 Objetivos específicos

- Diseñar e implementar una cámara fotoacústica para la medición de la permeabilidad a vapor de agua en películas delgadas.
- Elaborar películas por vaciado en placa y determinar la influencia de las formulaciones en las propiedades de barrera de las películas usando la técnica fotoacústica y método ASTM E96.
- Valorar las propiedades morfológicas, reológicas y estructurales de almidones y películas (SEM, viscosidad aparente, FTIR, DRX) y determinar su influencia en las propiedades de barrera.
- Comparar estadísticamente las mediciones realizadas mediante el método fotoacústico con las de la norma ASTM E96 (Métodos de prueba estándar para la transmisión de materiales de vapor de agua).

## 1.2 Hipótesis

---

La cámara construida tendrá la capacidad de medir la permeabilidad al vapor de agua de películas delgadas y podrá ser una alternativa para la medición estándar basada en el método gravimétrico establecida por la norma ASTM E96.

## 1.3 Justificación

---

El problema de acumulación de desechos plásticos basados en hidrocarburos exige la búsqueda de auxiliares o sustitutos cuyo tiempo de descomposición sea menor y cuyas propiedades sean adecuadas de acuerdo con su aplicación. En la industria de los alimentos, el área de empaque y embalaje es crucial para el mantenimiento de estos a lo largo del tiempo. Una de las características de calidad más importantes del embalaje es la permeabilidad, que se determina de acuerdo con la norma ASTM E96, la cual presenta algunos inconvenientes entre los que destacan el tiempo prolongado de medición, que no permite el seguimiento de los cambios de la transmisión de vapor de agua de la película *in situ* y presenta variaciones importantes en los resultados.

De acuerdo con lo anterior, es necesaria la implementación de técnicas novedosas, que permitan realizar el seguimiento de la difusión de vapor de agua, en corto tiempo y que las pruebas no sean destructivas. En tal panorama, el efecto fotoacústico tiene potencial de aplicación para evaluar la permeabilidad de películas *in situ*, permitiendo cuantificar el comportamiento de permeación al vapor de agua en función de la humedad mediante el análisis de la amplitud de la señal. Por lo tanto, en este proyecto se construirá una cámara fotoacústica para la medición de la permeabilidad en películas de almidón de formulación conocida.

# Capítulo II

## Marco teórico

---

El efecto fotoacústico fue descubierto en el s. XVII (Bell, 1880) al observar que un sonido se produce cuando un haz de luz que es interrumpido periódicamente interactúa con materiales ópticamente absorbentes. Este efecto fue retomado en el s. XVIII (Kreuzer, 1971) en el estudio de gases traza presentes en la atmósfera. Investigaciones posteriores (Rosencwaig y Gersho, 1976) concluyeron que la fuente principal de la señal fotoacústica tiene su origen en el flujo de calor que va del sólido al gas circundante, fenómeno que causa un movimiento oscilatorio en la capa de gas adyacente al sólido. Para la producción del efecto fotoacústico es necesario que la muestra emita calor u otros efectos que usualmente se deben a colisiones o interacciones intermoleculares, lo que se traduce en la señal que puede ser detectada por medio de un transductor (Patel y Kerl, 1977). Una de las aplicaciones de este efecto se ha reportado también en cerámicos, donde además se han propuesto modificaciones a las cámaras fotoacústicas (Tomás et al., 1998). Otras aplicaciones incluyen: mediciones de degradación en biopelículas de pericarpio de maíz con estudio microscópico de la superficie (López Bueno et al., 2003); medición de permeabilidad a gases en polímeros sintéticos (Filus et al., 2007); evaluación de la difusión de agua a través de membranas y el seguimiento *in situ* de variaciones estructurales por interacción con la humedad en materiales compuestos como el hueso (Cortés-Ibarra et al., 2008). Finalmente el seguimiento del proceso de gelatinización del almidón como método complementario de la calorimetría diferencial de barrido DSC (por sus siglas en inglés) (Villada et al., 2014).

Aunque los sistemas de adquisición de datos en la actualidad poseen una gran capacidad y sensibilidad de detección, las mediciones no están exentas de ruido, ocasionado por variaciones provenientes del exterior y por el sistema mismo de adquisición. Por esto, se han propuesto configuraciones en donde se monitoree una referencia y la muestra a estudiar para poder eliminar estos inconvenientes (Cortés-Ibarra et al., 2008; Villada et al., 2014).

La norma ASTM E96 establece la construcción de un montaje que contenga la muestra a estudiar, y colocarlo en una atmósfera con humedad y temperatura controladas. La velocidad de transmisión del vapor de agua se toma como la pendiente de la curva que representa la hidratación de la muestra en función del tiempo. Este método presenta algunas desventajas,

entre las que destacan el tiempo de medición, errores de muestreo y complejidad para la replicación de los resultados.

Por otro lado, en las formulaciones formadoras de películas deben considerarse las propiedades mecánicas y de barrera que se desean obtener, pues dependen de la aplicación a la que estarán destinadas. Por ejemplo, al utilizar polisacáridos como matriz polimérica, se obtienen películas transparentes y con un bajo porcentaje de deformación. Sin embargo, la adición de algunos plastificantes, como es el caso del glicerol, reduce la fragilidad de las películas y las vuelve más manejables, pero aumenta considerablemente la permeabilidad al vapor de agua en las mismas (Domínguez-Courtney y Jiménez-Munguía, 2012).

Los plásticos son materiales sintéticos derivados del petróleo. Tan sólo antes del año 2000, ya se producían y consumían 100 millones de toneladas de poliestireno, el cual en su mayoría se convierte en basura y es no reciclable (Rubio-Anaya y Guerrero-Beltrán, 2012). La facilidad con la que pueden ser moldeados y su resistencia a diversos factores químicos y biológicos los han transformando en materiales ampliamente usados. Su descomposición puede tardar hasta 500 años, lo que ha generado que se acumulen como desechos en el ambiente (Laycock y Halley, 2014). En la industria de los alimentos no se puede descartar la inclusión de un empaque, pues es fundamental para la óptima conservación de los alimentos que el consumidor desea.

El reconocimiento de que varios compuestos sintéticos se han convertido en un serio problema de contaminación ha impulsado la búsqueda de materiales naturales y renovables que puedan ser utilizados como sustitutos. Los polímeros de origen natural como son: carbohidratos, proteínas y lípidos tienen potenciales aplicaciones en cuanto al desarrollo y optimización de las películas que se obtienen. También cabe resaltar las características de polímeros sintéticos biodegradables, como el ácido poliláctico (PLA) y los polihidroxicanoatos. Se han investigado y desarrollado películas y revestimientos (suspensiones aplicadas directamente sobre los alimentos) comestibles que tienen gran potencial para evitar el deterioro de los alimentos (Rivera-Corona et al., 2014).

Por estos motivos, la investigación y desarrollo de compuestos que sustituyan la producción y uso de estos materiales ha sido impulsada en los últimos años, buscando como características principales que dichos materiales puedan ser consumidos de la misma manera que el alimento,



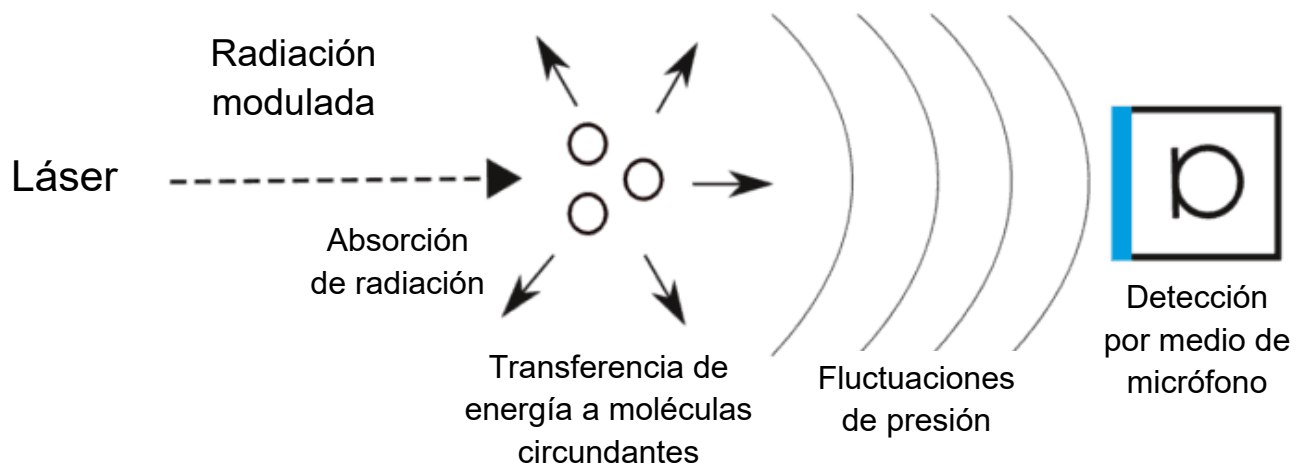
o que puedan degradarse en un tiempo significativamente menor mediante los procesos naturales de descomposición.

## 2.1 Efecto fotoacústico

El fenómeno que da lugar a la generación de un sonido cuando un material es excitado con una fuente no estacionaria de luz (modulada o pulsada) se conoce como efecto fotoacústico, parte de los efectos fototérmicos.

El principio de este y los demás efectos fototérmicos es la absorción de la energía proveniente de la fuente de radiación seguido de un cambio de su estado térmico. El calentamiento de la muestra que da lugar a una señal fototérmica se correlaciona directamente con la energía electromagnética absorbida. Si el aumento de la temperatura en el volumen absorbente de la muestra ocurre más rápido de lo que éste puede expandirse, como consecuencia se tiene un aumento de la presión local, es decir, se produce una onda. Esta onda consecuencia de la presión puede considerarse como una señal sonora (Haisch y Niessner, 2002). Las medidas que basan la medición de fenómenos fototérmicas en la detección del sonido se denominan técnicas fotoacústicas.

Una señal fotoacústica tiene su origen cuando una fuente de radiación modulada excita el material por causa de la absorción de energía coincidente con la fuente (Figura 1).



**Figura 1.** Diagrama general de la generación y detección del efecto fotoacústico. (Adaptada al español de: <https://www.trace-gas.com/technology/photoacoustic-spectroscopy/>)

La absorción de energía excita las moléculas las cuales se relajan mediante diferentes procesos (Bozóki et al, 2011):

- Emisión de fotones (fluorescencia)
- Colisionando con otra molécula y transformando la energía absorbida en energía traslacional.
- Colisión con otra molécula y excitándola, mientras la primera regresa a su estado basal.

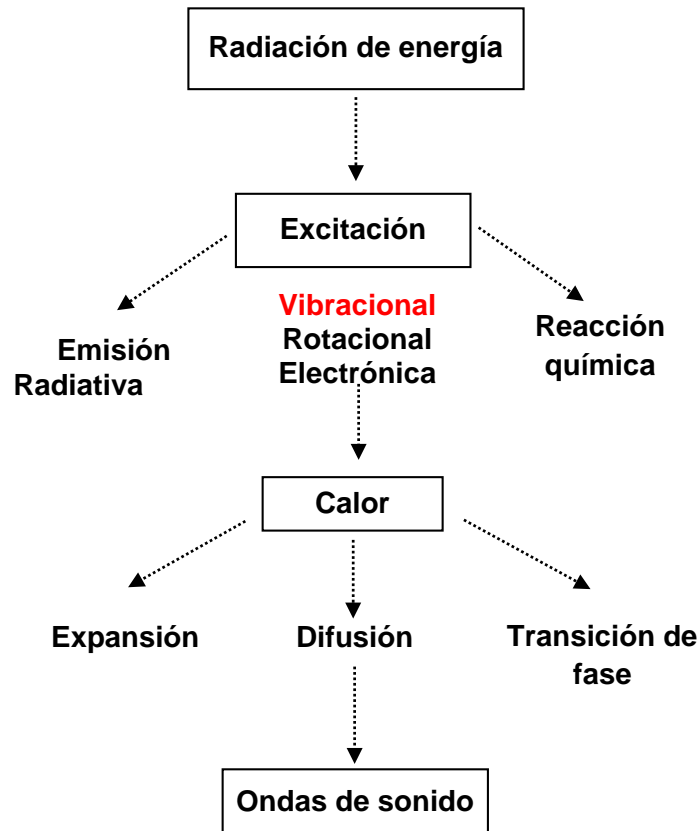
En la **Figura 2**, se resumen los procesos elementales que dan lugar a la generación de una señal acústica. Si los fotones que inciden en el material son absorbidos, los niveles internos de energía como las vibraciones rotacionales o electrónicas son excitados. El estado excitado perderá energía ya sea mediante procesos radiativos o no radiativos, en el último caso, parte de esa energía absorbida se convierte en calor. En caso de un gas, esta energía liberada forma parte de la energía cinética de las moléculas de gas, mientras que en un sólido se expresa como energía vibracional de átomos o moléculas (fonones) (Miklós et al., 1999).

La espectroscopia fotoacústica se vuelve atractiva para determinar la absorción en gases, líquidos y sólidos que contienen elementos que dispersan la luz o fronteras sólidas, pues aquí ni dispersión ni reflexión contribuyen al espectro. Además, de tener como característica el estudio de la interacción de la radiación con la materia mediante una medida directa resultado de la absorción de energía por parte de la muestra. El uso del efecto fotoacústico posee ciertas ventajas, como el monitoreo *in-situ* de los procesos y fenómenos sin la necesidad de una preparación previa de la muestra. Las ondas de presión detectadas directamente debido a la energía absorbida por la muestra, se pueden evaluar muestras muy opacas o que dispersen la luz, no es necesaria alguna dilución (Schmid, 2006).

Cómo ya se ha mencionado antes, la generación de ondas de sonido por fluctuaciones de presión son consecuencia del calentamiento y enfriamiento de la muestra a causa de absorción de energía electromagnética. Para excitar la muestra se puede recurrir a la excitación modulada o pulsada. La excitación modulada se caracteriza por fluctuar periódicamente en forma de señal cuadrada o sinodal, con el 50% del ciclo de trabajo, los láseres de modulación continua son lo más utilizados para este propósito. Las fluctuaciones de presión generan ondas sonoras en el rango audible que en fase gas pueden ser detectadas mediante un micrófono. El análisis de la

señal se lleva a cabo en el dominio de la frecuencia; amplificadores lock-in son utilizados en la adquisición de la señal para el estudio de amplitud y fase de la onda (Schmid, 2006).

Las maneras de detección de este efecto varían según el tipo de muestra; en una matriz gaseosa se puede recurrir al uso de micrófonos, mientras que para el monitoreo sólidos o líquidos pueden usarse transductores piezoeléctricos. En el esquema de la excitación modulada, la frecuencia de las ondas se encuentra entre 100Hz a 10kHz; este rango de



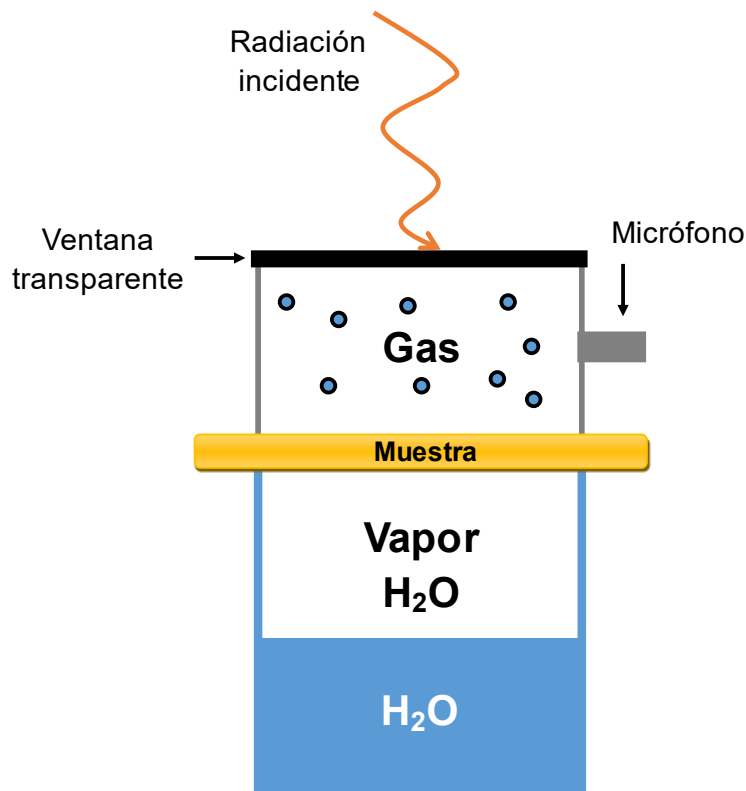
**Figura 2.** Procesos elementales que originan el efecto fotoacústico a partir de la interacción de la materia con los fotones de la radiación incidente.

frecuencia es fácilmente detectable por micrófonos tipo condensador o electreto.

La técnica consiste en la excitación de una muestra utilizando una fuente de energía modulada. El fundamento está basado en la radiación de cuerpo negro; cuando a un cuerpo negro absorbente se le incide una radiación monocromática, se produce un cambio también modulado en la temperatura de su superficie resultante del proceso de absorción de radiación y la conversión no radiativa de energía (Ortiz Echéverri, 2015).

### 2.1.1 Celda fotoacústica cerrada

El efecto fotoacústico proviene de una absorción modulada; ya sea de un haz de luz coherente o de otras características de la muestra (Tam, 1986). El instrumento que permite monitorear el fenómeno se denomina celda fotoacústica (García-Gómez, 2004). Este instrumento contiene la muestra y el micrófono o transductor, tal que la fuente modulada provoca la excitación de la muestra y la señal es detectada por el dispositivo. La instrumentación necesaria para llevar a cabo la medición involucra una fuente (láser modulado), un detector (micrófono), un amplificador de señal, y un sistema de visualización de datos. Entre los factores que pueden afectar la medición se debe considerar la presión en la celda, el tamaño, el gas a muestrear. La primera fuente de señal acústica en una celda viene del periódico flujo de calor que va del sólido al aire de alrededor. La capa de aire se relaciona con un pistón vibratorio que genera la señal que se detecta en la celda. En una celda fotoacústica cerrada, como se muestra en la **Figura 3**, el origen de la señal fotoacústica es de tipo indirecto.



**Figura 3.** Esquema de una celda fotoacústica cerrada, el cual se basa en un modelo de dos cámaras separadas por la muestra a estudiar y un micrófono como detector del efecto fotoacústico en una de ellas.

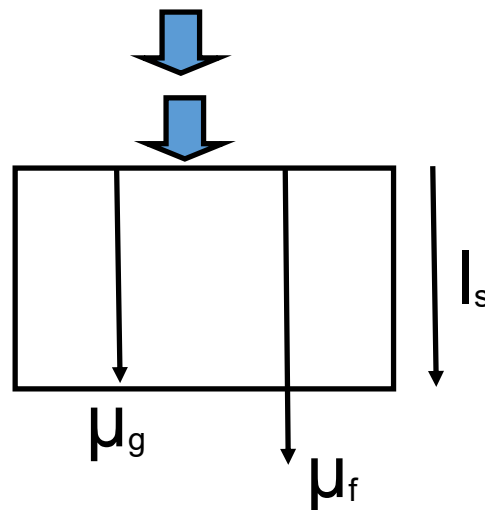
La fuente de radiación no está directamente en contacto con la muestra, si no que primero pasa por una ventana con un coeficiente de absorción óptica muy bajo. Una de las teorías que explican el origen del efecto fotoacústico es la generación de un “pistón de gas” debido a la excitación de las moléculas que dispersan la energía absorbida en forma de procesos no radiativos (calor) provocando un pistón de gas que se traduce como fluctuaciones de presión en el gas adyacente a la muestra. Si las moléculas presentes en la celda absorben los fotones de la fuente de radiación por los niveles de energía de la muestra (vibracional, rotacional o electrónico). Las moléculas perderán la energía del estado excitado, en el caso de las moléculas de gas, mediante procesos no radiativos, donde parte de la energía absorbida se transforma en calor, lo que aparece como energía cinética de las moléculas de gas. En la excitación de moléculas de gas, los procesos radiativos y las reacciones químicas no representan significancia en el efecto fotoacústico, pues la excitación vibracional tiene más duración comparada con el tiempo que se necesita para producir reacciones por medio de la colisión de las moléculas; además, de que la energía proveniente de los fotones no es suficiente para inducir reacciones químicas (Miklós et al., 1999). Asumiendo que el sistema es adiabático, esta dispersión de energía por parte de las moléculas da lugar a fluctuaciones del volumen  $\delta V$  que causan fluctuaciones en la presión  $\delta P$  de la celda, las cuales son detectadas por el micrófono.

En una celda fotoacústica donde la muestra a analizar se encuentra en fase gas, la forma de detección de la señal consiste en una cavidad y un micrófono que la monitorea. Todos los sistemas tienen resonancias acústicas. Si la frecuencia de modulación es mucho más pequeña que la frecuencia más baja a la que puede resonar el sistema, el detector o la celda trabajarán en un modo no resonador. En el caso de una celda pequeña y una baja frecuencia de modulación, la señal tendrá una amplitud considerablemente grande. Sistemas acústicamente resonantes que se han utilizado ampliamente para amplificar la amplitud de la señal (Hodgkinson y Tatam, 2013), geometrías optimizadas como la celda cilíndrica o esférica, no obstante, un efecto no resonante es posible ajustando la frecuencia de modulación lejos de la resonancia del sistema.

## 2.1.2 Muestras térmicamente gruesas

La energía absorbida por el sólido se convierte parte o completamente en calor mediante procesos no radiativos de desexcitación en el sólido. Existen casos especiales en los que la muestra puede ser ópticamente transparente o muy opaca, así como térmicamente delgada o gruesa, esto relacionado con las propiedades ópticas y térmicas del material, así como del espesor. En el caso de un material que se encuentra en la región térmicamente delgada, la señal fotoacústica es muy dependiente de las propiedades térmicas del material trasero. Para sólidos en el régimen térmicamente grueso, donde la longitud de difusión térmica es mucho menor que el espesor de la muestra, por lo que las propiedades térmicas dependen completamente del sólido.

Cuando el espesor de la muestra ( $l_s$ ) es mayor que la longitud de difusividad térmica ( $\mu$ ), la radiación no logra atravesar la muestra y entonces se trabaja en el régimen térmicamente grueso. En el caso que llegue a pasar a través de ella, se habla del régimen térmicamente fino. Los casos se presentan en la **Figura 4**, fundamentados en la ecuación (1).



**Figura 4.** Régimen de estudio de acuerdo a la longitud de difusividad térmica de la muestra,  $\mu_g$  = térmicamente grueso y  $\mu_f$  = térmicamente fino

$$\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f_c}} \quad (1)$$

Donde;

$\mu$  = longitud de difusividad térmica

$\alpha$  = difusividad térmica

$f_c$  = frecuencia de corte

$l_s$  = espesor de la muestra

La generación del efecto fotoacústico puede ser de origen directo o indirecto. En el mecanismo directo, la onda acústica es generada con la fuente de radiación excitando la muestra. De manera indirecta, la onda acústica es generada en un medio adyacente a la muestra, debido en mayor parte a las fugas de calor provenientes de ésta. El medio adyacente suele ser un gas o un líquido, y la muestra un sólido o un líquido ([Tam, 1986](#)).

En el primer caso, amplitud y fase de uno o más componentes de Fourier son medidos; y filtros pasa bandas pueden ser usados para eliminar ruido electrónico. La señal se analiza en el dominio de la frecuencia. La modulación de la amplitud en láseres es la técnica más utilizada para obtener una señal fotoacústica en el dominio de frecuencia, haciendo uso de amplificadores lock-in y otros filtros para descartar señales de ruido con frecuencias diferentes a la de la señal fotoacústica ([Hess, 1989](#)).

La generación indirecta fotoacústica es mucho menos sensible que si se excita la muestra de manera directa. La detección en el fluido de contacto con la muestra pierde sensibilidad cuando se trata de estudiar. No obstante, cabe resaltar que la evaluación indirecta es muy útil cuando hay adsorción débil y cuando la absorción óptica de la muestra es tan grande que la radiación incidente no logra atravesarla.

### 2.1.3 Estudio dinámico de procesos de difusión a través del efecto fotoacústico

Como ya se ha mencionado antes, la espectroscopía fotoacústica posee ventajas como la no destructividad de la muestra, la evaluación de procesos *in-situ* y su uso en el estudio de procesos dinámicos.

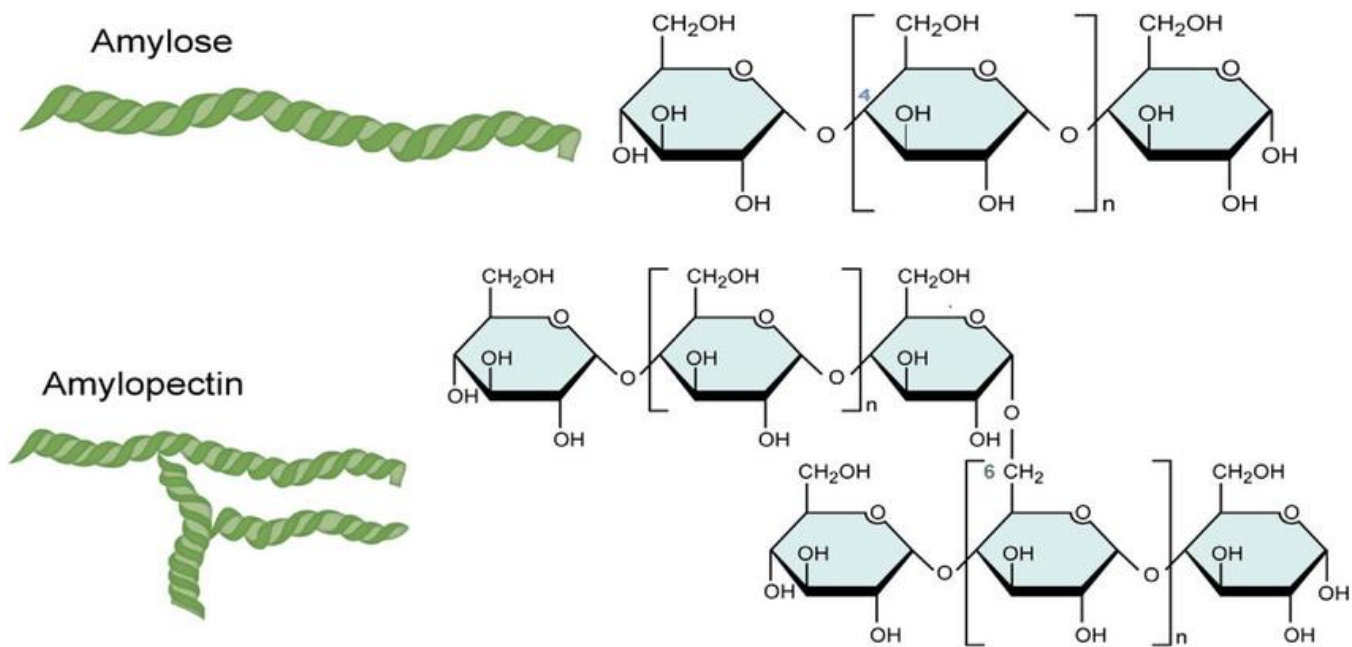
Szaka et al.,(2004) desarrolló un sistema fotoacústico para la detección de vapor de agua en investigaciones atmosféricas con detección mediante un detector diodo láser; la radiación fue modulada de acuerdo a los límites de detección y la sensibilidad del sistema a diferentes presiones, con lo cual se obtuvieron resultados confiables por debajo de 1 ppm. Se han utilizado este tipo de sensores debido a la sensibilidad que poseen al detectar las concentraciones, sin embargo, se demostró que esta sensibilidad es dependiente de las propiedades de la muestra de gas a evaluar, principalmente del efecto de la presión y temperatura (Bozóki et al., 2003). En el trabajo realizado por Guba et al., (2015) comparan la precisión del reconocido método gravimétrico con métodos de ajuste de curva, mencionando la importante que es conocer los parámetros como solubilidad, difusividad y permeabilidad en cuestión del desempeño de las membranas poliméricas en la evaluación de los fenómenos de difusión; y para las cuales el experimento en estado estacionario no proporciona la información necesaria.

El efecto fotoacústico ya ha sido utilizado para evaluar procesos de permeabilidad mediante una celda de difusión, la cual se divide en dos cámaras mediante la muestra a analizar (Bozóki et al., 2018). Se destaca la dependencia de la sensibilidad de los sistemas fotoacústicos de factores como la frecuencia de modulación de la fuente de radiación y de la longitud de onda utilizada, la temperatura y la presión de la muestra, así como su composición.

## 2.2 Almidón

El almidón es un polímero que se encuentra almacenado en las plantas como reserva de carbohidratos en diferentes partes de ellas, es el segundo polisacárido más abundante del planeta. Constituye del 70-80% de la ingesta de carbohidratos en los humanos, ya sea cuando se incluye en el procesamiento de harinas y pan, o en cereales enteros en su forma natural. El uso de los almidones nativos como modificados se ve involucrado en varias aplicaciones como:





**Figura 5.** Cadenas poliméricas componentes del almidón. Amilosa, de naturaleza línea, y amilopectina, de estructura ramificada

adhesivos, enturbiantes, ligantes, humectante, estabilizante, secante, texturizante, gelificante y formador de películas (Fennema et al., 2010). El almidón en su estado natural se encuentra arreglado en forma de gránulos, conformando por dos cadenas poliméricas, amilosa y amilopectina (Figura 5). Los gránulos son insolubles en agua y forman soluciones de muy baja viscosidad. Sin embargo, bajo un tratamiento térmico en exceso de agua y agitación, ocurre una alta viscosidad.

Basándose en la proporción amilosa/amilopectina, el almidón de maíz puede clasificarse en normal, ceroso y alto en amilosa. Un almidón normal consiste en 75% amilopectina y 25% amilosa (Sandhu y Singh, 2007) Se encuentran en forma de agregados, unidos intermolecularmente mediante puentes de hidrógeno. Dependiendo de la fuente del almidón, los dos tipos de cadenas se encontrarán en diferente proporción, lo que hará que cambien sus propiedades fisicoquímicas y funcionales (Fennema et al., 2010).

La amilosa se caracteriza por tener una estructura lineal. Posee ramificaciones a largas distancias, por lo que su comportamiento se atribuye mayormente a su forma lineal. Las unidades de glucosa están unidas por enlaces α (1-4). Este acoplamiento resulta en una forma de hélice con giro a la derecha. El interior de la hélice contiene átomos de hidrógeno, mientras que los –OH se encuentran al exterior.

La amilopectina está presente en la mayoría de los almidones, en un 75% del total. Es una molécula grande y altamente ramificada, toma forma de racimo y se encuentra como doble hélice. Existen almidones formados en casi su totalidad por amilopectina, conocidos como almidones céreos ([Fennema et al., 2010](#)).

El almidón en sus cadenas de polisacáridos incluye muchos grupos hidroxilo. Se le asocian dos grupos secundarios en los carbonos C-2 y C-3, así como uno primario en C-6, el cual no está enlazado y al que se le asocia el comportamiento hidrofílico del almidón ([Muscat et al., 2012](#)).

Almidones nativos y modificados tienen gran importancia en la industria de los alimentos ya que cambian las propiedades físicas de estos, como: salsas, sopas, carnes, etc., modificando su textura, viscosidad, adhesión y contenido de humedad ([Jiménez et al., 2012](#)).

Para el almidón de maíz, los gránulos varían de tamaño y forma, aún si provienen de la misma fuente, estando en el rango de 2-30 micrómetros.

## 2.3 Propiedades del almidón

### 2.3.1 Gelatinización

El almidón en gránulo no es digerible por el organismo humano, por lo que se utilizan procesos para transformarlo. Cuando el almidón es sometido a un tratamiento térmico en presencia de agua, el gránulo pierde su estructura, y las moléculas de agua interactúan con los grupos hidroxilo de la amilosa y de la amilopectina, produciendo una solubilización parcial del almidón. El fenómeno que tiene lugar cuando los gránulos de almidón se hinchan en exceso de agua durante un tratamiento térmico es conocido como gelatinización. La gelatinización ocurre en un rango pequeño de temperatura para altos niveles de humedad, mientras que para menores valores ocurre a menor velocidad, por lo que se ha estudiado ampliamente la influencia del porcentaje de agua en el proceso. La gelatinización puede separarse en tres pasos: la difusión del agua dentro del grano, la desaparición de la birrefringencia y la expansión del gránulo. Un efecto interesante también estudiado es el efecto del glicerol en la mezcla, ya que aumenta la temperatura de gelatinización y la entalpía del proceso ([Perry y Donald, 2000](#)).

Se requiere más del 30% de agua y una temperatura mayor a 50°C, dependiendo de la fuente del almidón. Las moléculas de almidón vibran rompiendo los puentes de hidrógeno empezando

por las zonas amorfas del gránulo, provocando el hinchamiento por una absorción progresiva de agua. Después ocurre con la parte cristalina, perdiendo orden de corto y largo alcance (Pineda Gómez et al ., 2010).

Influyen factores como tipo de almidón, tamaño de los gránulos, velocidad de calentamiento, contenido de humedad, daño mecánico de los gránulos, historia térmica de la muestra, así como las condiciones en las que se extrajo el almidón. Se han estudiado los cambios térmicos el almidón por DSC, técnica auxiliar en la determinación de la temperatura y el rango en el cual suceden los cambios de estado y el flujo de calor involucrado. Pineda Gómez et al., (2010) concluyeron que el pico endotérmico presentado en los estudios de DSC, no se ve afectado por el contenido de humedad, por lo que se determinó que la cantidad de agua utilizada en el proceso no es relevante, mientras se encuentre en exceso, recomendando esta técnica a bajas velocidades de calentamiento para estudiar los fenómenos a detalle.

Los cambios que se producen por la gelatinización involucran la pérdida de cristalinidad, la absorción de agua y el hinchamiento de los gránulos. Esto ocurre debido a la hidratación y difusión del solvente dentro del gránulo y de la fusión de los cristales (Jiménez et al., 2012). La gelatinización es un proceso conocido por el paso de una estructura semicristalina del gránulo de almidón a un estado amorfo, el cual al absorber agua se transforma en una pasta amorfa. Algunas pastas poseen el potencial de formar geles. La diferencia entre una pasta y un gel está en que la pasta no fluye y mantiene la forma definida. Durante el proceso de gelatinización, las cadenas en forma de doble hélice se disocian en presencia de agua o con la ayuda de otros plastificantes (Ai y Jane, 2015).

## 2.4 Propiedades formadoras de matrices del almidón

El almidón por sí solo posee diversas desventajas para los productos que derivan de él. Para que el almidón pueda ser utilizado como una matriz, es necesario someterlo a la pérdida de su estructura granular, y muchas veces a modificaciones químicas. Especialmente en películas, la gelatinización puede que sea una de las características más importantes, ya que al destruir la estructura del gránulo permite la pérdida de cristalinidad para la posterior formación de un gel (Muscat et al., 2012).

El almidón al formar una matriz puede utilizarse como empaque de dos maneras: película o recubrimiento. Un recubrimiento es una matriz continua que se encuentra alrededor del alimento, generalmente se elabora sumergiendo el alimento en la solución que lo forma. Una película es una matriz delgada y continua previamente formada que será utilizada para envolver el alimento o partes del mismo. Las películas comestibles son aquellas que al ser consumidas no causan ningún efecto secundario. Protegen al alimento de la atmósfera circundante, como vapor de agua, oxígeno, dióxido de carbono y compuestos volátiles provenientes de los alimentos. Suelen añadirseles otras características para que funcionen como antimicrobianos, por ejemplo (Pinzón et al., 2013).

### 2.4.1 Plastificantes

La adición de plastificantes, ya sean agua o glicerol, decrecen la temperatura de gelatinización  $T_g$  de las películas. El plastificante facilita el movimiento de cadenas poliméricas, pero demasiado plastificante puede causar una falta de cohesión debido a un aumento de enlaces polisacárido-plastificante o a zonas donde abunda el plastificante, e incluso una separación en fases, esto depende del tipo de almidón y de la humedad relativa (Talja et al., 2007). Las fuerzas entre las cadenas normalmente dan fragilidad a las películas, la habilidad de los plastificantes, por ejemplo, el glicerol, de interrumpir esos puentes de hidrógeno, reduce el esfuerzo a la tensión y aumenta el porcentaje de elongación, haciendo que las películas sean más manejables. El plastificante se introduce primero en las regiones más desordenadas, pues al tener mayor movilidad molecular permiten el paso del mismo. Sin embargo, aumenta la permeabilidad debido al carácter hidrofílico del almidón (Dias et al., 2010).

## 2.5 Métodos de obtención de películas de almidón

El método de obtención de películas biodegradables de almidón ha sido reportado principalmente en dos metodologías. El vaciado de la solución en un molde y la posterior evaporación del solvente (método húmedo); y el proceso termoplástico (método seco). Este último se distingue por utilizar una baja cantidad de materiales que presentan propiedades termoplásticas; se vuelven suaves a una temperatura más baja con respecto a la que se descomponen, por lo que pueden ser moldeados cuando se someten a un tratamiento térmico adecuado.

El método de vaciado en placa consiste en la obtención de una película por medio de una dispersión o una emulsión. El proceso puede dividirse en etapas como: gelatinización, dispersión, homogeneización de la mezcla (si es que existen varios componentes), vaciado y secado. Dependiendo de la procedencia del almidón, son reportadas diversas temperaturas de gelatinización, y diferentes contenidos de plastificantes. El previo calentamiento de la mezcla da lugar a la gelatinización y se utiliza para integrar componentes al almidón que pueden afectar este proceso. Las presencias de otros componentes en la dispersión afectan la temperatura de gelatinización. Tan et. al.,(2004) reportó que la temperatura de gelatinización varía a media que aumenta el contenido de glicerol.

El método de vaciado en placa, también conocido como “casting”, ha sido utilizado ampliamente para la evaluación de diversas formulaciones formadoras de películas (Dias et al., 2010; H. Liu et al., 2013; López et al., 2008) . Las películas resultantes pueden ser no homogéneas en cuanto a la dispersión y secado de la solución, lo que influye en sus propiedades mecánicas y de barrera (Vázquez Contreras, 2018).

Existen métodos en los que se provoca la disrupción del gránulo sin un proceso térmico, también llamado “gelatinización en frío” utilizando tratamientos alcalinos, haciendo posible la combinación de ambos métodos para obtener las películas comestibles (Araujo-Farro et al., 2010; García et. al, 2006). Esto puede ser utilizado como un pretratamiento para la dispersión de las cadenas poliméricas, hay que considerar aspectos como la previa neutralización del medio y los productos no deseados resultado de la hidrólisis, además de que se obtienen las películas menos homogéneas, con propiedades mecánicas y de barrera pobres (Claudia A. Romero-Bastida et al., 2005).

Independientemente de la temperatura de gelatinización y de la temperatura a la que las dispersiones sean vaciadas en las superficies, tienen que secarse en condiciones controladas de temperatura y tiempo para eliminar el exceso de agua. No hay un método establecido para la obtención de películas por el método de vaciado, existen una gran variedad de condiciones, dependiendo de la funcionalidad y de las propiedades fisicoquímicas deseadas, etc. (Jiménez et al., 2012).

## 2.6 Propiedades fisicoquímicas evaluadas en las películas de almidón

De la aplicación a las que están destinadas las películas de almidón, depende su formulación y las propiedades fisicoquímicas deseadas. Las propiedades mecánicas y de barrera son características y de gran utilidad para determinar el uso de estos materiales como empaques, ya sea en el tipo de empaque y de alimento en los que puedan aplicarse (Enríquez et al., 2012). También, el conocer el comportamiento reológico de las pastas y los geles precursores de la formación de las películas permite predecir el comportamiento del material. La elongación y el esfuerzo a la tensión son propiedades que comúnmente son útiles para describir el comportamiento del material. Otra característica importante es su habilidad para reducir el intercambio de humedad entre el producto y el medio (Domínguez-Courtney y Jiménez-Munguía, 2012), para la preservación de éste se busca que los valores de la permeabilidad al vapor de agua y oxígeno sean mínimos. Además, la utilización de técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM) son ampliamente utilizadas para la evaluación de la uniformidad y homogeneidad de las películas.

### 2.6.1 Permeabilidad al vapor de agua

La permeabilidad se define como la cantidad de vapor que pasa por una unidad de superficie de un material de espesor unitario por unidad de tiempo, siempre que entre sus paredes exista una diferencia de presión unitaria

La permeabilidad es la capacidad que tiene un material para permitir que un fluido lo atraviese sin alterar su estructura interna. Se dice que un material es permeable si deja pasar a través de él cierta cantidad de fluido en un tiempo determinado. Se consideran varios factores que afectan la velocidad del fluido atravesando el material: la porosidad y el tamaño de los poros del material, la densidad y la presión del fluido, y el tiempo de exposición.

El flujo neto debido al movimiento de las moléculas de la sustancia que permea está determinado por la presión parcial de vapor de agua o concentración del permeante en ambos lados de la membrana (driving force). Es importante controlar la temperatura y estas concentraciones durante la prueba (Bozóki et al., 2018)

La permeabilidad de una barrera depende de las propiedades como la solubilidad y la difusión. La solubilidad se refiere a la disolución de un permeante en un material, y su relación es inversamente proporcional con la temperatura, a medida que esta se incrementa. Por otro lado, el movimiento de las moléculas de un área de menor concentración se incrementa junto con la temperatura. Es posible disminuir el tiempo de prueba incrementando la temperatura. En algunos materiales una mayor humedad relativa causa una disminución de barrera, mientras que en algunos los aumenta.

Todos los materiales permean; el objetivo al realizar un ensayo de permeabilidad recae en qué tan rápido se mueven las moléculas a través del polímero, considerando los aspectos como la sensibilidad a la humedad relativa. La permeación a través de un material ocurre en tres pasos:

1. El gas o vapor (permeante) queda adsorbido en la superficie del material
2. El permeante se difunde a través del polímero.
3. El permeante se desorciona o libera gases del lado opuesto del material.

En el desarrollo de materiales donde el transporte de vapor de agua resulta relevante, como en el área de empaque y embalaje de alimentos, la prueba de permeabilidad a vapor de agua basado en la norma ASTM E96 es el ensayo de permeabilidad por definición. En el desarrollo de las películas biodegradables es importante la evaluación de esta característica, sobre todo si existen aditivos o materiales de refuerzo, así como los tratamientos que puedan influir en la difusión de vapor de agua a través de la matriz principal. En el caso de las películas basadas en almidón, han sido elaboradas con componentes animales, minerales, nanopartículas y tratamientos térmicos (Al-Hassan y Norziah, 2012; López et al., 2015; Rodríguez-Marín et al., 2012; Romero-Bastida et al., 2015), han sido evaluadas sus propiedades de barrera mediante esta norma.

La norma enfatiza la importancia de elegir las condiciones de la evaluación, pues resulta lógico que no se obtengan los mismos resultados bajo distintas condiciones de prueba. Para el ensayo es necesario un montaje de la muestra en un plato de prueba, que se coloca en una atmósfera controlada. La unidad de prueba es pesada constantemente, representando gráficamente la ganancia o pérdida de peso de la muestra, de la cual se obtiene la velocidad de transmisión de

vapor de agua (VTVA) y posteriormente con otros cálculos se llega a la permeabilidad (se detalla más en materiales y métodos).

A pesar de que la norma es el estándar internacional y el margen de error tiende a reducirse al mínimo, en muchas ocasiones al realizar esta prueba se requiere la intervención del operador para registrar el peso de la muestra, proceso que involucra retirar la unidad de prueba de la atmósfera controlada, interrumpiendo continuamente el proceso de difusión en las condiciones establecidas.

Se ha reportado el desarrollo y uso de otras técnicas fuera del estándar de la ASTM para medir permeabilidad en películas y membranas. El equipo desarrollado por Tomás et al., (1998) retoma el efecto fotoacústico para evaluar la permeabilidad al vapor de agua en cerámicos. En esta configuración la muestra no está en contacto directo como fuente de radiación. El diseño considera solamente la vibración de las moléculas de agua difundidas hacia la cámara a través de la muestra como la fuente de la señal fotoacústica. También se ha reportado la adaptación del efecto fotoacústico en la determinación de la concentración de la cantidad de gas que permea través de un polímero (Filus et al., 2007).

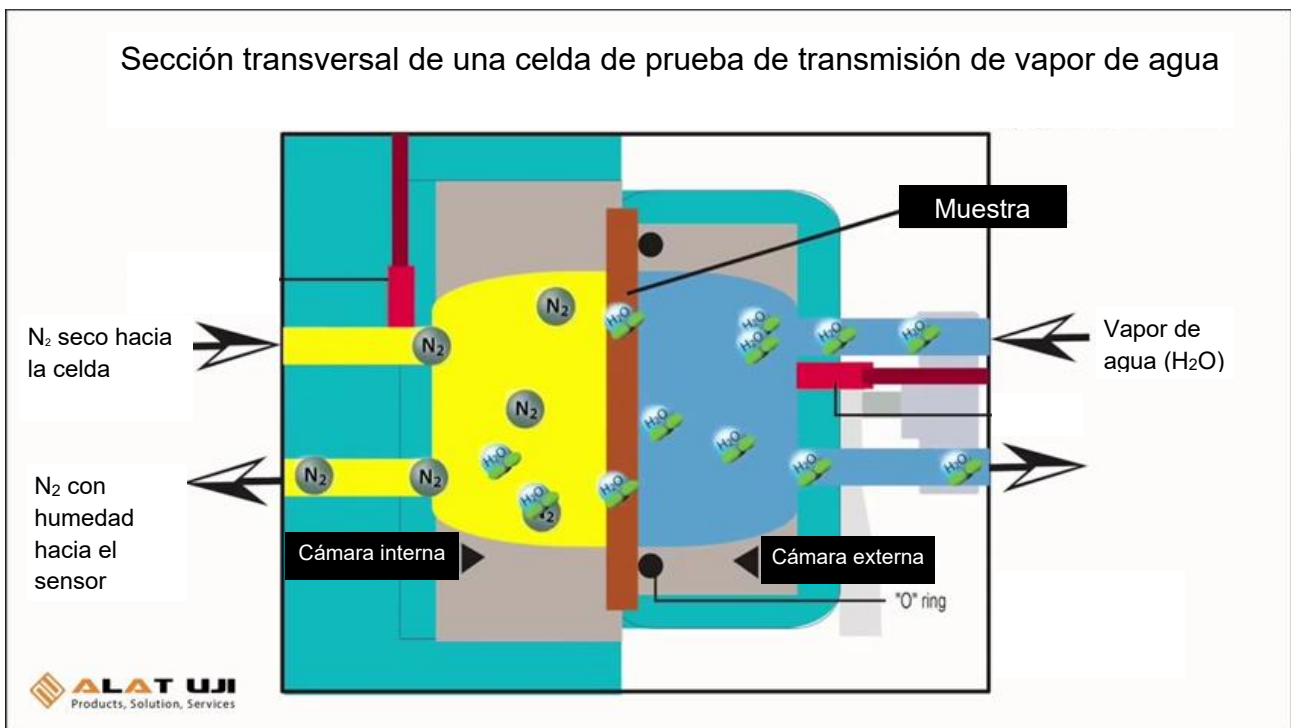
Configuraciones similares a las de una celda fotoacústica cerrada han sido utilizadas para determinar permeabilidad en textiles, donde también resulta de importancia. Huang y Qian (2007) consideraron como medida de permeabilidad la humedad relativa obtenida en la salida del equipo.

Como ya ha sido mencionado anteriormente, una evaluación mediante procesos dinámicos proporciona más información acerca de las características de barrera del material a estudiar en determinadas condiciones de prueba. LaManna y Kandlikar, (2011), plantearon la elaboración de un sistema que permitiera variar las condiciones de prueba durante el proceso de permeación en aplicaciones con membranas de intercambio protónico (PEM) de celdas de combustible para la determinación del coeficiente efectivo de difusión de vapor de agua. En la celda de prueba se permitió la modulación y monitoreo de humedad relativa, presión, temperatura y flujo.



Como demuestran los autores anteriores, es necesario el desarrollo de un método que no requiera la intervención del operador, que permita un proceso dinámico de mayor velocidad.

Actualmente, la norma ASTM F1249, método estándar para la tasa de transmisión de vapor de agua a través de las películas y láminas plásticas un sensor infrarrojo modulado. La norma fue creada en respuesta a la obtención de resultados más confiables para el coeficiente de permeabilidad a vapor de agua. MOCON Inc. es un organismo reconocido en el análisis de permeación, desarrolló el equipo en el cual la norma F1249 se fundamenta. La norma también utiliza el modelo de cámara dual, la cual está dividida por la muestra y se separa en una cámara seca y una cámara húmeda (**Figura 6**). Las moléculas difundidas a través de la muestra a causa del gradiente de concentración a la cámara seca. El sensor infrarrojo produce una señal eléctrica cuya amplitud se relaciona a la concentración de vapor de agua presente en la cámara. El sistema debe contar con un control de temperatura y flujo para la celda de difusión.



**Figura 6.** Celda utilizada para el ensayo de permeabilidad en la norma ASTM F1249

## Ley de Fick: Difusión

La difusión se define como el movimiento de átomos o moléculas a través de un material. La **difusión** ordinaria ocurre cuando existe una diferencia de concentración en una mezcla, el gradiente proporciona el potencial de impulso para el transporte de las especies, proceso por el cual una molécula se desplaza a través de un medio que puede ser un líquido o un sólido.

El análisis del transporte por difusión está basado en las siguientes suposiciones: el material es homogéneo, en que la difusión es un proceso “fickiano”, es decir, que no depende del tiempo y en que la adsorción del permeante en ambos lados de la película es mucho más rápida que su difusión a través de ésta, considerando un equilibrio instantáneo y estacionario (George y Thomas, 2001).

Cuando se habla de transporte de masa a través de una membrana, el gradiente de concentración es el cociente entre la diferencia de concentración ( $C_1 - C_2$ ) y el espesor de la membrana ( $x_2 - x_1$ ) (Figura 7A). Al colocar una membrana permeable entre dos medios de distinta concentración, después de un tiempo las concentraciones en ambos lados llegarán al equilibrio.

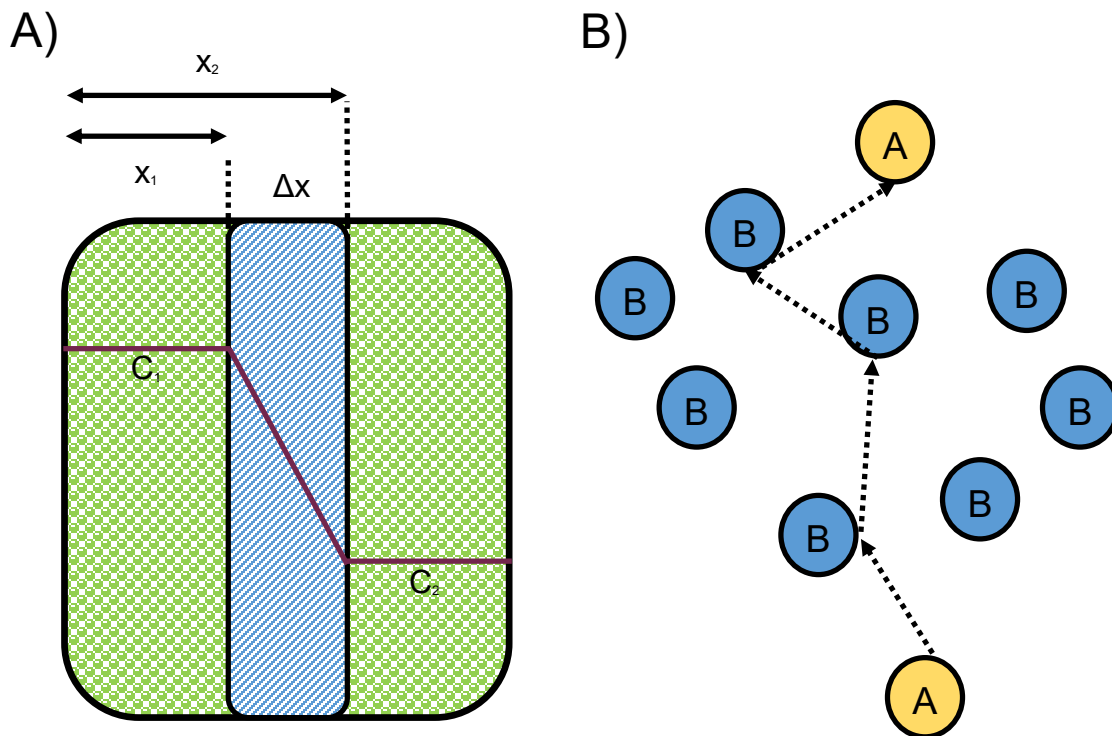
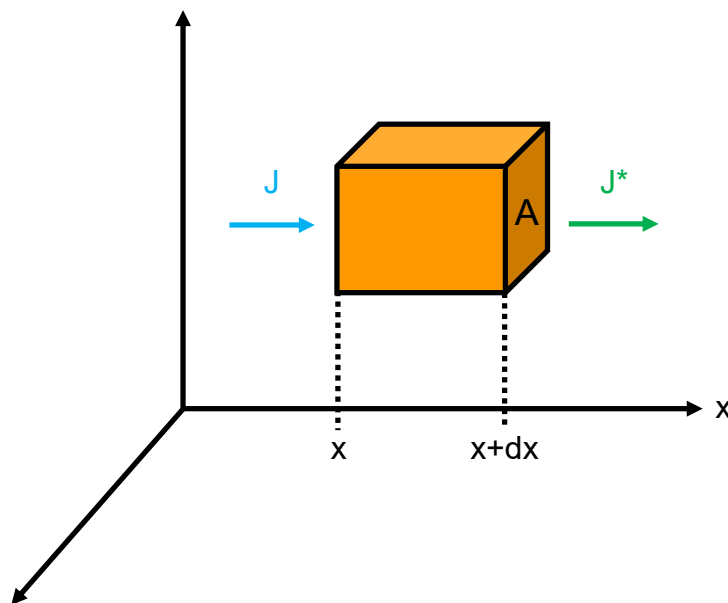


Figura 7. Proceso de difusión molecular. 6A) Gradiente de concentración que genera la fuerza impulsora y 6B) Recorrido de una molécula de un punto de la mezcla a otro

En la **Figura 7B**, se muestra la trayectoria que puede tener una molécula para llegar de un punto a otro. La transferencia de calor y difusión de materia son procesos de transporte que se originan en la actividad molecular. Cada molécula en un medio posee una cantidad determinada de masa, energía térmica y movimiento asociada a ella. Las moléculas en fluidos gaseosos tienen alta movilidad entre ellas, cuanto más interactúan las moléculas entre sí, menor será su movilidad y su difusión molecular. Al incrementar la temperatura de un material, también aumenta el coeficiente de difusión y el flujo de átomos.

La velocidad a la cual se difunden los átomos en un material se puede conocer mediante el flujo difusivo  $J$ , que se define por el número de átomos que pasan a través de un plano de superficie unitaria por unidad de tiempo (Askeland, 2004) (**Figura 8**).

La primera ley de Fick relaciona al flujo difusivo con la concentración bajo la asunción de en estado estacionario. Al movimiento de uno o más componentes dentro de una fase o su paso de una a otra fase es definido como transporte de masa. Siempre que en una fase exista un



**Figura 8.** Ley de Fick, difusión unidimensional en el eje X

gradiente de concentración de uno de los componentes, se producirá transferencia de materia en el sentido de las concentraciones decrecientes.

$$J = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2)$$

$J$  = flujo difusivo (átomos/(cm<sup>2</sup>\*s))

$D$  = coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $\text{m}^2/\text{s}$ )

$\frac{\Delta C}{\Delta x}$  = gradiente de concentración (átomos/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ )

Puede ocurrir por convección y por transporte de masa entre fases. La transferencia de masa entre dos fases se da entre las fases miscibles o inmiscibles, incluyendo procesos como la humidificación, el secado, la absorción y la destilación.

Los factores que contribuyen a los procesos de difusión en polímeros dependen del polímero, así como del permeante. Se ha encontrado que los procesos de transporte dependen del volumen que tengan las moléculas del penetrante para moverse dentro del polímero, incluyendo la movilidad de las cadenas poliméricas. También se ha demostrado que el peso molecular afecta este fenómeno. A mayores pesos moleculares, la longitud de la cadena es más larga, lo que forma una discontinuidad en el material dejando espacios donde las moléculas del permeante pueden ser adsorbidos y después difundirse ([George y Thomas, 2001](#)).

Además, es de esperar que la permeabilidad disminuya en materiales que poseen grupos funcionales con los que el permeante pueda interactuar, como plastificantes.

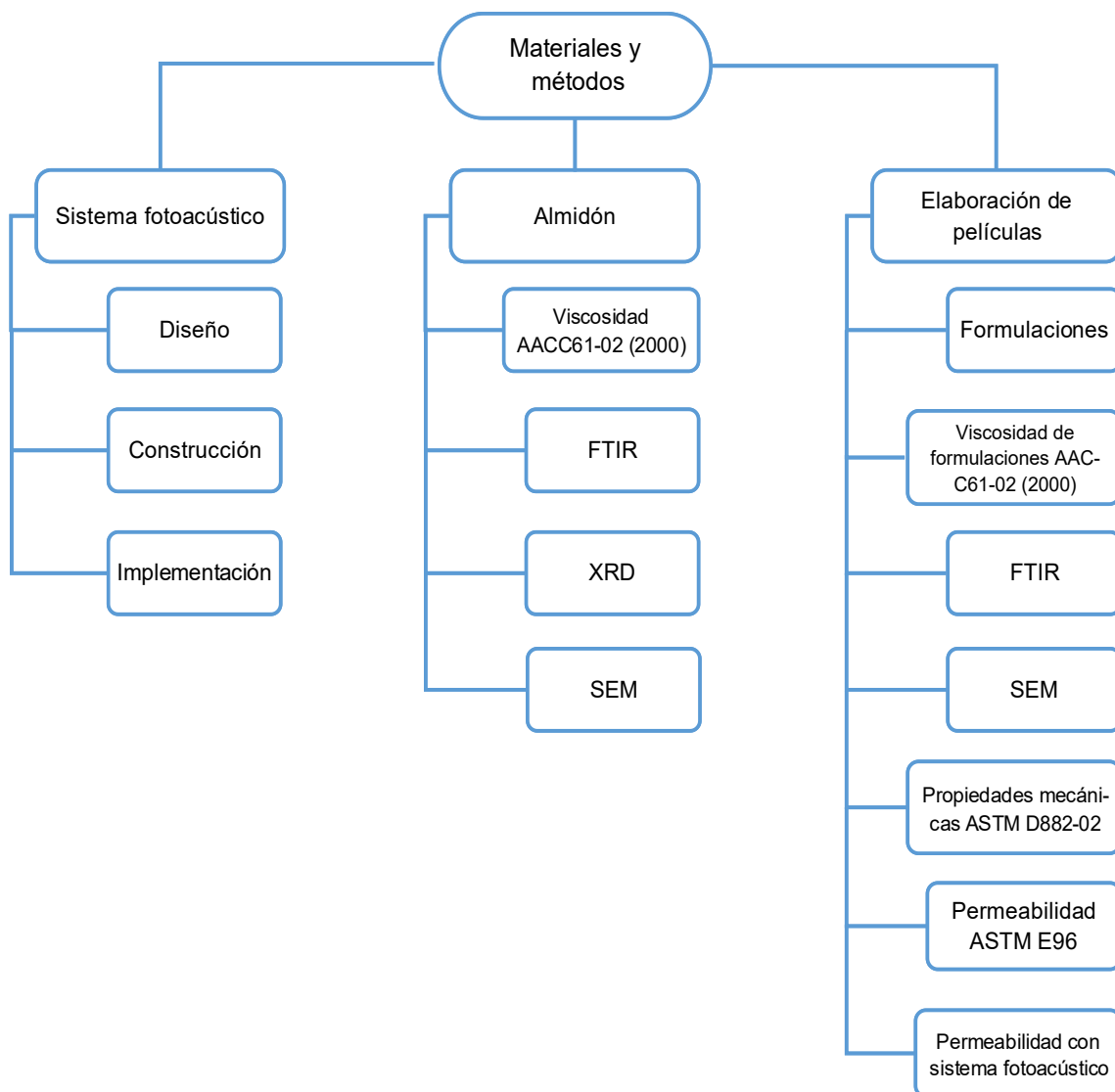
La ley de Fick tiene diversas aplicaciones en el transporte de moléculas a través de membranas, como el desarrollo de modelos de difusión para la liberación controlada de fármacos ([Siepmann y Siepmann, 2012](#)) a través de modelos multicapa de bioingeniería ([Guenneau y Puvirajasinghe, 2013](#)).

# Capítulo III

## Materiales y métodos

En la [Figura 9](#) se muestra el diagrama general de la metodología que se siguió durante el desarrollo de este proyecto. En el diagrama se observa que se trabajó en tres directrices de acuerdo con los objetivos establecidos.

La primera directriz de la estrategia de trabajo incluyó el diseño y construcción de una cámara fotoacústica para la evaluación de la permeabilidad de películas obtenidas de almidón. La segunda directriz fue la caracterización de la materia prima para obtención de las películas biodegradables, en este caso, el reactivo principal de las películas fue el almidón. Finalmente,



**Figura 9.** Metodología general del presente trabajo

la tercera directriz consistió en la elaboración y caracterización fisicoquímica de las películas por técnicas previamente reportadas y usando la cámara fotoacústica construida en este trabajo para medir la permeabilidad al vapor de agua y utilizarla como comparación de la técnica ASTM E96 que es usada de forma cotidiana para la evaluación de la permeabilidad en este tipo de materiales.

### 3.1 Diseño y construcción de la cámara fotoacústica

#### 3.1.1 Diseño experimental permeabilidad al vapor de agua

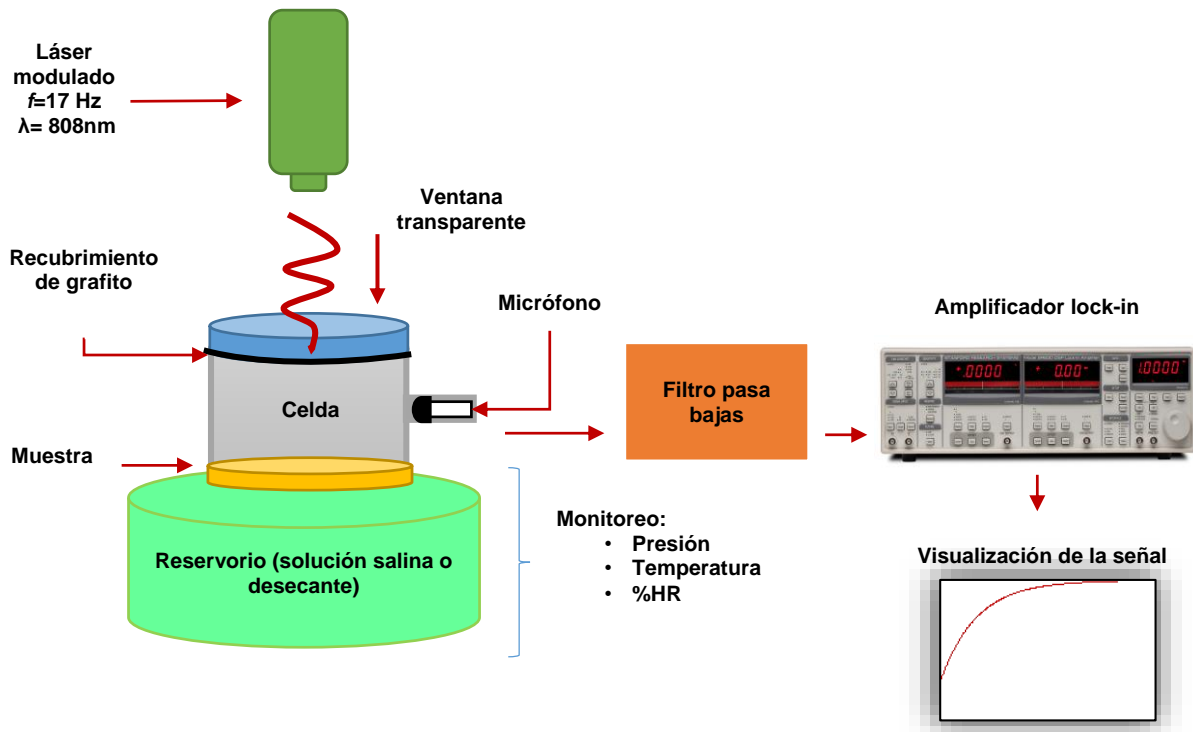
Para cada una de las formulaciones que se presentan en la [tabla 1](#) se evaluó la permeabilidad a vapor de agua a 10 y 75%HR, por duplicado. Dentro de la celda se consideró una humedad relativa del 50%HR con una temperatura de 26°C, que representó el promedio del %HR del ambiente en los días en los que se realizó la prueba.

Para %HR=10% se utilizó sílica gel previamente secada a 80°C durante 24h. En el caso de %HR=75% se utilizó una solución sobresaturada de NaCl. El desecante y la solución fueron colocados en el depósito del reservorio 48h antes de las mediciones.

#### 3.1.2 Equipo

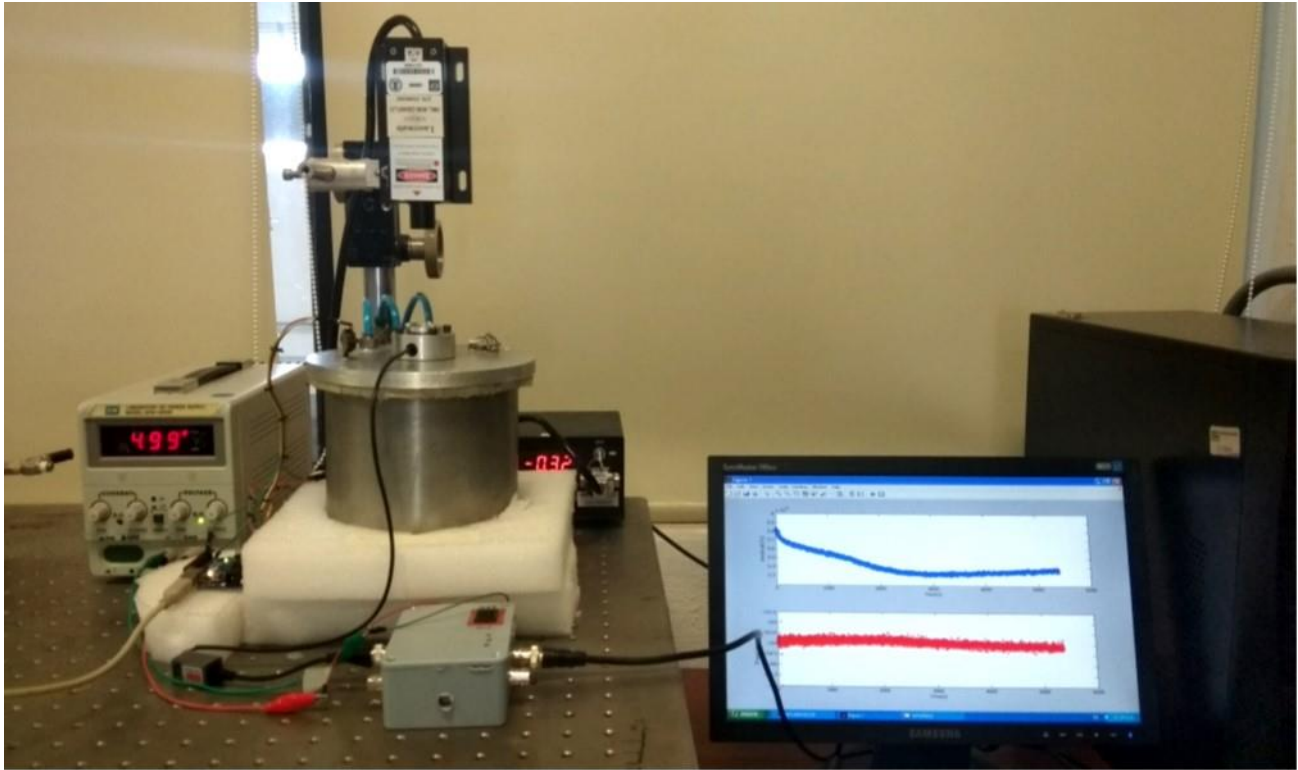
El equipo consistió en un modelo de celda cilíndrica cerrada de aluminio, con 8 mm de diámetro y 10 mm de largo, con un volumen de 0.502656 cm<sup>3</sup>. Se diseñó el dispositivo utilizando el modelo de celda fotoacústica cerrada. En esta configuración, la fuente de radiación no incide directamente en la muestra, si no que primero pasa por una ventana transparente con un bajo coeficiente de absorción óptica. En uno de los extremos de la celda se colocó una ventana de cuarzo, debido al bajo coeficiente de absorción de este material. El lado de la ventana que quedó hacia la celda se recubrió con grafito, que absorbe la radiación incidente es absorbida por el recubrimiento y luego dispersada al interior de la celda y así evitar filtraciones de luz del exterior. A mitad de la pared interna de la celda, se colocó un micrófono electreto para captar la señal acústica, como se muestra en la [Figura 10](#).

El otro extremo de la celda se cerró con una de las caras de la muestra, mientras que la otra quedó expuesta a un reservorio con condiciones de humedad controladas, de las cuales se monitorearon además del porcentaje de humedad relativa (%HR), la temperatura y la presión durante el tiempo de la prueba, con sensores DHT22 y MPX4250AP.



**Figura 10.** Diagrama esquemático de los componentes del sistema implementado.

Como fuente de radiación se utilizó un láser Coherent con longitud de onda de 808 nm y una potencia de 250 mW, modulado a una frecuencia de 17 Hz que se encuentra fuera de la frecuencia de resonancia del tipo de micrófono utilizado para este sistema. La amplitud de referencia fue de 4.5 Vpp modulada utilizando un amplificador lock-in Stanford Research Systems modelo SR830. Los amplificadores lock-in son ampliamente utilizados en la física, para la evaluación de sistemas acústicos y propagación de ondas electromagnéticas. Son utilizados para detectar señales en CA y proporcionar una salida en CD. Este tipo de amplificadores permiten obtener medidas precisas incluso si la señal es muy pequeña y contiene otras frecuencias que se consideran ruido para la señal de estudio. La adquisición de datos se realizó mediante una tarjeta GPIB National Instruments, y la visualización de amplitud y fase de la señal se llevó a cabo a través del software Matlab. El montaje completo del equipo se muestra en la [Figura 11](#).



**Figura 11.** Montaje experimental del sistema fotoacústico para la evaluación de la permeabilidad al vapor de agua de películas

Se eligieron las muestras que presentaran la menor cantidad de defectos en la superficie como burbujas o fisuras. Las muestras fueron colocadas y ajustadas con cuatro tornillos Allen para asegurar el sello del sistema y generar el “pistón de gas” que permite dar lugar al fenómeno fotoacústico.

Ya establecida la humedad relativa en el reservorio se colocó la muestra sobre el agujero del reservorio, después se colocó la celda, sellando el sistema de la celda con un O-ring y los tornillos Allen ya instalados. Después de colocar la muestra se inició la radiación modulada y la respectiva adquisición de datos.

Al tratarse de la generación del efecto fotoacústico mediante fuente de radiación modulada, la amplitud y fase de la señal son graficadas y visualizadas en tiempo real. El equipo no necesita intervención del operador hasta terminada la prueba. Una vez terminada la medición, se retiró la muestra y se tapó el agujero del reservorio para homogeneizar la humedad de nuevo.



### 3.1.3 Cálculo del coeficiente efectivo de permeabilidad

Siguiendo el modelo propuesto por Tomás et al., (1998), la evolución en el tiempo de la señal fotoacústica a causa de la difusión de vapor de agua a través de la muestra se describe mediante ecuaciones de cinética de primer orden (Figura 12). La configuración experimental propuesta y la expresión modelada permiten no solo calcular el coeficiente de adsorción, sino también de desorción del soluto. Ésta puede describirse por cinética de primer orden, mediante la siguiente ecuación:

$$S = S_0 + \Delta S[1 - \exp(t - t_0/\tau_d)] \quad (3)$$

Donde:

$S$  = amplitud de la señal fotoacústica al llegar al estado estacionario [V,mV].

$S_0$  = Amplitud inicial de la señal fotoacústica, la muestra es apenas expuesta la humedad del reservorio [V,mV].

$\Delta S$  = Trayecto que sigue la señal antes de llegar al equilibrio.

$t_0$  = tiempo en el que cambia la humedad relativa de la atmósfera del reservorio [s].

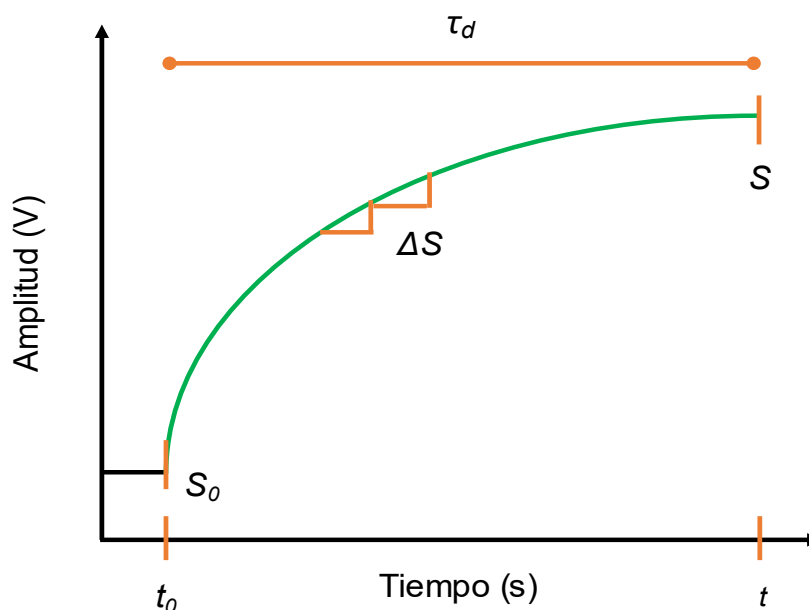


Figura 12. Parámetros que componen una curva de cinética de primer orden. Los valores a obtener en la regresión son  $\Delta S$  y  $\tau_d$

$\tau_d$  = tiempo de difusión de vapor de agua de la muestra [s].

El tiempo de difusión viene definido por la ecuación:

$$\tau_d = \frac{l_s^2}{2D} \quad (4)$$

Donde:

$\tau_d$  = tiempo de difusión [s]

$l_s$  = Espesor de la muestra [cm,m]

$D$  = coeficiente de difusión de vapor de agua [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $\text{m}^2/\text{s}$ ]

Realizando una regresión la regresión exponencial se encuentra  $\Delta S$  y  $\tau_d$  de la ecuación (1).

Sustituyendo el tiempo de difusión al despejar  $D$  de la ecuación (2) se obtiene el coeficiente de difusión de vapor de agua.

La expresión de permeancia  $\Pi$  se define como sigue:

$$\Pi = \frac{D}{RAT_0 l_s} (1000) \quad (5)$$

Donde:

$\Pi$  = permeancia en mPerm (metric Perm) [ $\text{g}/\text{día} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mmHg}$ ]

$A$  = masa molecular relativa del agua [ $\text{g}/\text{mol}$ ]

$R$  = constante universal de los gases  $R = 0.062361$  [ $\text{mmHg} \cdot \text{m}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$ ], a 298 K

$T_0$  = temperatura al inicio de la prueba [K]

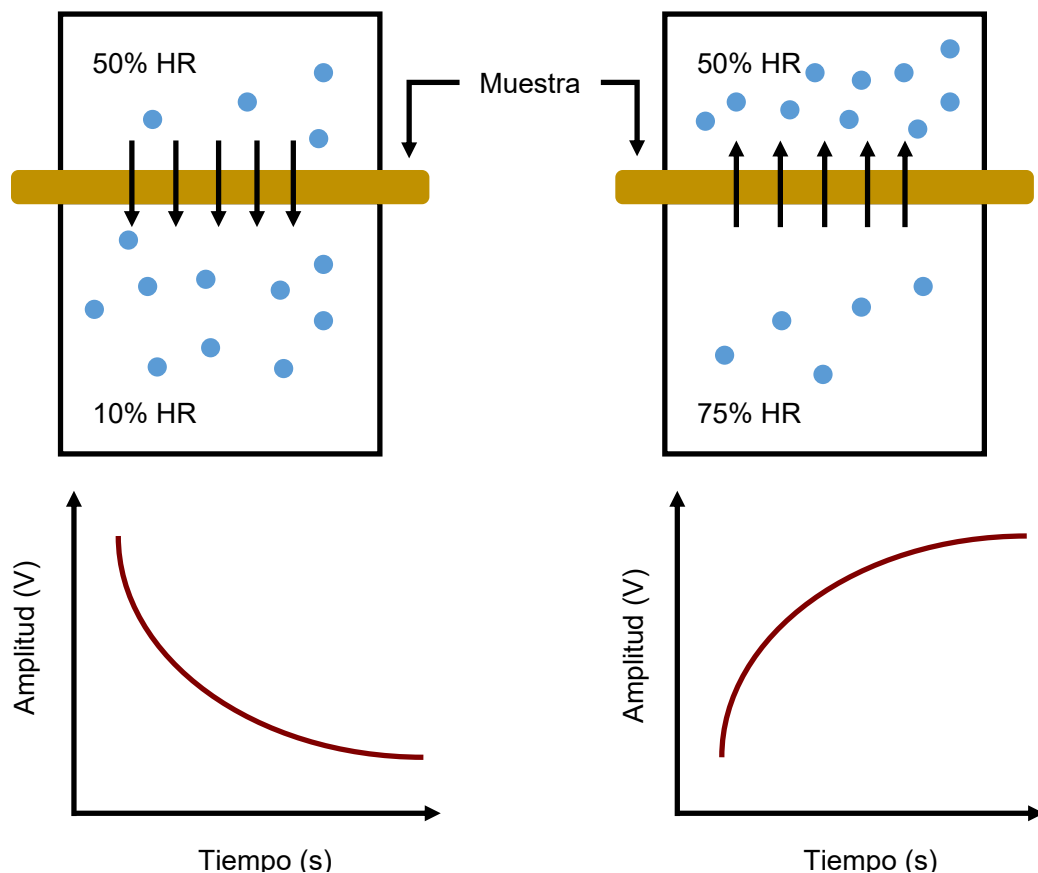
Mediante estas expresiones es posible obtener el coeficiente de difusión efectivo para cada muestra medida en mPerm. Con el factor de conversión de la ecuación (4) es posible obtener la permeanza en unidades del sistema internacional.

$$1 \text{ metric Perm} = 86.8127 \times 10^{-9} \text{ g/s}\cdot\text{m}\cdot\text{Pa} \quad (6)$$

La permeanza se multiplica por el espesor de la muestra para obtener el valor de permeabilidad.

Debido a la heterogeneidad de las muestras, se esperan variaciones en el coeficiente de difusión y por lo tanto en el cálculo de permeabilidad.

Considerando un %HR = 50% en el ambiente, se realizaron mediciones considerando la



**Figura 13.** Diferentes casos del comportamiento de la amplitud de la señal fotoacústica de acuerdo a la dirección del gradiente de concentración.

humedad y temperatura ambientes en la celda, mientras que en el reservorio se probaron condiciones de 10% y 70%HR, lo cual da lugar a diferentes curvas que se interpretan como el proceso de difusión que ocurre cuando existe un gradiente de concentración (**Figura 13**).

A la amplitud de la señal se realizó la transformada de Fourier (FFT) para confirmar la presencia de ruido blanco. Después, se aplicó una regresión exponencial (regresión ortogonal) a la parte de la curva de amplitud durante el tiempo que tarda el sistema en llegar al equilibrio, señalada de  $S_0$  a  $S$  en la [Figura 11](#), cuyo ajuste permite obtener  $\Delta S$  y el tiempo de difusión  $\tau$ , para después calcular el coeficiente de difusión  $D$  y los siguientes cálculos con las ecuaciones (3) a (5).

## 3.2 Caracterización de la materia prima

Previo a la formulación de las películas se caracterizó fisicoquímicamente el almidón con el objetivo de tener muestras conocidas y observar a su vez el efecto del uso de dos almidones diferentes, así como el contenido de glicerol en el comportamiento de las películas, principalmente en la permeabilidad.

### 3.2.1 Morfología de los almidones por Microscopía Electrónica de Barrido MEB

Esta técnica permite observar la topografía de una muestra utilizando los electrones secundarios producidos por la interacción que se da de un haz de electrones de alta energía con la muestra. El MEB se basa en acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1 a 30 kV. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir el haz de electrones que es proyectado del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). En las bobinas deflectoras se produce un campo magnético por una variación de voltaje que deflecta este fino haz de electrones sobre la muestra, realizando un barrido punto por punto y línea por línea ([Goldstein et al., 2017](#)).

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, ocurren una serie de interacciones entre los electrones de este haz, y los átomos de la muestra, puede haber electrones retrodispersados, electrones secundarios, rayos-X, electrones Auger, etc. Los microscopios electrónicos pueden combinar una serie de detectores para analizar las distintas señales que se generan.

La morfología de los almidones, así como de las películas se determinó en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-23 6060LV. Las muestras se colocaron en un porta muestras de aluminio con ayuda de cinta de carbono y se recubrieron y evaporaron con oro en un EMS 550

Sputter Coater (Fort Washington, E.U.A.). Se trabajó con un voltaje de aceleración de 20 kV y la imagen se formó con la detección de electrones secundarios para el análisis de cada una de las muestras.

### 3.2.2 Análisis estructural por Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio (Goldstein et al., 2017).

La DRX es una de las técnicas de caracterización más potentes y más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de cristales. Sus características principales son consecuencia de ser una “sonda” electromagnética de la materia con una longitud de onda ( $\lambda \approx 1.5 \text{ \AA}$ ) de magnitud muy parecida al espaciado interplanar de los sólidos (típicamente del orden de unos pocos  $\text{\AA}$ ). Por ser los fotones partículas de masa en reposo nula y libre de carga, interactúan con la materia de una forma “suave”, lo que produce que la DRX sea una técnica de caracterización no destructiva. Otra ventaja importante es que no requiere ningún proceso específico de preparación de muestras para ser analizadas.

Los almidones se evaluaron estructuralmente usando un equipo de difracción de rayos-X (DRX) de la marca Rigaku, Miniflex, Texas-E.E.U.U. El equipo se operó a 35 kV y 15 mA, con una longitud de radiación de  $\text{CuK}\alpha$  1.5406  $\text{\AA}$ . Las mediciones fueron de 5 a 50° en una escala de 2 □ a pasos de 0.5.

### 3.2.3 Análisis de los grupos funcionales del almidón por FTIR-ATR

La espectroscopia infrarroja tiene su fundamento en que las moléculas presentes en una muestra pueden absorber energía de fotones en el rango de energía infrarrojo. Los espectros de absorción, emisión y reflexión se interpretan como resultado de distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de estados energéticos vibracionales (Skoog et al., 2008).

El principio de la técnica se basa en la excitación de enlaces moleculares por un haz de luz infrarroja ( $4000$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ ). Los modos vibracionales pueden ser del tipo de tensión o flexión, dependiendo del desplazamiento generado. Las tensiones provocan un estiramiento o estrechamiento en el enlace, y las flexiones generan una deformación. También pueden describirse como simétricos o asimétricos, dependiendo del número de átomos del grupo molecular. Los movimientos son antisimétricos cuando se mueven en direcciones contrarias y simétricos cuando lo hacen en el mismo sentido (Barraza-Garza et al., 2013).

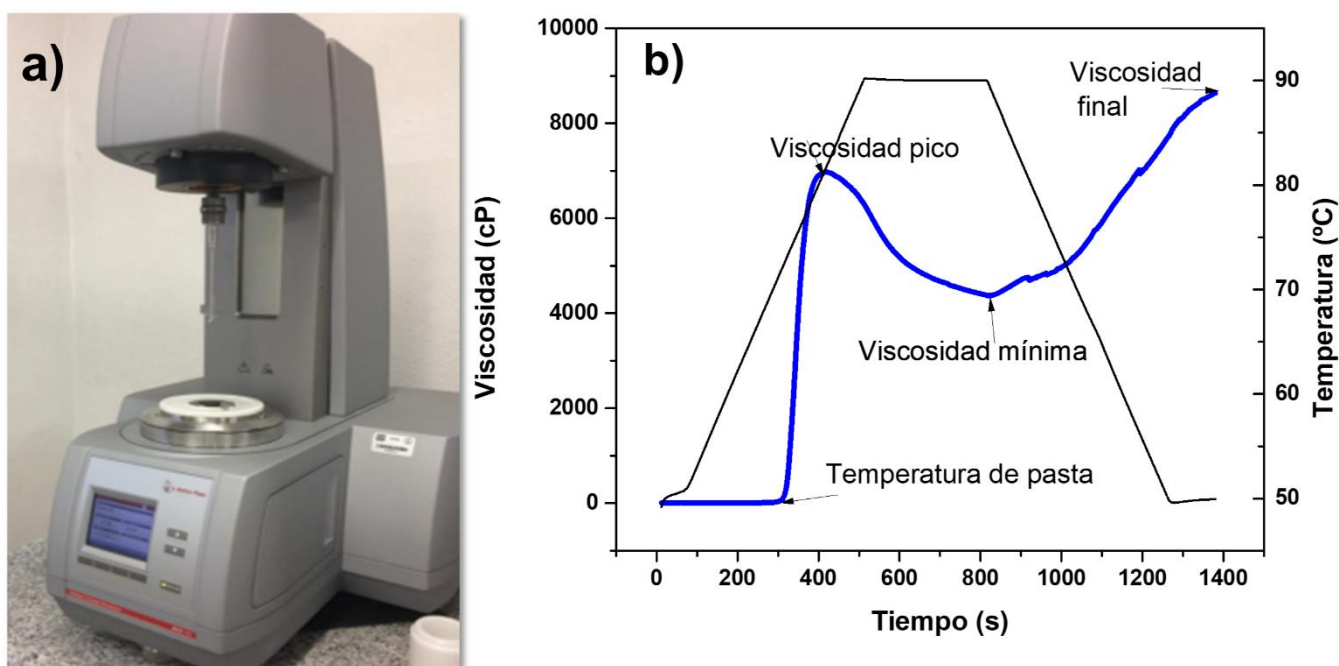
El espectro de FTIR provee información acerca de la concentración molecular. Cada banda en el espectro corresponde a la vibración de un enlace específico dentro de la molécula.

Se realizó una evaluación de la composición de los almidones en estado nativo por FTIR en un espectrofotómetro Two FT-IR Spectrometer Perkin Elmer, utilizando el módulo de reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés), con un barrido de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.4 Viscosidad relativa de almidones

Para la medición de la viscosidad relativa del almidón y de las formulaciones de almidón-glicerol-agua, se utilizó un reómetro Anton Para MCR-102 (Figura 14A). El procedimiento basado en el método AACC 61-02 (2000) con modificaciones propuestas por Rincón Londoño et al., (2016). Se pesaron 3 g de almidón y se agregaron 18 mL de agua destilada para tener una masa total de 21 g. La suspensión se mezcló con ayuda de un agitador de vidrio. La sonda del equipo utilizada fue la ST24-2D/2V/2V-30 con una rotación continua. La medición de la viscosidad relativa o perfil de viscosidad se realizó utilizando una agitación constante de 193 rpm y exponiendo la muestra a una rampa de calentamiento de  $50^{\circ}\text{C}$  a  $90^{\circ}\text{C}$  (temperatura máxima en la cual se mantuvo por 5 minutos) con una tasa de  $5.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  tanto de ascenso como de

descenso. El tipo de gráfica obtenida de esta medición se muestra en la **Figura 14B**, donde se indican los parámetros que se pueden obtener. Entre ellos, la temperatura de pasta (pasting) que se presenta cuando se observa un cambio abrupto de viscosidad al inicio de la medición. La viscosidad mayor indica la viscosidad máxima generada por el almidón cuando este ya ha formado un gel viscoso por efecto del proceso de gelatinización. La viscosidad mínima relacionada con la interrupción del gel y gránulos de almidón restantes y, por último, la viscosidad final correspondiente a la forma final del sistema gelatinizado, que puede tener viscosidad cinética o presentarse como gel viscoelástico, dependiendo del tipo de almidón.



### 3.3 Diseño experimental para la formulación de películas de almidón

Para la elaboración de las películas se utilizaron almidones de maíz de dos diferentes variedades maíz corno dentado (maíz Sigma-Aldrich) con  $37.43\% \pm 5\%$  de amilosa en su contenido y maíz “palomero”, con  $23.83\% \pm 2\%$  de amilosa. Se usó glicerol como plastificante para obtener las formulaciones almidón-glicerol-agua formadoras de películas.

El diseño experimental para las formulaciones de las películas se muestra en la **Tabla 1**. Se propuso para este trabajo usar un diseño factorial aleatorio. El agua se dejó como un factor fijo,

variando el tipo de almidón (2 niveles) y la concentración (30,40 y 50% p/p) de glicerol como plastificante (3 niveles). Lo anterior da lugar a un diseño factorial general con 2 factores no balanceado aleatorizado.

**Tabla 1. Diseño de experimentos para formulaciones de películas**

StdOrder	RunOrder	PtType	Tipo de almidón	Glicerol (%)
12	1	1	Maíz palomero	50
11	2	1	Maíz palomero	40
2	3	1	Maíz dentado std	40
5	4	1	Maíz palomero	40
10	5	1	Maíz palomero	30
8	6	1	Maíz dentado std	40
4	7	1	Maíz palomero	30
1	8	1	Maíz dentado std	30
6	9	1	Maíz palomero	50
3	10	1	Maíz dentado std	50
9	11	1	Maíz dentado std	50
7	12	1	Maíz dentado std	30

Std Order= Número de experimento, RunOrder= Orden de la corrida

La obtención de las películas se realizó mediante el método de vaciado en placa. Las mezclas almidón-glicerol-agua se sometieron a calentamiento con agitación, durante 30 min en un baño a 98°C, siguiendo la metodología reportada por Farahnaky et al., (2013). Se obtuvieron formulaciones por triplicado, en placas de acrílico de 12x12 cm. Se secaron a 40°C durante 36 h.

### 3.3.1 Perfil de viscosidad de las formulaciones

Se midió el perfil de viscosidad de las formulaciones almidón-glicerol-agua mediante el ensayo termo-mecánico con agitación constante descrito en el punto 6.2.1. Únicamente con la modificación de la preparación de la muestra de acuerdo al diseño de experimentos de formulaciones (Tabla 1).



### 3.3.2 Espectroscopía Ultravioleta en las películas UV-Vis

Se evaluó la absorción de las películas en el espectro visible a de 400 a 1000 nm en un espectrofotómetro Perkin Elmer UV/Vis Spectrometer Lambda 35. De la misma manera se realizó un barrido a 808 nm (longitud de onda del láser) durante dos para [evaluar](#) la degradación de las películas a causa de la radiación a la frecuencia y longitud de onda utilizadas.

### 3.3.3 Espectroscopía Infrarroja FTIR películas

Se realizó una evaluación de los grupos funcionales de las películas obtenidas por FTIR en un espectrofotómetro Two FT-IR Spectrometer Perkin Elmer, utilizando el módulo de reflectancia total atenuada (ATR), con un barrido de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.4 Morfología de las películas por MEB

Para la evaluación de la morfología, topografía y espesor de las películas de almidón, se utilizó la misma técnica descrita en el punto 6.2.4. Sin embargo, en el caso de las películas antes del montaje, éstas se fraccionaron congelando las muestras en nitrógeno líquido con la finalidad de no influir en el corte transversal de la muestra.

### 3.3.5 Propiedades mecánicas de las películas

Como parte de la futura aplicación de las películas en embalaje de alimentos, la evaluación como la fuerza máxima que puede soportar una película antes de romperse, el cambio máximo de longitud que puede alcanzar antes de este punto, y la fuerza que finalmente se requiere para romperla, son características utilizadas para describir y predecir el comportamiento del material ([Domínguez-Courtney y Jiménez-Munguía, 2012](#)).

El ensayo de tensión mide la resistencia de un material a una fuerza estática o gradualmente aplicada, hasta que se produce la rotura del mismo, con el fin de conocer ciertas propiedades como rigidez y ductilidad ([Askeland, 2004](#)). El ensayo de tensión requiere de la normalización de probetas en cuanto al tamaño, forma y método de preparación.

El esfuerzo a la tensión se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (7)$$

Donde

$\sigma$  = esfuerzo a la tensión  $\left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]$

$F$  = fuerza [N]

$A$  = área de prueba [ $\text{m}^2$ ]

La elongación ocasionada por la aplicación de tales esfuerzos se calcula como sigue:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_f} (100) \quad (8)$$

Donde;

$\varepsilon$  = elongación [%]

$\Delta L$  = longitud final menos longitud inicial [m,mm]

El análisis del comportamiento de cada probeta se presentan en una curva de fuerza-desplazamiento o esfuerzo-deformación que permite apreciar la separación del régimen elástico y plástico de la muestra. El módulo de Young se obtuvo de la pendiente generada del régimen elástico calculada mediante una regresión lineal.

Para determinar las propiedades mecánicas módulo de Young, esfuerzo de tensión y porcentaje de elongación de las películas, se usó un equipo de ensayos universal Zwick/Roell Z005 (Ulm, Alemania) basándose en la norma ASTM D882-02 por triplicado. Previamente, se midió el espesor de las películas con un micrómetro. Después, se cortaron las películas en probetas rectangulares con dimensiones 10 x 80 mm como lo estipula la norma. La separación de las mordazas fue de 50 mm con una carga de 500 N y con una velocidad de prueba de 50 mm/min, con condiciones ambientales de 23.6°C y humedad relativa de 41%.

### 3.4 Permeabilidad al vapor de agua norma ASTM E96

La norma ASTM E96 establece el método para evaluar la permeabilidad al vapor de agua de diferentes materiales donde la difusión de vapor de agua resulte relevante. Establece la validez

para especímenes de no más de 32 mm de espesor. La norma establece dos métodos básicos para la prueba: el método de agua y el método de desecante. A pesar de que ambos métodos involucran diferencias de humedad en ambos lados del material, es importante destacar que no deben esperarse los mismos resultados si se evalúa el mismo material mediante distintos métodos.

El primer procedimiento consiste en sellar un contenedor con agua con una de las caras del material, y la otra exponerla a una atmósfera controlada, evaluando la transmisión de vapor de agua desde el agua a la cámara de prueba.

El método de desecante se basa en sellar con una cara del material un contenedor con algún desecante, e igualmente colocarlo en una atmósfera controlada. Se monitorea al movimiento del vapor de agua hacia el desecante a través de la muestra.

Se registra periódicamente el peso de la muestra hasta alcanzar un peso constante, hasta obtener sólo un peso o hasta observar un aumento o decremento del 10% del peso inicial, dependiendo del método. La tasa de transmisión de vapor de agua se determina mediante el peso periódico de la muestra sin eliminar el portamuestras.

Se grafica la ganancia o pérdida de peso en función del tiempo y se obtiene la pendiente mediante la ecuación de la recta  $y = mx + b$  cuyas unidades son g/h

Se obtuvo la velocidad de transmisión de vapor de agua (VTVA) dividiendo la pendiente entre el área expuesta a la prueba

$$VTVA = \frac{m}{t \times A} \quad (9)$$

Donde:

$\frac{m}{t}$  = pendiente de la recta o fracción de la que se obtuvo  $[g/h]$

$A$  = área de la muestra expuesta a la prueba  $[m^2]$ .

La norma reside en dos conceptos: permeanza y permeabilidad.

La permeanza se define como la tasa de tiempo en el que el vapor de agua se transmite a través de un área unitaria de material, inducido por una fuerza de presión de vapor entre las dos superficies expuestas del material (**Figura 15**).

Para obtener la permeanza:

$$\text{Permeanza} = \frac{VTVA}{S(R_1 - R_2)} \quad (10)$$

Donde:

$$\text{Permeanza} = \left[ \frac{\text{g}}{\text{Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$$

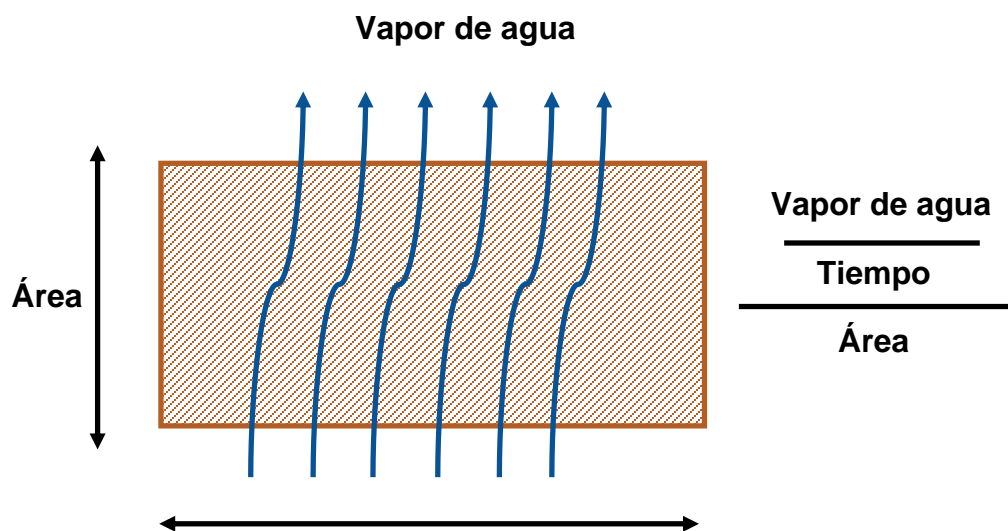
$S$  = presión de vapor de agua a la temperatura de prueba [Pa] de tablas. ( $S=3167$  Pa para  $25^\circ\text{C}$ )

$R_1$  = humedad relativa de la cámara de prueba (en fracción)

$R_2$  = humedad relativa dentro del plato de prueba (en fracción)

La permeabilidad a vapor de agua (PVA) se obtiene multiplicando la permeanza por el espesor de la muestra.

$$PVA = \text{Permeanza} \times \text{espesor de la muestra (m)} \quad (11)$$



**Figura 15.** Esquema del concepto de permeanza, es decir, la tasa de vapor de agua que atraviesa el área unitaria de un material en unidad de tiempo

Donde PVA se expresa en  $\left[\frac{\text{g}}{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}\right]$

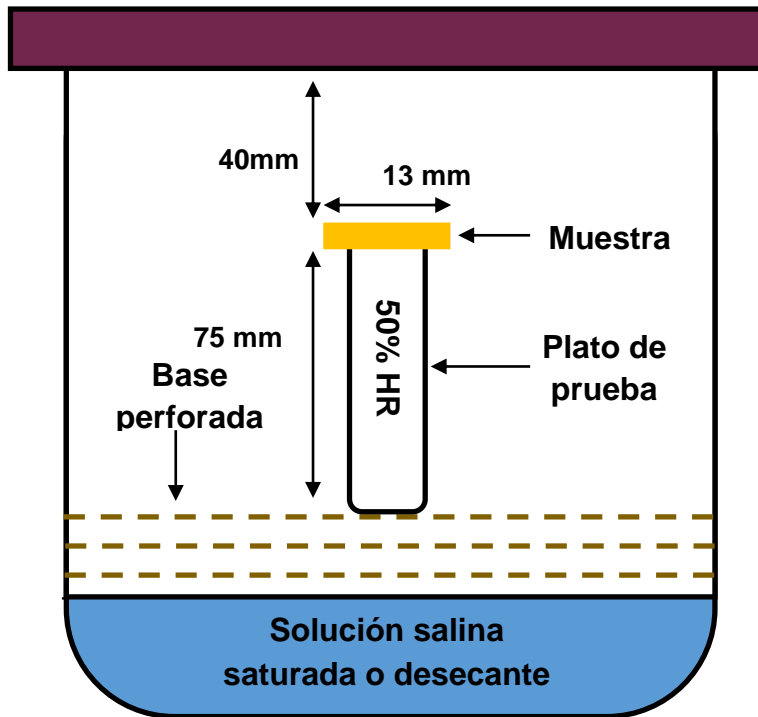
La prueba establece que si el material posee dos caras distintas, la evaluación debe realizarse por ambos lados, destacando esto en el reporte. Se recomiendan tres especímenes por muestra.

En el reporte se debe incluir la descripción del material evaluado, el método usado, la temperatura y la humedad de la cámara de prueba, permeanza y permeabilidad promedio de la muestra, el lado del espécimen que se expuso a la presión de vapor más alta, diseño del sistema, tipo y composición del sellador, sección de la curva que se utilizó para obtener la permeanza.

Se estudiaron las propiedades de barrera según lo establecido por la norma ASTM E96 con modificaciones.

Se evaluó la permeabilidad al vapor de agua a diferentes porcentajes de humedad relativa: al 10, 35 y 75%. Se utilizó sílica para una humedad del 10%, cloruro de magnesio ( $\text{MgCl}_2$ ) para 35% y cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) para el 75%. Para cada sal se realizaron pruebas por triplicado de cada una de las formulaciones.

Para este estudio se utilizó una cámara de prueba la cual consistió en frascos herméticos de vidrio parecida a la **Figura 16**, utilizando como portamuestras tubos de ensayo de 75 mm y 13 mm de diámetro, previamente lavados con agua destilada. Se colocó la película en el plato de prueba utilizando UHU como sellador y ajustando con una liga de caucho para evitar la pérdida del sello. El interior del tubo se dejó vacío, para considerar la humedad relativa ambiente, que fue del 50% aproximadamente. Los tubos de ensayo se introdujeron en contenedores herméticos donde se contenían las diferentes sales. Se registró el peso cada hora durante 10 h utilizando una balanza Voyager con sensibilidad de 0.1 mg. Cabe destacar que para registrar el peso del plato de prueba fue necesario retirarlo de la atmósfera controlada de la cámara de prueba.



**Figura 16.** Cámara ambiental que contiene la muestra a estudiar construida con las especificaciones de la norma ASTM E96

# Capítulo IV

## Análisis de resultados y discusión

---

### 4.1 Implementación del equipo

Ya que el equipo en cuestión es un prototipo, se encontraron varias ventajas al utilizar el equipo para esta aplicación, así como algunas cuestiones que se pueden mejorar. La técnica permite detectar defectos en el material, como se explica en la siguiente sección.

La señal fotoacústica permite detectar cuando el sistema llega a la misma concentración de vapor de agua en las dos cámaras. Además, la adquisición de datos en tiempo real trabajó sin problemas. También, el monitoreo de las condiciones ambientales del reservorio resulta de utilidad para descartar el origen de la señal fotoacústica por aumento de temperatura en el reservorio que en consecuencia cause el calentamiento de la muestra, así como el observar los cambios de humedad relativa en el reservorio y de presión.

Por otro lado, se realizaron algunas observaciones acerca del diseño del equipo y su funcionalidad para el propósito que se le dio. Una de las observaciones fue que el volumen del reservorio, el cual es mucho más grande que el de la celda, hace que resulte particularmente complicado controlar el proceso de difusión. También el material del reservorio (acero inoxidable) dispersa el calor muy fácilmente, disminuyendo la temperatura del sistema entero, afectando la estabilidad de la señal y posiblemente cambiando el estado de la señal.

Una observación a tomar en cuenta son las variaciones registradas en la amplitud de la señal fotoacústica en ambas direcciones del gradiente de concentración las cuales pueden atribuirse a zonas heterogéneas de la muestra, ya que la elaboración de películas de almidón por el método de vaciado en placa resulta en películas con una distinta distribución de cadenas poliméricas en el área total de la película.

En un primer punto, la uniformidad de las muestras es de gran importancia, pues las diferencias de espesor en una misma muestra pueden causar adsorción de moléculas de agua en algunas

zonas que después se desorcionan, aumentando o disminuyendo la concentración de vapor de agua, dependiendo del caso. Además, al sistema de cierre de cuatro tornillos mediante ajuste de presión manual, se le puede atribuir variaciones en las mediciones debido a que el sello puede no ser igual en toda la muestra, provocando fractura de la muestra a causa del gradiente de concentración.

## 4.2 Coeficiente de difusión sistema fotoacústico

El cálculo del coeficiente se realizó de acuerdo con las ecuaciones (1) a la (3), donde se relaciona la amplitud de la señal fotoacústica con el proceso de difusión obteniendo como resultado el tiempo de difusión que permite calcular el coeficiente de difusión, de donde se obtiene la permeabilidad. Se incluye en esta sección el cálculo para la película formulada con almidón sigma y 30% de glicerol (**Figura 17**). En todas las formulaciones evaluadas se calculó del mismo modo.

De la expresión (2), se despejó  $D$ , obteniendo la siguiente expresión:

$$D = \frac{l_s^2}{2\tau_d} \quad (12)$$

La muestra evaluada en la **Figura 17** posee un espesor de 0.48 mm, es decir, 0.048 cm. El análisis fue separado en dos partes de la curva y se realizaron los siguientes cálculos para cada sección. De la regresión exponencial para la **Figura 17A** se obtuvo un  $\tau_d = 353.11s$ . Sustituyendo en la ecuación (9):

$$D = \frac{(0.048cm)^2}{2(353.11s)} = 3.26 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{s}$$

De igual manera, para la sección correspondiente a la **Figura 17B**, con  $\tau_d = 1481.73s$ ,

$$D = \frac{(0.048cm)^2}{2(1481.73s)} = 7.77 \times 10^{-7} \frac{cm^2}{s}$$

Después, sustituyendo en la ecuación (3) para calcular la permeanza de la primera sección:

$$\Pi = \frac{(3.26 \times 10^{-6}) \left(\frac{1}{10000}\right) (86400)}{(0.062361)(18)(298)(0.00048)} (1000) = 0.1754 \text{ mPerm}$$

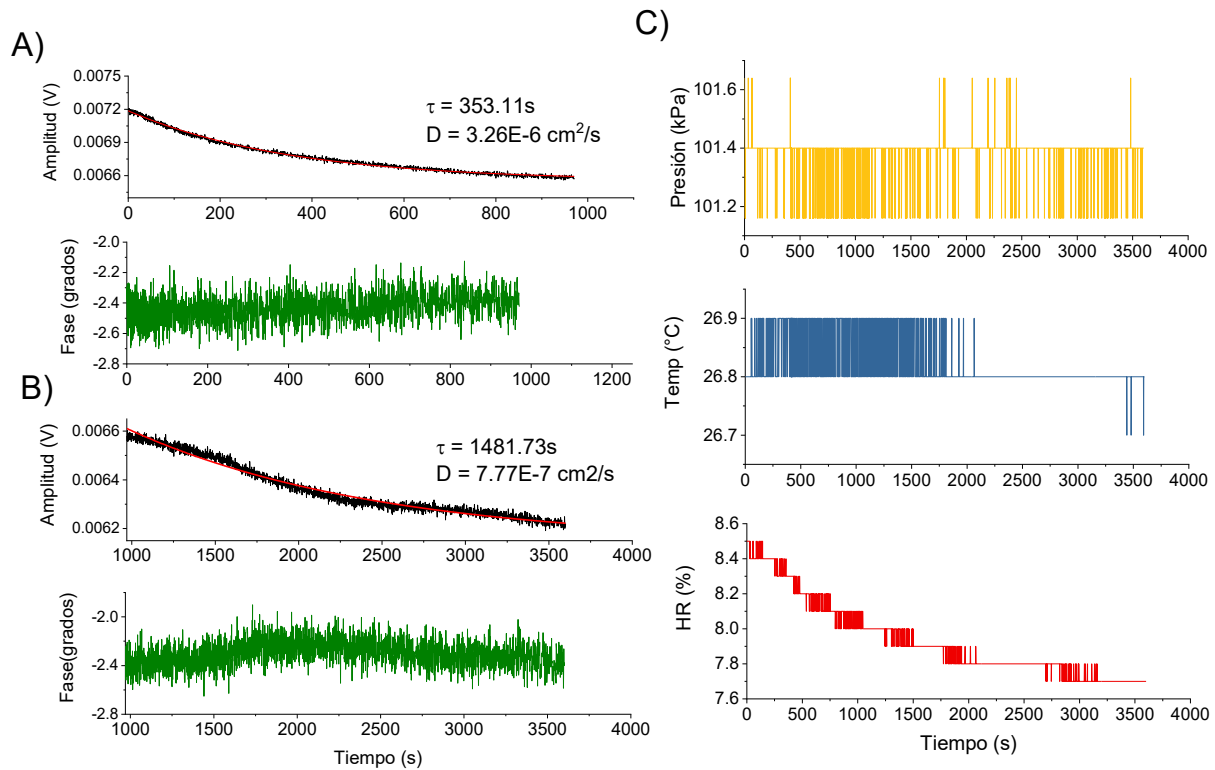


El coeficiente de difusión fue dividido por un factor de 10,000 para convertir las unidades a m<sup>2</sup>/s y luego se multiplico por 86400 para pasar a m<sup>2</sup>/día. Para unidades en el sistema internacional se recurrió al factor de conversión de la ecuación (4),

$$\left(0.1754 \frac{g}{día \cdot m^2 \cdot mmHg}\right) (86.8127 \times 10^{-9}) = 1.5240 \times 10^{-8} \frac{g}{s \cdot m^2 \cdot Pa}$$

Finalmente multiplicando la permeanza por el espesor de la muestra para el cálculo de permeabilidad,

$$PVA = \left(1.5240 \times 10^{-8} \frac{g}{s \cdot m^2 \cdot Pa}\right) (0.00048m) = 7.3153 \times 10^{-12} \frac{g}{s \cdot m \cdot Pa}$$

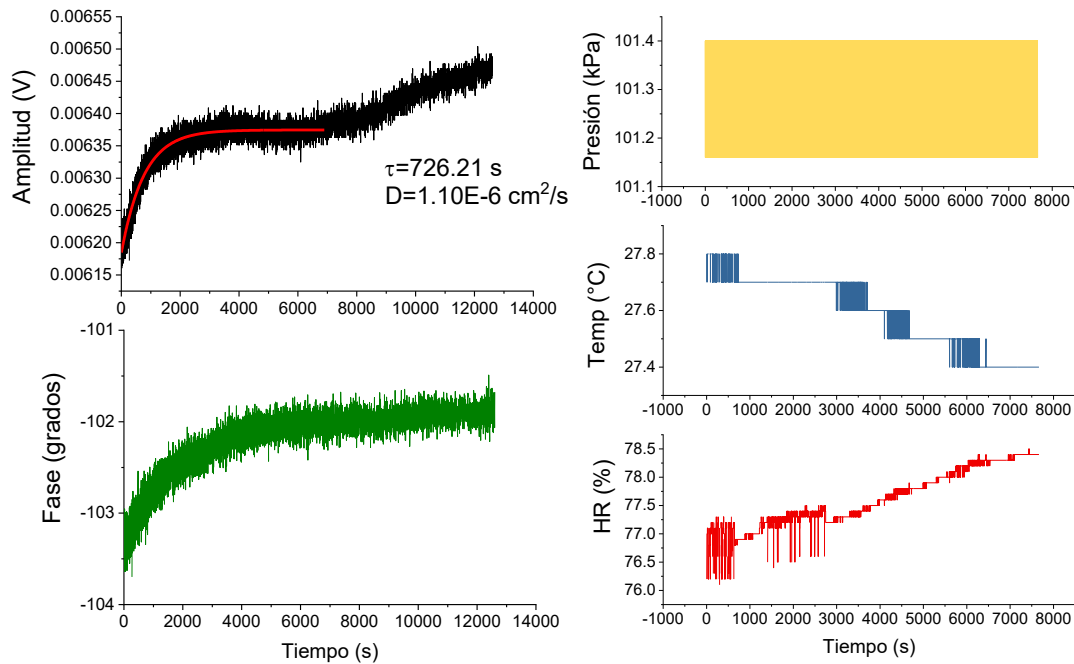


**Figura 17.** Evaluación fotoacústica de una película de maíz sigma-aldrich con 30% de glicerol y 0.48mm de espesor. 16A) y 16B) muestran amplitud y fase de diferentes secciones de la curva. 16C) Condiciones ambientales registradas en el reservorio.

De la **Figura 18** a la **Figura 21** se presentan algunos ejemplos representativos de las muestras estudiadas con el equipo diseñado, estudiando el fenómeno en diferentes sentidos del gradiente de concentración.

En la **Figura 17A y 17B** se muestran la amplitud y fase de distintas secciones de la curva para una misma muestra. La muestra corresponde a una película elaborada con almidón de maíz grado reactivo analítico, al 30% de glicerol de 0.48 mm de espesor. En este caso, las condiciones iniciales de humedad fueron de 8.2% HR a 25.8°C. Se observa que en los primeros 1000 s del proceso existe una disminución de la amplitud de la señal debido al gradiente de concentración generado, la humedad relativa de la celda se tomó como un 45% en promedio, de acuerdo con los reportes de humedad relativa de la ciudad de Querétaro en las fechas de medición que osciló en un rango de 50 a 40% de HR. De acuerdo con el resultado, no se observa un desfase en la señal, lo que indica un proceso de difusión uniforme y en un solo paso. Se observan fluctuaciones de presión, temperatura, y una disminución en la humedad relativa. En la Figura 10B se aprecia un decrecimiento de la amplitud y se observa un desfase en la señal. El que la amplitud de la señal no disminuya de manera uniforme se atribuye a la homogeneidad y uniformidad de la película. Es decir, estos cambios en la señal pueden ser evaluados de manera separada, con un tiempo de difusión y un coeficiente de difusión distintos, resultado de una distribución heterogénea de la muestra.

En la **Figura 18** se presenta la evaluación de una película de maíz grado reactivo al 40% de glicerol, con un gradiente de concentración del reservorio (75% HR) hacia la celda (45% HR). El proceso de difusión en un tiempo de 726.21 s, llegando a un estado estacionario y manteniéndose hasta los 6000 s. Durante toda la prueba se observaron fluctuaciones de presión en el reservorio, durante los primeros 6000 s disminuye la temperatura y aumenta la humedad relativa. Cuando la curva llega a un estado estacionario, indica un equilibrio en la concentración en ambos lados de la muestra. En este proceso se puede ver un desfase de la señal, que indica un incremento de moléculas de gas en la celda, ocasionando un retraso en la respuesta de la membrana del micrófono. Después de los 6000 s, se presenta un incremento en la amplitud de la señal después de haber llegado al estado estacionario.



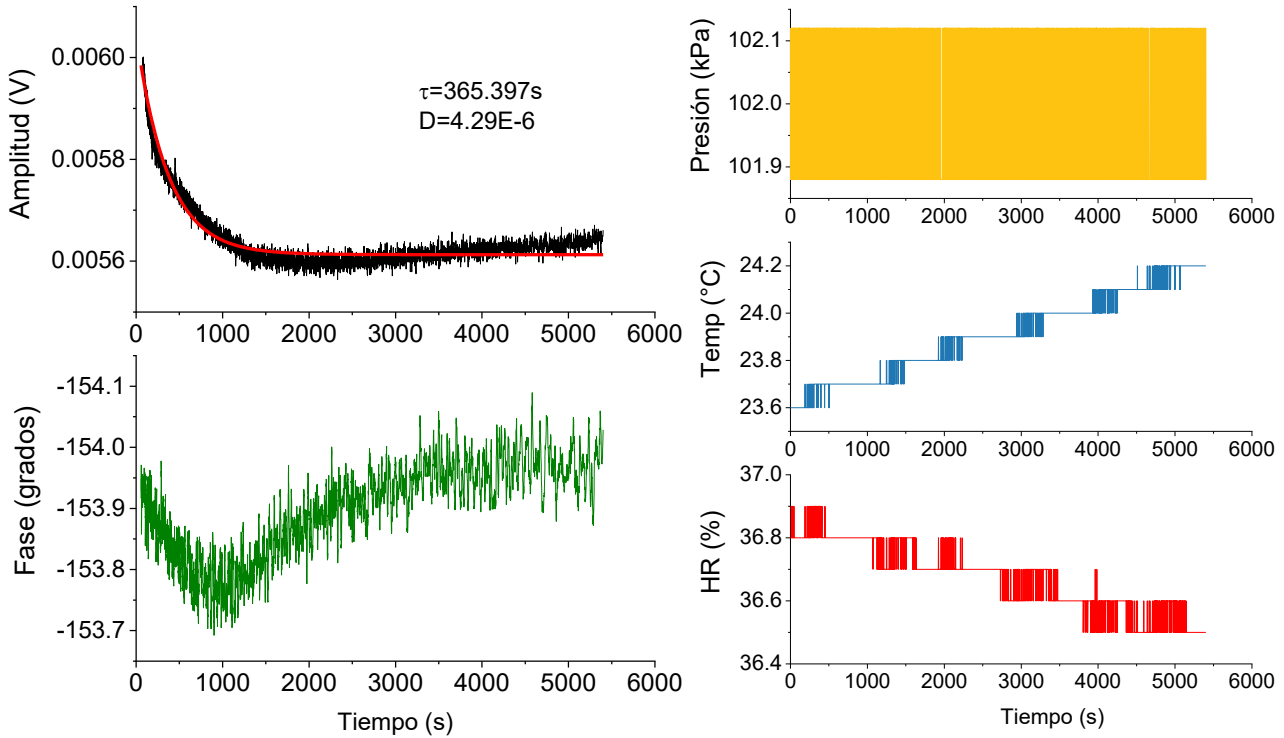
**Figura 18.** Evaluación fotoacústica de una película de maíz sigma-aldrich con 40% de glicerol y 0.40mm de espesor y las condiciones ambientales registradas en el reservorio.

Es importante mencionar que las películas de almidón son producto de una matriz formada por cadenas de amilosa y amilopectina las cuales se encuentran formando una red no uniforme y esa falta de uniformidad puede, por lo tanto, afectar el proceso de difusión.

Por otro lado, durante el proceso de difusión, no todas las moléculas de agua pasan directamente del reservorio a la celda, ni siguen una tendencia lineal; algunas moléculas pueden quedar adsorbidas en los espacios entre las cadenas poliméricas de amilosa-amilopectina y pasar a la celda por procesos de desorción; o bien, atravesar la muestra por uno de los defectos como los que se muestran en las micrográficas de SEM ([Figura 22 y 23](#)).

En la [Figura 19](#) se muestra la curva de una película al 50% de glicerol de 0.56 mm de espesor. La forma en que decrece la amplitud de la señal indica un proceso uniforme de difusión de un gradiente que va de la celda (45% HR) hacia el reservorio (36.9% HR), en un tiempo de difusión de 365.39 s, debido a la diferencia de concentración en cada lado de la muestra. Durante la prueba se observan fluctuaciones de presión, un aumento de temperatura por lo que se observa

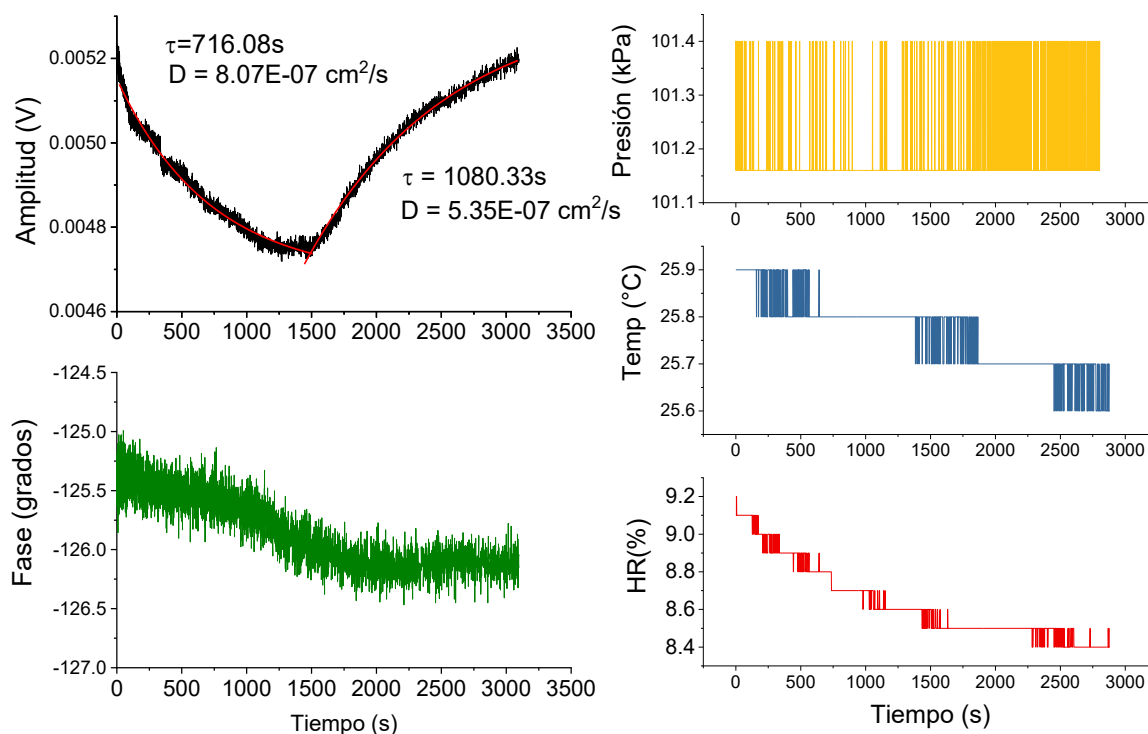
una disminución de la humedad relativa. Se presenta un atraso en la señal de  $153.9^\circ$  durante el estado transitorio de la amplitud que al pasar al estado estacionario se revierte. Por lo tanto, se puede deducir que el proceso de difusión no resultó alterado por defectos de la muestra



**Figura 19.** Evaluación fotoacústica de una película de maíz palomero con 50% de glicerol y 0.56mm de espesor y las condiciones ambientales registradas en el reservorio

Por último, en la **Figura 20** se encuentra la amplitud de la señal fotoacústica para una película de almidón de maíz palomero al 40% de glicerol, con un espesor de 0.34 mm y un gradiente de concentración que va hacia la celda (45% HR) a causa del reservorio a 10% HR. En un tiempo de 706.08 s. Cerca de los 1500 s de prueba se observa un equilibrio de pocos segundos, después de esto la amplitud de la señal incrementa con un  $\tau = 1080.33$  s, además del desfase de la señal, que después de los 1500 s de prueba se mantiene constante hasta el fin del experimento. Existen fluctuaciones de presión y se puede notar una disminución de  $0.3^\circ\text{C}$  y 0.8% HR durante la prueba. En el caso de películas elaboradas con almidón, aunque la muestra tenga un espesor uniforme, las cadenas de polisacáridos (amilosa y amilopectina) que la componen no se encuentran distribuidas de manera ordenada, por lo que existen espacios entre

las cadenas en los que moléculas de vapor de agua pueden quedar alojadas. Las moléculas pueden ser liberadas de estos sitios mediante procesos de desorción migrando hacia la celda en gran cantidad que pasan a ser expuestas a interaccionar con los fotones del láser incidente; o bien, pueden formar grupos de moléculas mediante puentes de hidrógeno en estas zonas que saturan la muestra deteniendo la difusión a través de ella. Es decir, que la estructura y la cantidad de moléculas difundiéndose a través de ésta influyen en los procesos de transporte.



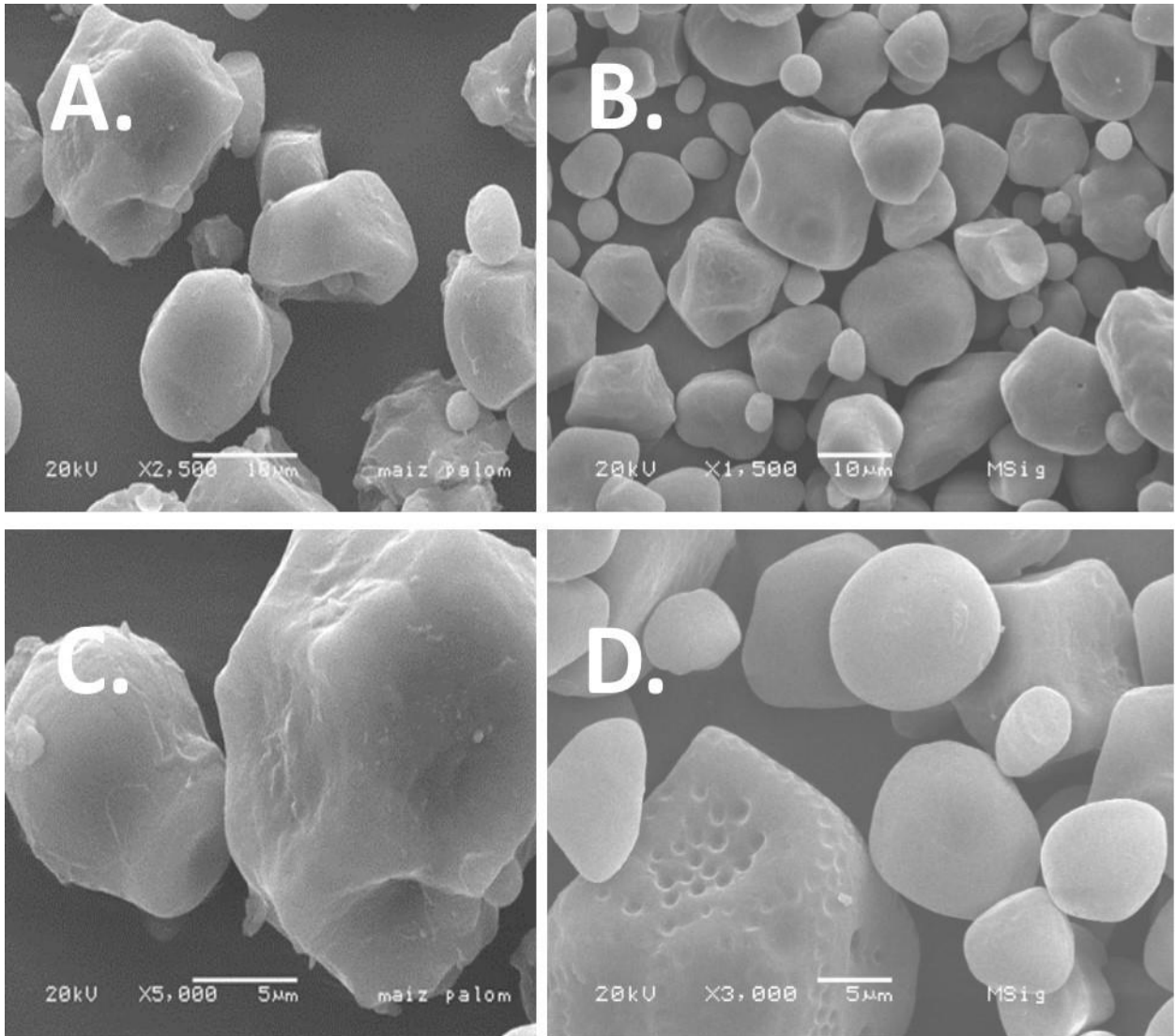
**Figura 20.** Evaluación fotoacústica de una película de maíz palomero con 40% de glicerol y 0.34mm de espesor y las condiciones ambientales registradas en el reservorio

### 4.3 Morfología de los almidones y de las películas por SEM

En la [Figura 21](#) se muestran las micrografías de almidón aislado de maíz palomero tomadas a 2500X ([Figura 21A](#)) y 5000X ([Figura 21B](#)), y de almidón de maíz córneo dentado a 1500X y 3000X. En ambos almidones se puede observar una forma poliédrica de los gránulos de diferentes tamaños. En el caso del almidón de maíz palomero se observan estructuras que varían de 2 a 18  $\mu\text{m}$  de diámetro, mientras que para maíz córneo dentado se muestran

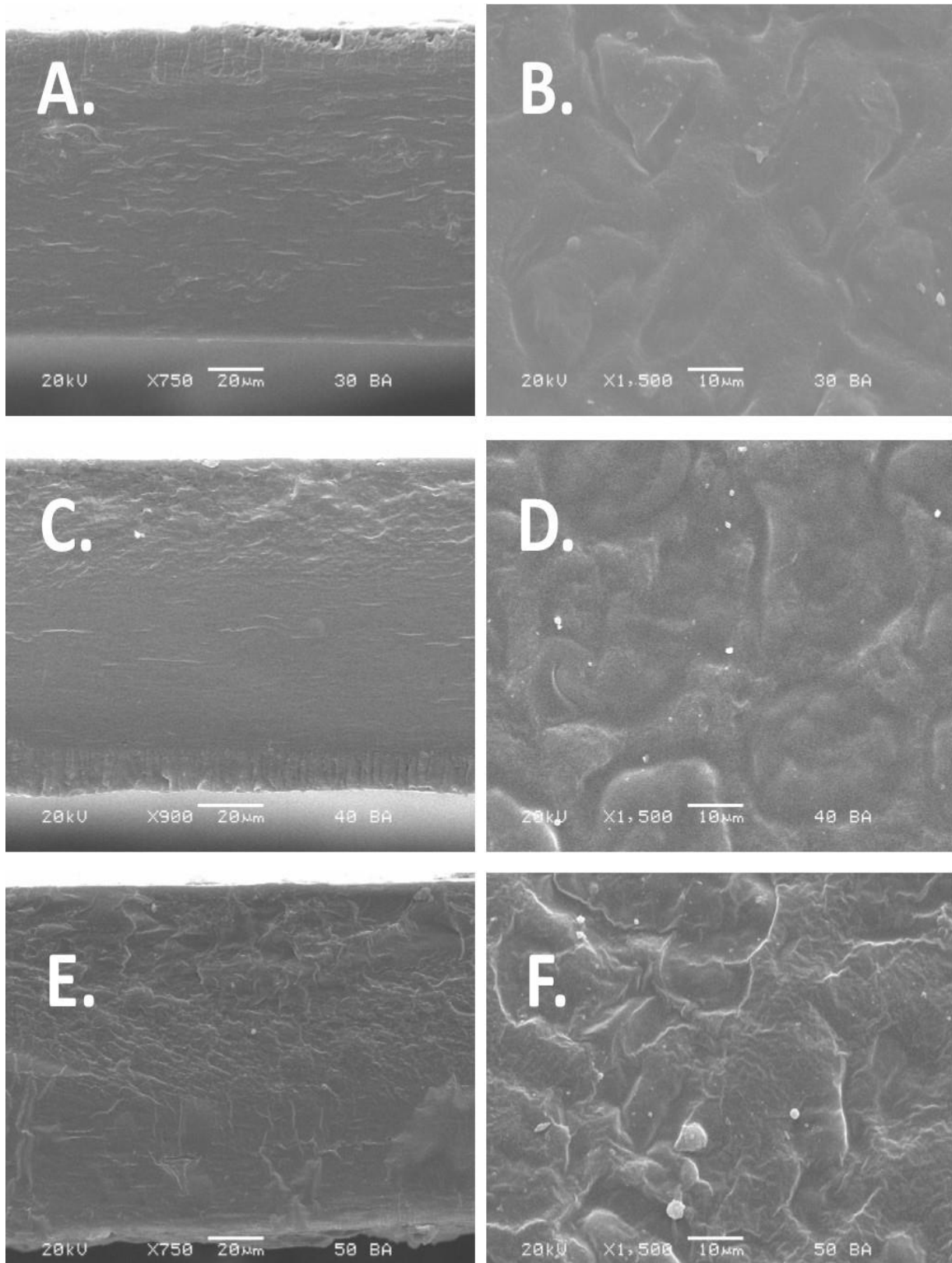
morfologías esféricas desde 4 a 25  $\mu\text{m}$  de diámetro aproximadamente. Es bien sabido que la forma y morfología que presenten los gránulos de almidón depende de la fuente y especie botánica, y de los métodos utilizados para extraer el almidón. Pérez y Bertoft, (2010) reportan el estudio acerca de los factores que contribuyen a la arquitectura y morfología de los gránulos de almidón, destacando una correlación entre el contenido de amilosa del almidón mayor es la cantidad de gránulos filamentosos para el almidón de maíz.

En las Figuras 22 y 23 se presentan micrografías de las películas de almidón a distintas concentraciones de glicerol. Estas micrografías muestran un corte transversal y superficie de las muestras a 600X, 750X, 900X ,1500X y 300X. En la superficie las películas de almidón de maíz palomero como de córneo dentado se observan irregularidades, en todas las muestras se perciben pequeñas estructuras esféricas que no están incorporadas a la película. Estos cuerpos corresponden al almidón no gelatinizado durante la elaboración de las películas.



**Figura 21.** Micrografías SEM de los almidones utilizados. 21A) y 12C) muestran el almidón de maíz palomero a 2500X y 5000X respectivamente. 21B) y 21D) presentan el almidón de maíz sigma-aldrich a 1500X y 3000X

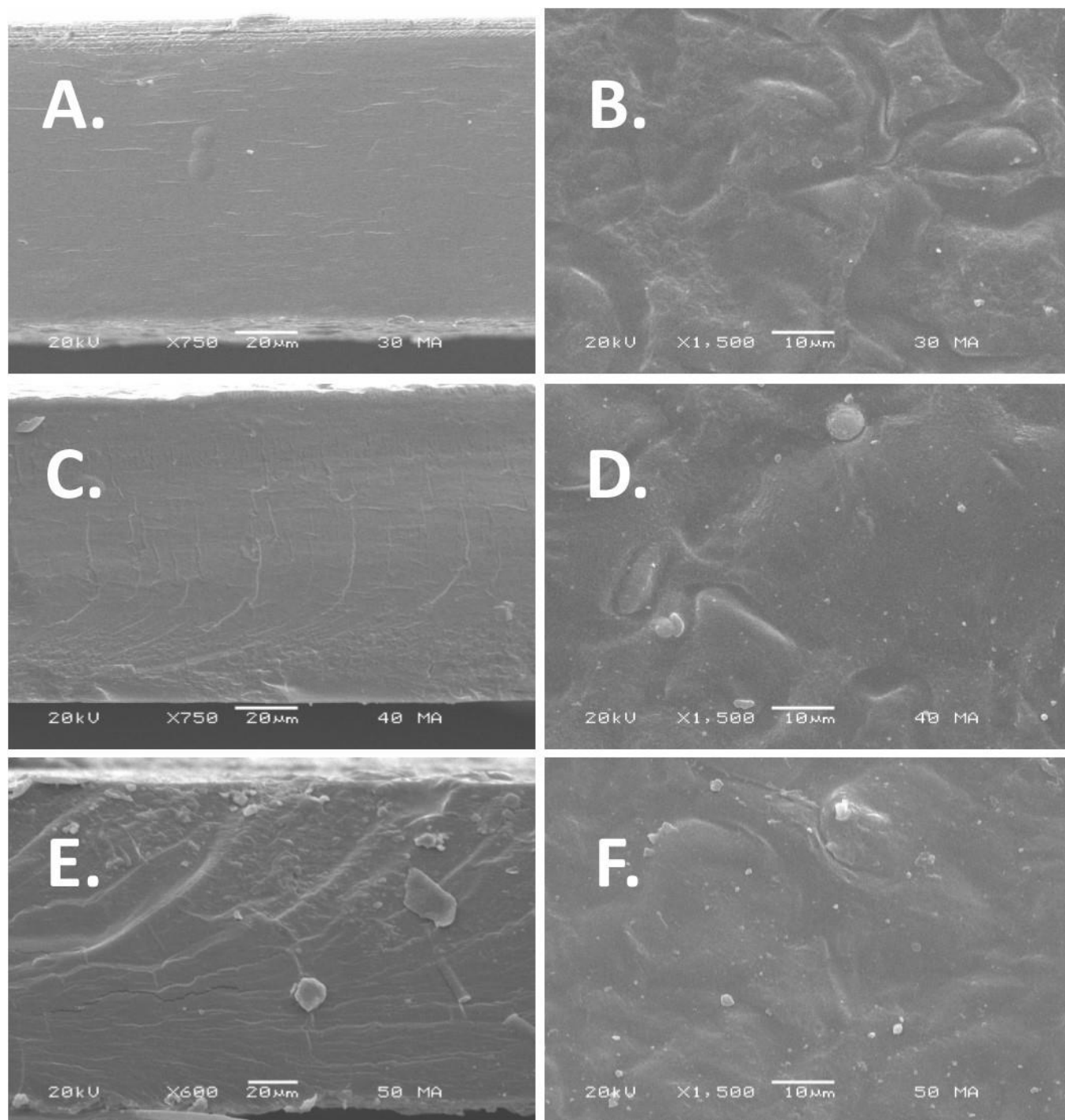
En las películas de maíz palomero se observa mayor heterogeneidad en la sección en el corte transversal, así como en la superficie de las películas a medida que incrementa el contenido de



**Figura 22.** Micrografías de las películas de almidón de maíz palomero. Corte transversal y superficie de películas al 30% de glicerol (22A y 22B), 40% (22C y 22D) y 50% de glicerol jina | 62 (22E y 22F)



glicerol. Las diferentes fases observadas más notoriamente con 40% de glicerol se atribuyen a cadenas poliméricas con diferente longitud, que se acomodan según los pesos moleculares.



**Figura 23.** Micrografías de las películas de almidón de maíz sigma-aldrich. Corte transversal y superficie de películas al 30% de glicerol (23A y 23B), 40% (23C y 23D) y 50% de glicerol (23E y 23F)

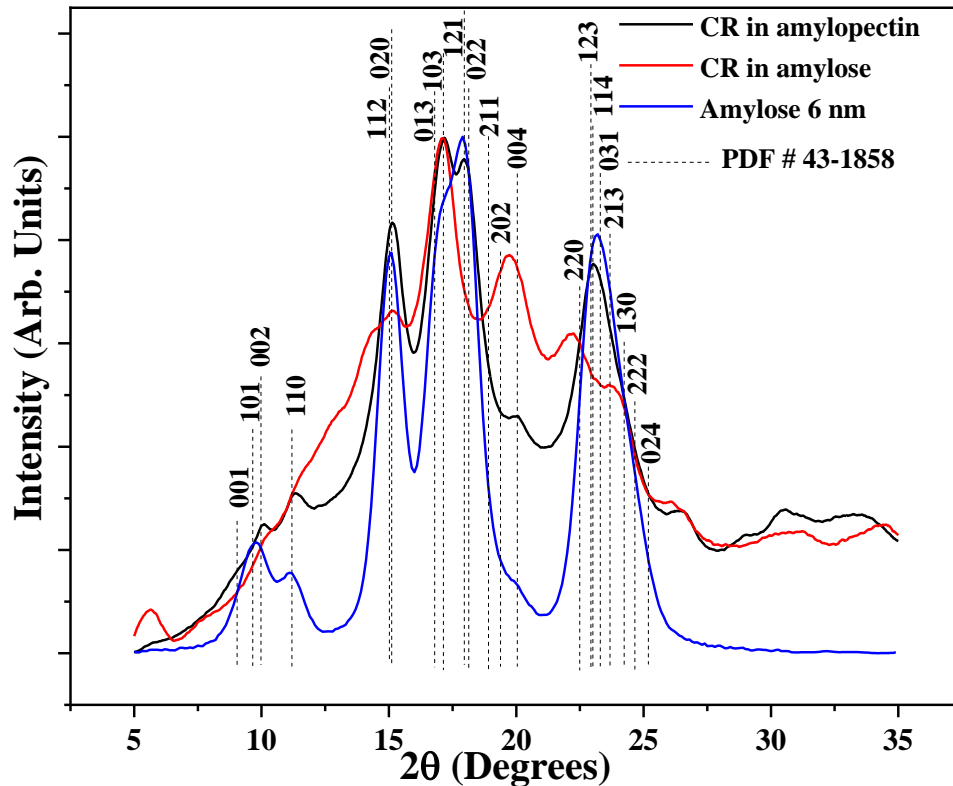
Las películas de maíz córneo dentado presentan irregularidades similares en la superficie en las tres concentraciones de glicerol. No obstante, en el corte transversal, las concentraciones de 30 y 40% de plastificante se observan más homogéneas que en el caso de maíz palomero, pero al aumentar a 50% de glicerol se observan uniformidades en el área expuesta del espesor. El que las películas hayan resultado heterogéneamente dispersas se debe al método de obtención de las películas, que para este estudio fue casting. El esparcimiento no uniforme de la suspensión gelatinizada en el molde ocasiona diferente dispersión de las cadenas poliméricas, variando el espesor en la misma matriz polimérica. Como resultado, al no tener un control sobre el esparcimiento de la suspensión filmogénica es particularmente complicado obtener muestras homogéneas.

Al formular con una concentración de glicerol baja, da como resultado una red polimérica más cohesiva provocando microfracturas en la estructura total de la película, coincidiendo con lo reportado por Farahnaky et al., (2013) para películas de almidón de trigo nativo con distintos porcentajes de glicerol (% p/p). En este trabajo se observaron mayor cantidad de irregularidades y microfracturas en las películas compuestas por almidón de maíz palomero, el cual contiene mayor cantidad de amilopectina, que debido a sus ramificaciones puede dar lugar a sitios vacíos, que al evaporarse el solvente de la suspensión den origen a fracturas. Las inspecciones anteriores influyen en la evaluación de otras características fisicoquímicas del material. Por ejemplo, las grietas pueden dar origen a una fractura al llevar a la práctica un ensayo de tensión. Al evaluar propiedades de barrera como permeabilidad, una fractura puede ser el punto donde se acumulen moléculas del permeante. Por tal motivo, el contenido de amilosa y el método de elaboración de la película repercuten en la evaluación de otros factores.

## 4.4 Análisis estructural en almidones por difracción de rayos X XRD

La definición de la estructura cristalina de los componentes del almidón, la amilosa y la amilopectina son actualmente un problema abierto. Imberty et al., (1988) mostro en un patrón de difracción de polvos (PDF 43-1858) que el almidón de papa que estos autores reportan después de la re-cristalización tenía una estructura monoclinica. Sin embargo, (Takahashi et al., (2004) mostró que las moléculas del almidón pueden cristalizar también en estructura

hexagonal que permite identificar un pico de difracción localizado a  $5.66^\circ$  (a bajo ángulo). Recientemente Rodríguez-García et al., (2018) y Londoño-Restrepo et al, (2018), mostraron que los patrones de difracción de amilosa y amilopectina están formados por nanocristales con tamaños entre 6 y 8 nm (Figura 24).

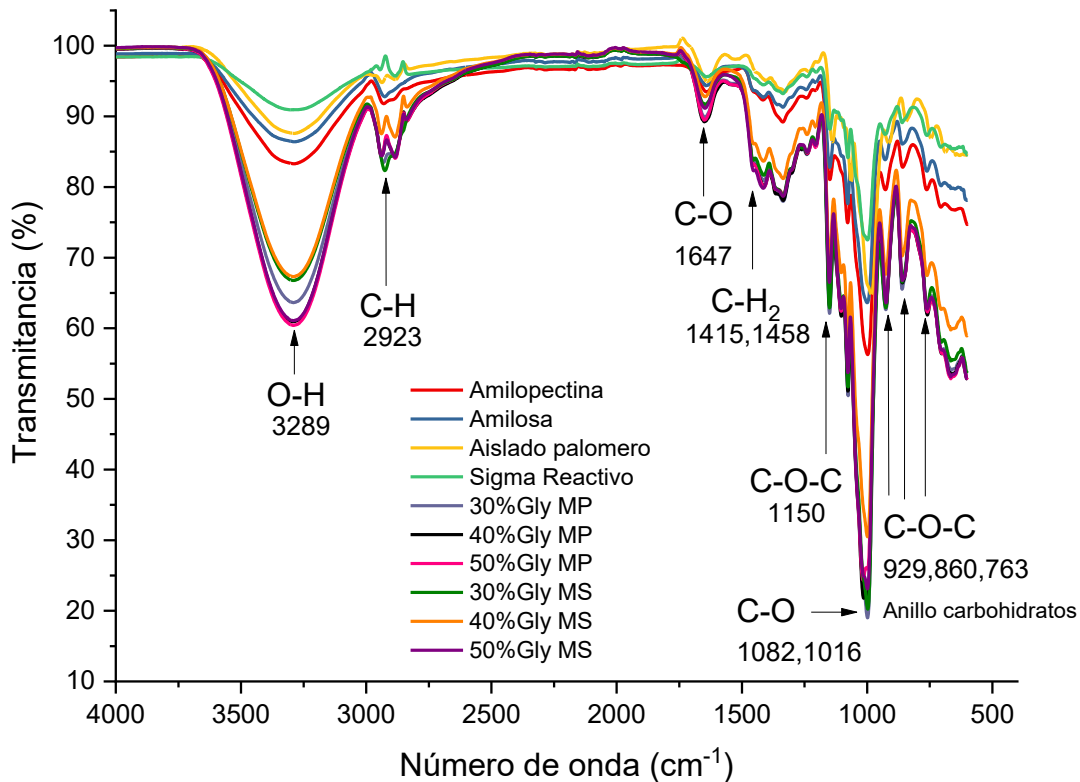


**Figura 24.** Patrón de difracción de rayos X y de amilosa y amilopectina, cadenas poliméricas componentes del almidón.

## 4.5 Análisis de los grupos funcionales de almidones y películas por FTIR

En la **Figura 25** se encuentra el espectro infrarrojo de los almidones aislados y las películas a 30 40 y 50% de glicerol, además de la amilosa y amilopectina aisladas. Se puede ver en la banda  $3289\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a una vibración tipo stretching asociada a enlaces O-H así como de C-O (stretching) en 1082 y 1016. Esta disminución de la transmitancia se relaciona con el aumento de grupos  $\text{-OH}$  debido a la presencia de glicerol; a medida que aumenta la concentración hay más absorción en esta banda. También se aprecia un incremento de grupos  $\text{-CH}_2$  en 1415 y 1458 de tipo deformación simétrica a causa de la configuración en que las

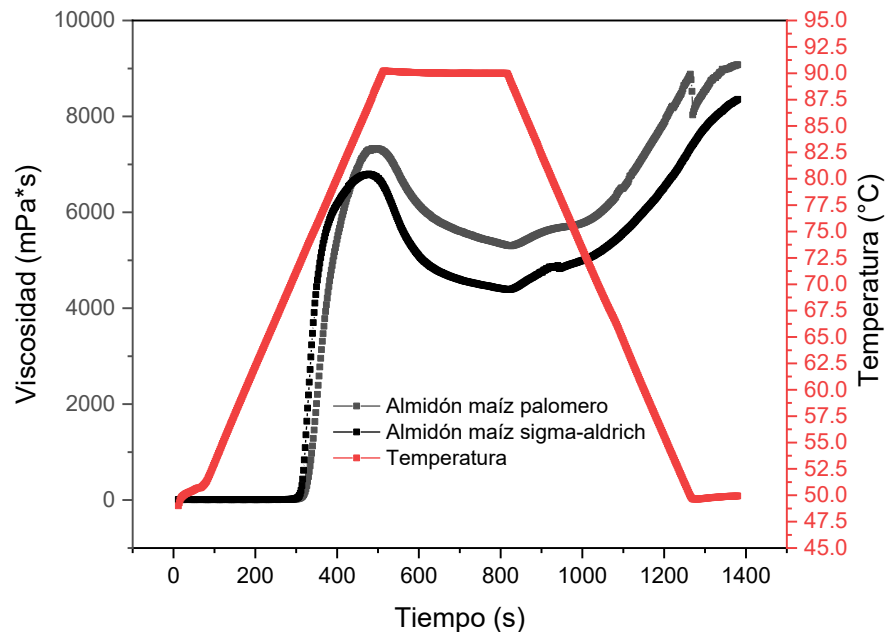
cadenas se encuentran en la película a diferencia del almidón nativo, pues ahí el almidón conserva su estructura de gránulo. Así, se confirma la presencia de grupos con lo que puede existir interacción con las moléculas de vapor de agua en el proceso de difusión.



**Figura 25.** Espectro infrarrojo de amilosa, amilopectina y almidones nativos. También se presentan las películas a diferentes concentraciones de glicerol, donde se observa la disminución de la transmitancia en las bandas correspondientes a los grupos -OH

## 4.6 Viscosidad relativa de almidones y formulaciones de las películas

Se midió el perfil de viscosidad en los almidones aislados, así como en las formulaciones de las películas para conocer el efecto del glicerol en esta propiedad. El comportamiento de la viscosidad de la formulación da una aproximación a la uniformidad de la mezcla final y por lo tanto la película ya formada. En la **Figura 26** se muestra el perfil de viscosidad de los almidones utilizados: de maíz palomero y de maíz sigma-aldrich.



**Figura 26.** Perfil de viscosidad de almidones nativos para la formulación de películas. También se muestra la rampa de temperatura utilizada.

En el perfil de viscosidad de los almidones aislados se observan las fases características del perfil reportadas para el almidón: temperatura de pasting, viscosidad máxima, viscosidad mínima y viscosidad final (Figura 14). Se aprecian perfiles de pasta semejantes en ambos almidones, presentando una mayor viscosidad el almidón de maíz palomero. En el caso del almidón, la amilopectina es la que da origen a la viscosidad del almidón en un perfil de pasta. El almidón de maíz palomero contiene un porcentaje de amilopectina mayor que el del almidón de maíz grado reactivo en más del 10%, lo que explica su mayor viscosidad en el perfil.

Por otro lado, en las Figuras 27 y 28 se muestran los perfiles de viscosidad de las formulaciones almidón-glicerol-agua ensayadas en este proyecto para la elaboración de las películas. En esta Figura se encontró una evidente disminución de la viscosidad (alrededor de 200 mPa\*s) comparada con los almidones solos (Figura 26); los cuáles presentaron una viscosidad máxima de alrededor de 7500 mPa\*s. Además, se observa que la viscosidad final no aumenta, sino que se mantiene muy cercana a la viscosidad mínima durante el enfriamiento en la medición. Este

comportamiento se atribuye a la presencia del glicerol; debido a que el uso de plastificantes en materiales poliméricos reduce las fuerzas intermoleculares entre las cadenas poliméricas mediante la formación de enlaces hidroxilo y puentes de hidrógeno, reduciendo la fricción y facilitando la movilidad entre las mismas y por lo tanto manteniendo más uniforme la viscosidad.

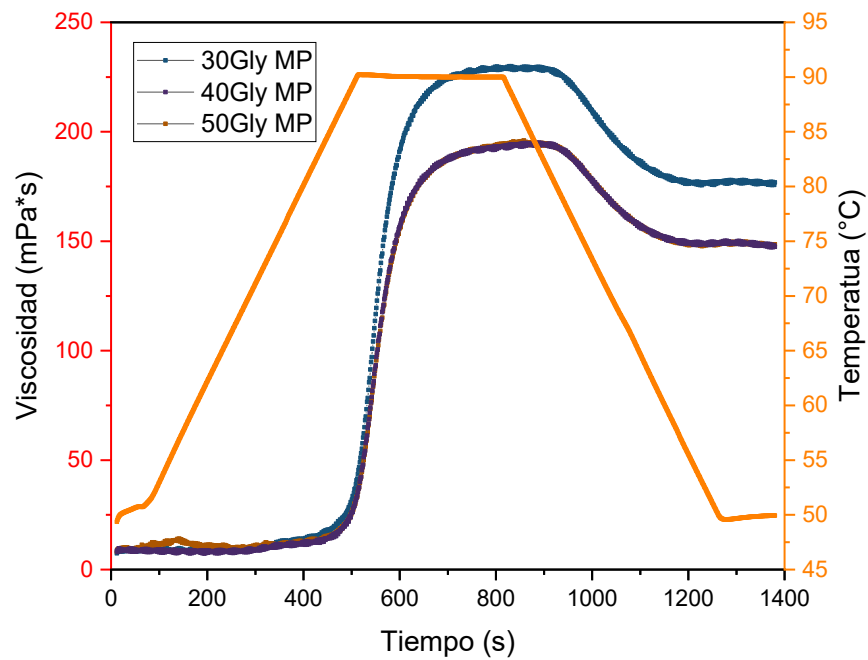
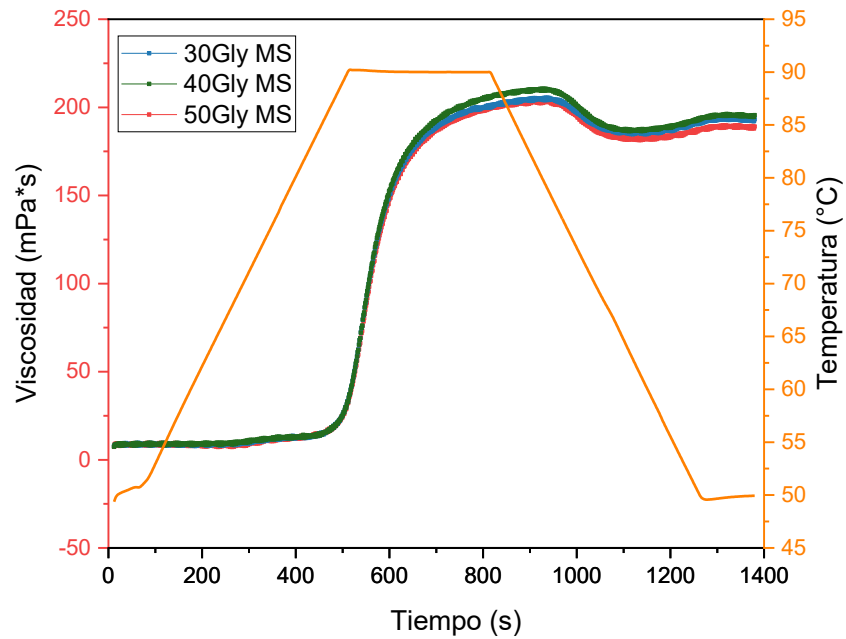


Figura 27. Perfil de viscosidad para formulaciones con almidón de maíz palomero

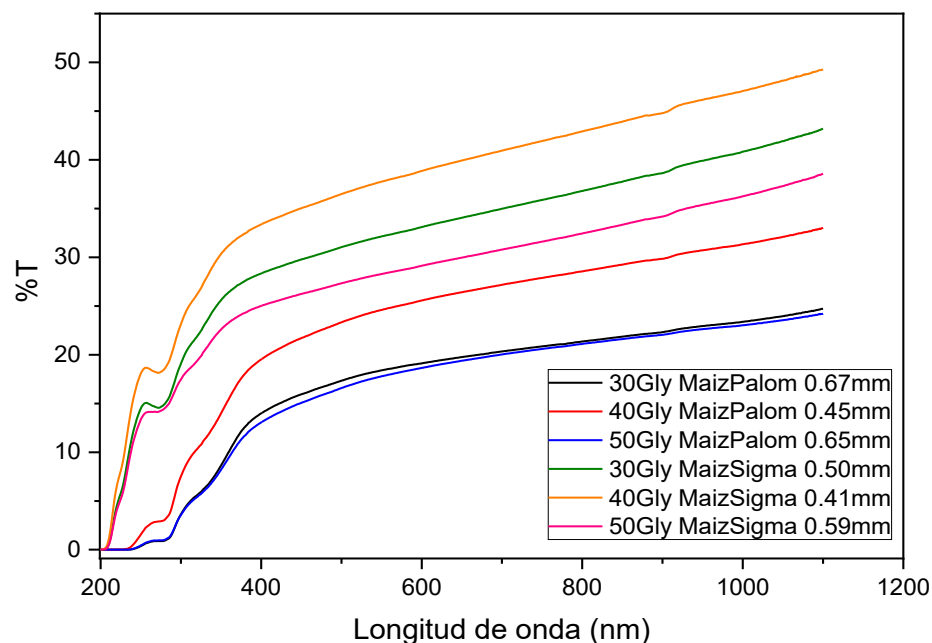


**Figura 28.** Perfil de viscosidad para formulaciones con almidón de maíz palomero

Ai y Jane, (2015), reportaron que la presencia de glicerol aumenta de manera notoria la temperatura de gelatinización (100%) a causa del mayor peso molecular del glicerol y su capacidad para formar puentes de hidrógeno, menor a la del agua. En este caso, al evaluar mezclas almidón-glicerol-agua en las proporciones seleccionadas, no se observa una diferencia notoria en la temperatura de pasta o en la viscosidad entre las mezclas.

## 4.7 Espectroscopía UV-Vis películas

En la [Figura 29](#) se muestra el espectro UV-Visible de las películas. Se observa que entre 200 y 300 nm el almidón de maíz palomero transmite menos del 5%, mientras que el maíz corneo dentado presenta transmitancia del 10 al 20%. En el rango visible el almidón de maíz dentado supera la transmitancia entre el 25 y 40%, mientras que el maíz palomero no pasa del 25%. Cabe resaltar que la tendencia creciente en la transmitancia desde el 40, 30 y 50% de glicerol en ambos almidones, se debe al espesor de las muestras analizadas. No obstante, independientemente del espesor, se puede notar que el almidón con mayor contenido de amilosa absorbe en menor medida la radiación. Este análisis del espectro UV-Visible tiene su importancia en saber si las películas absorben en la longitud de onda utilizada para la técnica fotoacústica, pues si son transparentes la muestra no puede ser excitada.

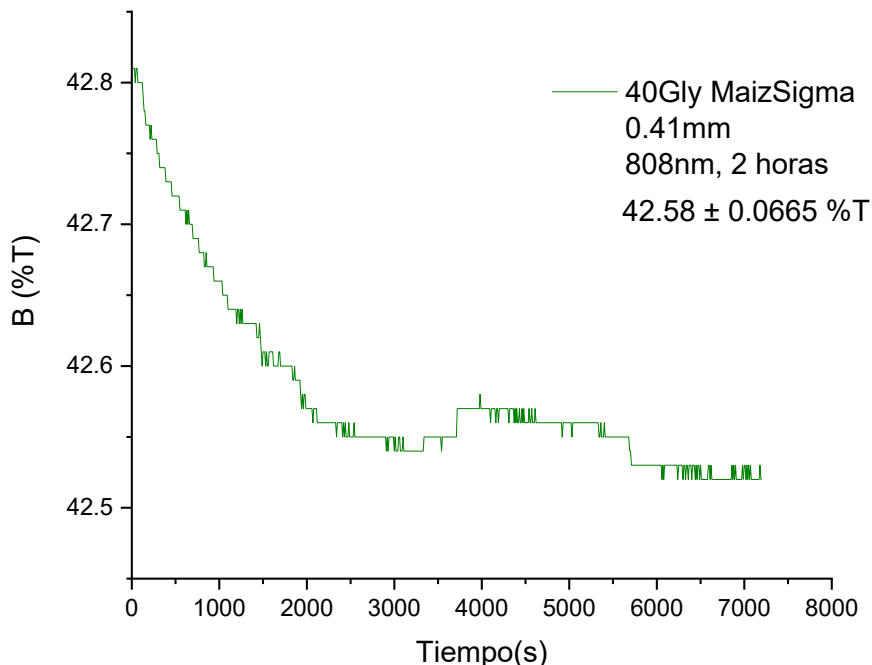


**Figura 29.** Espectro UV-vis películas. Se puede observar que todas las películas absorben en el rango de 400 a 800 nm

En la [Figura 30](#) se presenta el espectro de la película 40% de glicerol de maíz corneo dentado expuesta a una longitud de onda de 808 nm, que es la longitud de onda utilizada en la fuente de radiación modulada, durante dos horas, que es el tiempo máximo para la prueba de



permeabilidad con la técnica fotoacústica en estos experimentos. Se observa que el cambio en la transmitancia no es significativo para que se atribuya un daño por radiación.



**Figura 30.** Exposición de una muestra al 40% de glicerol de maíz sigma Aldrich de 0.41mm de espesor a 808 nm durante 2 h

## 4.8 Propiedades mecánicas de las películas

En la [Tabla 2](#) se presentan se presentan el espesor, el módulo elástico, esfuerzo a la tensión y deformación de las películas de almidón elaboradas, donde Gly quiere decir % de glicerol, MP significa maíz palomero y MCD maíz corneo dentado. Es de importancia destacar que el espesor es representativo de la muestra evaluada, y no de toda la película.

**Tabla 2.** Promedio de módulo elástico, esfuerzo y deformación con desviación estándar, para cada formulación.

Formulación	Espesor(mm)	M.elást. (MPa)	Esfuerzo (MPa)	Deformación (%)
<b>30GlyMP</b>	0.45	0.714 ± 0.568 <sup>a</sup>	1.025 ± 0.619 <sup>a</sup>	16.517 ± 3.477 <sup>ab</sup>
<b>40GlyMP</b>	0.43	0.204 ± 0.049 <sup>bc</sup>	0.410 ± 0.219 <sup>bc</sup>	22.600 ± 15.160 <sup>abc</sup>

<b>50GlyMP</b>	0.50	0.160 ± 0.032 <sup>bc</sup>	0.328 ± 0.091 <sup>bc</sup>	16.707 ± 3.697 <sup>bc</sup>
<b>30GlyMCD</b>	0.35	1.068 ± 0.574 <sup>d</sup>	1.247 ± 0.549 <sup>d</sup>	16.280 ± 6.056 <sup>de</sup>
<b>40GlyMCD</b>	0.39	0.202 ± 0.020 <sup>ef</sup>	0.444 ± 0.156 <sup>ef</sup>	24.770 ± 11.608 <sup>def</sup>
<b>50GlyMCD</b>	0.56	0.139 ± 0.070 <sup>ef</sup>	0.299 ± 0.098 <sup>ef</sup>	16.607 ± 5.943 <sup>ef</sup>

\*Letras iguales no son significativamente diferentes

El análisis de varianza, demostró que no hay diferencias significativas en el porcentaje de glicerol empleado ( $F_{(2, 18)} = 1.331$ ;  $P = 0.3006$ ) como en los tipos de almidón con los que se elaboraron las películas ( $F_{(1,18)} = 0.02181$ ;  $P = 0.8850$ ). No obstante, el análisis mostró una disminución en el esfuerzo a la tensión para el almidón de maíz corneo dentado, en la concentración del 40% y respecto a la de 30% ( $p < 0.01$ ) y en el módulo elástico, también se observó una disminución entre las mismas concentraciones, para 40% ( $p < 0.05$ ) y para 50% ( $p < 0.01$ ). En el caso de almidón de maíz palomero no se observó este comportamiento de los datos, sin embargo, en ambos casos se notó una tendencia que indica la disminución del módulo elástico con el incremento en la concentración de glicerol.

## 4.9 Permeabilidad al vapor de agua norma ASTM

El análisis estadístico indicó que el porcentaje de glicerol influye en la permeabilidad de las películas ( $F_{(2,36)} = 13.18$ ;  $P = 0.0003$ ), así diferencias en función de las humedades relativas establecidas en el estudio ( $F_{(3,36)} = 6.570$ ;  $P = 0.0034$ ) y la influencia de la interacción entre los factores ( $F_{(6,18)} = 2.897$ ;  $P = 0.0371$ ). Post hoc demostró un incremento en la permeabilidad al evaluar al 90% HR al 50% de glicerol respecto al 30% ( $p < 0.001$ ) y al 40% ( $p < 0.001$ ). No se observaron otras diferencias, sin embargo, se puede ver una tendencia en las gráficas en cuanto a la concentración de glicerol: en cualquiera de las humedades establecidas se puede notar un incremento en la permeabilidad del 50% de glicerol.

El análisis de varianza mostró que el % de humedad relativa no contribuye a la tendencia observada en la permeabilidad a vapor de agua ( $F_{(3,36)}=2.946$ ;  $P=0.0578$ ), sin embargo, la concentración de glicerol en las películas si influyó ( $F_{(2,36)}=11.76$ ;  $P=0.0007$ ); además, se registró una interacción entre ambos factores ( $F_{(6,20)}=5.040$ ;  $P=0.0027$ ). El pos hoc de Bonferroni mostró diferencias en la permeabilidad en las películas que fueron expuestas a 75% HR de las concentraciones 30 ( $p<0.001$ ) y 40% ( $p<0.0001$ ) respecto al 50% de glicerol.

## 4.10 Comparación de la medición del coeficiente de difusión

Como se ha mencionado antes, el método establecido por la norma ASTM E96 es una metodología que no permite evaluar procesos dinámicos de difusión. Además, para el cálculo de permeabilidad, se considera a  $D= 2.819561 \text{ m}^2/\text{día}$  como un valor constante independientemente de las condiciones de prueba. Aquí  $D$  es tomado como la difusión de vapor de agua en aire (Zamudio Flores, 2012).

Mediante la densidad se puede relacionar el cambio de peso de la muestra con la velocidad en la que sucede (Campean, 2015). Comenzando con las unidades de la pendiente graficada en base al cambio de peso:

$$Z = \frac{m}{t} \quad (13)$$

Donde:

$Z$  = pendiente de la recta,  $m$  = unidad de masa,  $t$  = unidad de tiempo

Y  $D$  se expresa en unidades de área por tiempo:

$$D = \frac{A}{t} \rightarrow A = Dt \quad (14)$$

Donde:  $D$  = coeficiente de difusión,  $A$  = área de la muestra expuesta a la prueba,  $t$  = unidad de tiempo. Y

$$\rho = \frac{m}{v}; v = Ax \quad (15)$$

Donde  $\rho$  = densidad,  $m$  = unidad de masa,  $v$  = unidad de volumen,  $A$  = unidad de área,  $x$  = unidad de espesor de la muestra.

A través del siguiente procedimiento se llega a una expresión análoga:

$$m = \frac{z}{t} \rightarrow zt = \rho Ax$$

$$zt = \rho Dtx \rightarrow z = \frac{\rho Dtx}{t} \rightarrow z = \rho Dx$$

$$\therefore D = \frac{z}{\rho x} \quad (16)$$

Cuyas unidades se expresan **unidad de área/unidad de tiempo** ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $\text{m}^2/\text{s}$ , etc).

En la **Tabla 3** se presenta los valores de  $D$  calculados para cada formulación utilizando las ecuaciones (9) y (13).

**Tabla 3.** Coeficiente de difusión calculado para diferentes humedades evaluado mediante la norma ASTM y el sistema fotoacústico

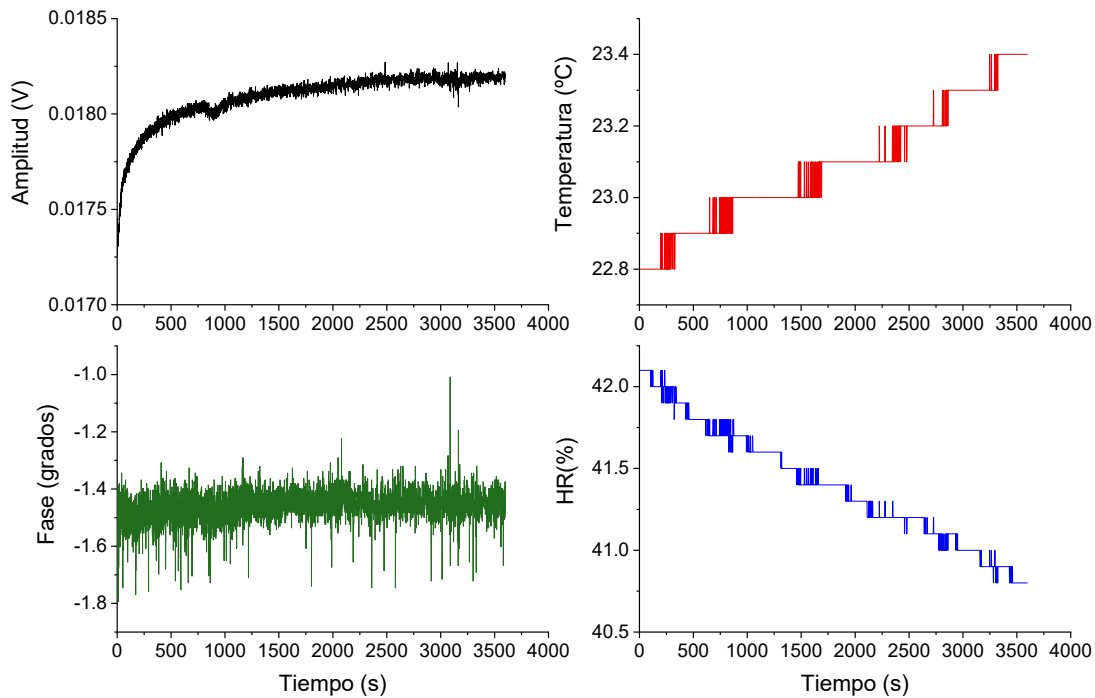
		FA	ASTM E96
%HR		10%	
Formulación			
MP	30	5.84915E-06± 9.10204e-07	4.2791E-06±7.9099E-07
	40	3.77782E-06± 4.18032e-06	3.46444E-06±8.4481E-07
	50	1.09349E-05±2.50182e-06	5.79673E-06±2.3301E-06
MS	30	4.29513E-06±1.906460E-06	2.23143E-06±9.5400E-07
	40	4.65617E-06±4.2115E-06	1.84973E-06±1.0689E-06
	50	3.52564E-06±1.792030E-07	1.75785E-06±4.4290E-07
		35%	
MP	30	3.92303E-06±2.67466E-06	2.52411E-06±3.19906E-07
	40	2.03138E-06±1.6845E-07	5.72108E-06±1.0148E-06
	50	4.29131E-06±2.18521E-06	3.34194E-06±9.99625E-07

	<b>30</b>	6.07945E-07±2.1207E-07	3.92222E-06±1.31451E-06
<b>MS</b>	<b>40</b>	1.4741E-06±2.52544E-07	2.7217E-06±9.12939E-07
	<b>50</b>	2.07907E-06±1.87821E-06	2.07375E-06±7.59155E-07
	<b>75%</b>		
	<b>30</b>	3.10527E-07±4.38829E-08	8.12957E-07±1.03125E-07
<b>MP</b>	<b>40</b>	1.35411E-06±1.10771E-06	8.25335E-07±3.59599E-07
	<b>50</b>	7.48932E-07±8.75454E-07	7.51277E-06±1.34371E-05
		<b>30</b>	4.6205E-07±4.81774E-07
<b>MS</b>	<b>40</b>	5.08886E-07±4.22129E-07	1.67193E-06±2.74816E-07
	<b>50</b>	4.57663E-07±5.89922E-09	1.61E-06±1.40874E-06

Considerando como factor solamente el método utilizado para las pruebas de permeabilidad, el coeficiente de difusión obtenido mediante el equipo implementado no difiere de manera significativa del calculado por la norma ASTM E96 para el 10%HR ( $t=1.738$ ,  $p=0.1129$ ), 35%HR ( $t=1.754$ ,  $p=0.1099$ ) ni para 75%HR ( $t=1.279$ ,  $p=0.2298$ ). En ambos métodos, el gradiente de concentración provoca el transporte de materia. La detección de la señal fotoacústica causada por la difusión de moléculas de una cámara a otra permite obtener el coeficiente de difusión a partir del estado transitorio de la curva. Por lo tanto, se puede obtener  $D$  a partir de la curva en el tiempo en el que se obtendrían al menos tres de los ocho puntos necesarios para marcar una tendencia mediante el método gravimétrico.

Otra de las ventajas del equipo es a no intervención del operador desde que inicia la prueba hasta que termina, permitiendo descartar errores debido a la intervención humana en los resultados. Realizando la prueba mediante la norma ASTM E96, la constante interacción del operador con la muestra contribuye a un margen de error mayor, coincidiendo con Carballo y Martínez, (2010), el peso de la muestra (incluyendo el plato de prueba) puede aumentar o disminuir cuando la humedad cambia.

Adicionalmente, se realizó la prueba en la celda con una muestra en la cual no existe difusión, en este caso, aluminio ([Figura 31](#)).

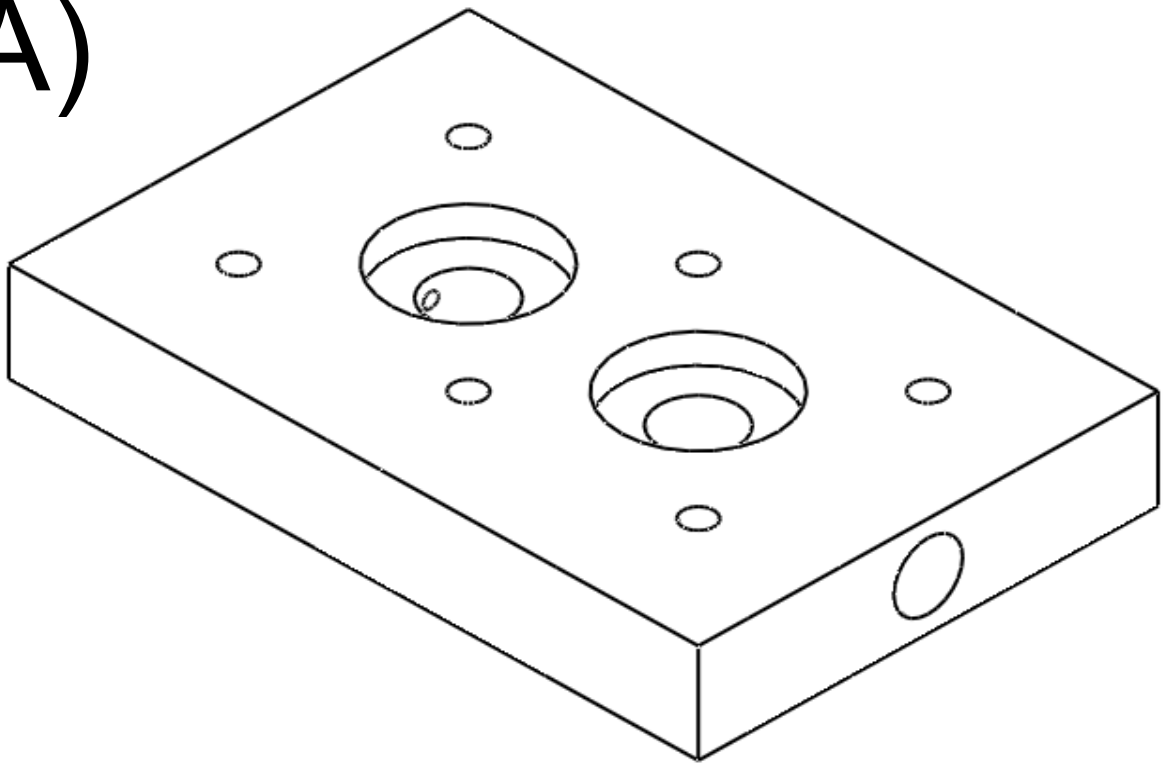


**Figura 31.** Amplitud y fase para muestra de aluminio. También se presentan temperatura y humedad relativa monotiradas en la prueba

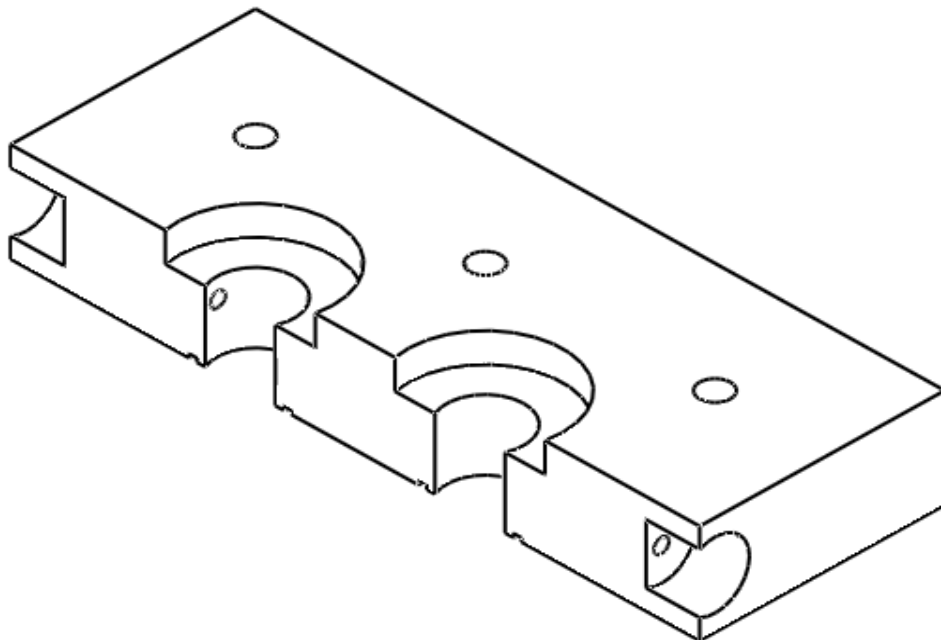
Se observó un incremento no esperado en la amplitud de la señal, a la par que la temperatura del reservorio se elevó 0.6 grados. La tendencia que se esperaba ver era una amplitud constante, correspondiente a la excitación de las moléculas presentes en la celda. Sin embargo, observando el comportamiento de la temperatura del reservorio, se llega a la teoría de que el sistema no es adiabático. Es decir es sensible a los cambios de temperatura del ambiente, por lo que la señal resultante se ve influenciada por las condiciones del circundantes al sistema. Por lo que los valores calculados en la [Tabla 3](#) presentan una aproximación al  $D$  obtenido por la norma ASTM pero que está influenciada por condiciones externas.

Por lo anterior, y como trabajo a futuro, se propone una configuración diferencial como la que se ejemplifica en la siguiente Figura ([Figura 32 y 33](#)), en la que la muestra a evaluar y la referencia se exponen a las mismas condiciones de radiación.

A)

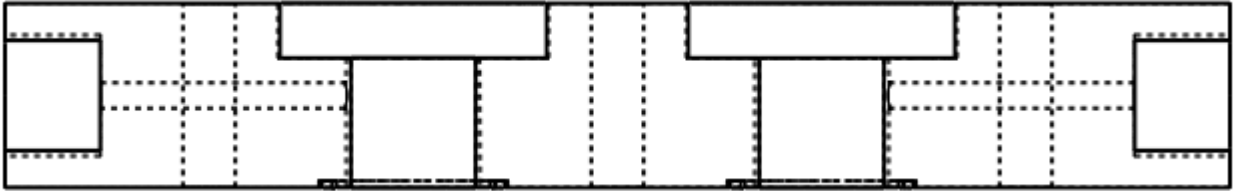


B)

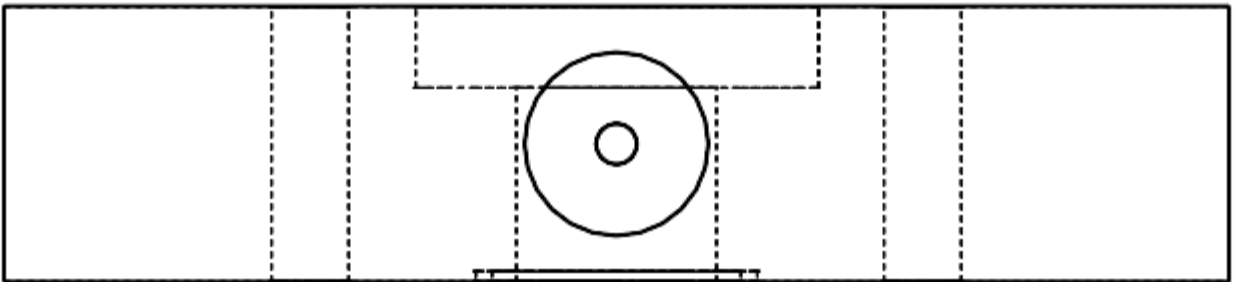


**Figura 32.** Diseño de la configuración diferencial propuesta para el sistema. En 32A) la celda completa y 32B) Corte transversal de la celda

A)



B)



**Figura 33.** En 33A) se muestra vista frontal del corte transversal y la celda y en 33B) la vista lateral de uno de los lados

En este esquema se propone evaluar una muestra y una referencia con las mismas condiciones, colocando las dos en una misma placa que contiene dos celdas. Cada celda, se compondrá de una ventana y un micrófono para detectar el efecto fotoacústico. El ajuste de la muestra con la celda se propone manual por el momento, igualmente compartiendo una misma placa para el ajuste.

Con esta configuración será posible obtener el modelo de la función instrumental del sistema, es decir, la contribución del sistema a la medición que será restada mediante software a la medida de la muestra, obteniendo un resultado libre de contribuciones ambientales y propias del sistema.



# Capítulo V

## Conclusiones

---

El sistema implementado permite evaluar de manera dinámica el proceso de difusión a través de una membrana sin la constante intervención del operador.

El monitoreo de las condiciones del reservorio permitió estudiar la contribución de las condiciones circundantes del sistema a la medición, lo hizo posible considerar la sensibilidad del sistema a cambios de temperatura y humedad del exterior.

El recubrimiento de grafito elimina la posibilidad de filtración de longitudes distintas a la fuente de radiación, aumenta la absorción de energía y por lo tanto, resulta en una mayor amplitud de la señal del efecto fotoacústico debido a la excitación de las moléculas

El material de la celda influye en la medición del sistema si éste permite el intercambio de energía entre las condiciones ambientales y las condiciones que se desarrollan dentro de la celda.

El método de ajuste de la muestra mediante presión manual es uno de los aspectos a mejorar a futuro ya que no se ejerce una presión uniforme sobre la muestra y puede no haber un buen sello, que afecte la generación del efecto fotoacústico.

Las variaciones observadas en la amplitud de la señal se atribuyen en parte a defectos de la muestra donde las moléculas de agua pueden acumularse durante el proceso de transporte y después por procesos de desorción pasan a través de la muestra, pues las películas evaluadas no se consideran un material homogéneo.

El modelo utilizado para realizar la regresión exponencial no resulta cuando la curva no presenta una caída exponencial uniforme, sin embargo, es posible dividir la curva y realizar el cálculo como amplitudes individuales.

Elaborar películas por el método de vaciado en placa, resulta en películas con espesor variable en la misma película que provocan escalamientos en el proceso de difusión que se visualizan como saltos bruscos o más de una pendiente en la misma medición.

Al incrementar la concentración de glicerol en las películas el módulo elástico disminuye, no obstante, la menor cantidad de glicerol resulta en películas con microgrietas que dan lugar a la fractura, durante la evaluación de las propiedades mecánicas y permiten un flujo mayor de moléculas en los procesos de difusión.

A pesar de los resultados del análisis estadístico, los coeficientes obtenidos por medio de la norma ASTM E96 llevan incluido el error estocástico causado por la interacción con la muestra lo que influye en la significancia del análisis.

Los coeficientes de difusión obtenidos mediante el sistema fotoacústico representan una aproximación, pero no pueden ser comparados en su totalidad con lo estandarizado con la norma ASTM E96 a causa de la presencia de la respuesta del propio sistema y su contribución en la medición.

El equipo permite evaluar la uniformidad del espesor de acuerdo al número de  $\tau$  y  $\Delta S$ , que puedan ser calculados para la amplitud de la señal durante toda la prueba.

Es posible calcular un coeficiente de difusión y por lo tanto una permeabilidad aproximada a la que se obtiene mediante la norma ASTM a partir de la amplitud de la señal.

El monitoreo de las condiciones de temperatura, humedad y presión en el reservorio le brinda al equipo gran potencial para evaluar procesos de difusión de gases ( $O_2$ ) en membranas y películas delgadas.

Se recomienda como trabajo a futuro actualizar a una configuración diferencial con monitoreo dentro de la celda que permitirá separar la contribución del sistema obteniendo una medición más confiable.

# Referencias

---

- Ai, Y., y Jane, J. (2015). Gelatinization and rheological properties of starch. *Starch - Stärke*, 67(3–4), 213–224. <https://doi.org/10.1002/star.201400201>
- Al-Hassan, A. A., y Norziah, M. H. (2012). Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. *Food Hydrocolloids*, 26(1), 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.04.015>
- Alves, V. D., Mali, S., Beléia, A., y Grossmann, M. V. E. (2007). Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, 78(3), 941–946. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.12.007>
- Araujo-Farro, P. C., Podadera, G., Sobral, P. J. A., y Menegalli, F. C. (2010). Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. *Carbohydrate Polymers*, 81(4), 839–848.
- Askeland, D. R. (2004). *Ciencia e ingeniería de los materiales* (Tercera ed). México: International Thompson Editores. Recuperado a partir de <https://books.google.com/books?id=2kpDKWJ7eYICypgis=1>
- ASTM International. (2002). ASTM D882-02, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. West Conshohocken, PA. Recuperado a partir de [www.astm.org](http://www.astm.org)
- ASTM International. (2016). ASTM E96 / E96M-16, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. West Conshohocken, PA. Recuperado a partir de [www.astm.org](http://www.astm.org)
- Barraza-Garza, G., De La Rosa, L. A., Martínez-Martínez, A., Castillo-Michel, H., Cotte, M., y Alvarez-Parrilla, E. (2013). La microespectroscopía de infrarrojo con transformada de fourier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos. *Revista Latinoamericana de Química*, 41(3), 125–148.
- Bell, G. A. (1880). On the Production and Reproduction of Sound by Light. *American Journal of Science*, 20(118).
- Bertuzzi, M. A., Castro Vidaurre, E. F., Armada, M., y Gottifredi, J. C. (2007). Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*, 80(3), 972–978. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.07.016>
- Bozóki, Z., Guba, T., Ajtai, T., Szabó, A., y Szabó, G. (2018). Photoacoustic detection based permeation measurements: Case study for separation of the instrument response from the measured physical process. *Photoacoustics*, 12(August), 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.pacs.2018.08.001>
- Bozóki, Z., Pogány, A., y Szabó, G. (2011). Photoacoustic instruments for practical applications: Present, potentials, and future challenges. *Applied Spectroscopy Reviews*, 46(1), 1–37. <https://doi.org/10.1080/05704928.2010.520178>
- Bozóki, Z., Szakáll, M., Mohácsi, Á., Szabó, G., y Bor, Z. (2003). Diode laser based photoacoustic humidity sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 91(1–3), 219–226.

[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00120-5)

- Campean, M. (2015). Influence of Moisture Diffusion Rate of Bound Water Upon the Drying Time of Steamed and Unsteamed Beech Wood. *Pro Ligno*, 11(2), 31–38.
- Carballo, E., y Martínez, E. (2010). *Determinación de la permeabilidad al vapor de agua por el método ASTM E96/E 96M-05 en películas de quitosano*. Universidad de El Salvador.
- Cortés-Ibarra, M. de L., Urriolagoitia-Calderón, G. M., Hernández-Gómez, L. H., Mendoza-López, M. L., Rodríguez-García, M. E., y Sosa, G. U. (2008). Aplicación de celda fotoacústica diferencial en la determinación de la permeabilidad de agua en hueso descalcificado. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 10(2), 14.
- Dias, A. B., Müller, C. M. O., Larotonda, F. D. S., y Laurindo, J. B. (2010). Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *Journal of Cereal Science*, 51(2), 213–219.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcs.2009.11.014>
- Domínguez-Courtney, M. F., y Jiménez-Munguía, M. R. (2012). Películas comestibles formuladas con polisacáridos : propiedades y aplicaciones. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 6, 110–121.
- Enríquez, M., Velasco, R., y Ortiz, V. (2012). Composición y procesamiento de películas biodegradables basadas en almidón. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 10(1), 182–192.
- Farahnaky, A., Saberi, B., y Majzoobi, M. (2013). Effect of glycerol on physical and mechanical properties of wheat starch edible films. *Journal of Texture Studies*, 44(3), 176–186.  
<https://doi.org/10.1111/jtxs.12007>
- Fennema, O. R., Parkin, K. L., y Damodaran, S. (2010). *Química de los alimentos* (3a ed.). ACRIBIA, S.A.
- Filus, Z., Ajtai, T., Horváth, Z. L., Bozóki, Z., Pap, G., Nagy, T., ... Szabó, G. (2007). A novel apparatus based on a photoacoustic gas detection system for measuring permeation parameters of polymer samples. *Polymer Testing*, 26(5), 606–613.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.03.001>
- García-Gómez, R. C. (2004). Espectroscopia Fotoacústica : Una teoría antigua con nuevas. *Conciencia tecnológica*, (24).
- García, M. A., Martino, M. N., y Zaritzky, N. E. (2006). Lipid Addition to Improve Barrier Properties of Edible Starch-based Films and Coatings. *Journal of Food Science*, 65(6), 941–944.
- George, S. C., y Thomas, S. (2001). Transport phenomena through polymeric systems. *Progress in Polymer Science (Oxford)*. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00036-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00036-8)
- Goldstein, J. I., Newbuty, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., y Joy, D. C. (2017). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*.
- Guba, T., Filus, Z., Simon, K. A., Szabó, G., y Bozóki, Z. (2015). Comparison of the accuracy of curve-fitting methods for the determination of gas permeability parameters of sheet

polymer samples. *Polymer Testing*, 46, 59–64.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.06.006>

- Guenneau, S., y Puvirajesinghe, T. M. (2013). Fick's second law transformed: one path to cloaking in mass diffusion. *Journal of The Royal Society Interface*, 10(83), 2013106.
- Haisch, C., y Niessner, R. (2002). Light and sound-photoacoustic spectroscopy. *Spectroscopy Europe*, 14(5), 10–15.
- Hess, P. (1989). Principles of Photoacoustic and Photothermal Analysis. En Hess P. (eds) *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases. Topics in Current Physics, vol 46*. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Hodgkinson, J., y Tatam, R. P. (2013). Optical gas sensing: A review. *Measurement Science and Technology*, 24(1). <https://doi.org/10.1088/0957-0233/24/1/012004>
- Huang, J., y Qian, X. (2007). A new test method for measuring the water vapour permeability of fabrics. *Measurement Science and Technology*, 18(9), 3043–3047.  
<https://doi.org/10.1088/0957-0233/18/9/040>
- Huang, J., y Qian, X. (2008). Comparison of Test Methods for Measuring Water Vapor Permeability of Fabrics. *Textile Research Journal*, 78(4), 342–352.  
<https://doi.org/10.1177/0040517508090494>
- I. Pinzón, F. M., R. García, A. O., y T. Sánchez, A. L. (2013). El almidón : alimento ancestral revestido de nanotecnología. *Limentech Ciencia Y Tecnología Alimentaria*, (1), 31–42.
- Imberty, A., Chanzy, H., y Perez, S. (1988). The Double-helical Nature of the Crystalline Part of A-starch. *Journal of molecular biology*, 201(2), 365–378.
- Jiménez, A., Fabra, M. J., Talens, P., y Chiralt, A. (2012). Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. *Food and Bioprocess Technology*, 5(6), 2058–2076.  
<https://doi.org/10.1007/s11947-012-0835-4>
- Kreuzer, L. B. (1971). Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 42(7), 2934–2943. <https://doi.org/10.1063/1.1660651>
- LaManna, J. M., y Kandlikar, S. G. (2011). Determination of effective water vapor diffusion coefficient in pemfc gas diffusion layers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(8), 5021–5029. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.036>
- Laycock, B. G., y Halley, P. J. (2014). *Starch Applications: State of Market and New Trends. Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications*. Elsevier B.V.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53730-0.00026-9>
- Liu, H., Adhikari, R., Guo, Q., y Adhikari, B. (2013). Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch-chitosan films. *Journal of Food Engineering*, 116(2), 588–597. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.12.037>
- Londoño-Restrepo, S. M., Rincón-Londoño, N., Contreras-Padilla, M., Millan-Malo, B. M., y Rodríguez-García, M. E. (2018). Morphological, structural, thermal, compositional, vibrational, and pasting characterization of white, yellow, and purple Arracacha Lego-like starches and flours (*Arracacia xanthorrhiza*). *International Journal of Biological*

*Macromolecules*, 113, 1188–1197. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.021>

López Bueno, G., Castillo-Alvarado, F. D. L., San Martín Martínez, E., Tomás, S. . A., Cruz Orea, A., y Sánchez, F. (2003). Estudio de la permeabilidad al vapor de agua de biopelículas de pericarpio de maíz nixtamalizado aplicando un método fototérmico. *Superficies y Vacío*, 16(1), 53–56.

López, O. V. (2011). *Desarrollo, caracterización y aplicación de envases biodegradables a partir de almidón*. Universidad Nacional de la Plata.

López, O. V., García, M. A., y Zaritzky, N. E. (2008). Film forming capacity of chemically modified corn starches. *Carbohydrate Polymers*, 73(4), 573–581. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.12.023>

López, O. V., Ninago, M. D., Lencina, M. M. S., García, M. A., Andreucetti, N. A., Ciolino, A. E., y Villar, M. A. (2015). Thermoplastic starch plasticized with alginate-glycerol mixtures: Melt-processing evaluation and film properties. *Carbohydrate Polymers*, 126, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.030>

Miklós, A., Schäfer, S., y Hess, P. (1999). Photoacoustic Spectroscopy, Theory. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 1815–1822. <https://doi.org/10.1006/rwsp.2000.0234>

Muscat, D., Adhikari, B., Adhikari, R., y Chaudhary, D. S. (2012). Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. *Journal of Food Engineering*, 109(2), 189–201. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.10.019>

Ortiz Echéverri, C. J. (2015). *ESTUDIO DE LA DUREZA EN ACEROS AL CARBONO A PARTIR DE MEDICIONES ACUSTO-TÉRMICAS Y ACUSTO-ÓPTICAS*. Univesidad del Quindío.

Patel, C. K. N., y Kerl, R. J. (1977). A new optoacoustic cell with improved performance. *Applied Physics Letters*, 30(11), 578–579. <https://doi.org/10.1063/1.89242>

Pérez, S., y Bertoft, E. (2010). The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules : A comprehensive review. *Starch - Stärke*, 62(8), 389–420. <https://doi.org/10.1002/star.201000013>

Perry, P. A., y Donald, A. M. (2000). The role of plasticization in starch granule assembly. *Biomacromolecules*, 1(3), 424–432.

Pineda Gómez, P., F., C. D., Arciniegas Álvarez, M., Rorales Rivera, A., y Rodríguez García, M. E. (2010). Papel del agua en la gelatinización del almidón de maíz: estudio por calorimetría diferencial de barrido. *Ingeniería y ciencia*, (11), 129–141. Recuperado a partir de <http://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/3651081.pdf>

Rincón-Londoño, N., Vega-Rojas, L. J., Contreras-Padilla, M., Acosta-Osorio, A. A., y Rodríguez-García, M. E. (2016). Analysis of the pasting profile in corn starch: Structural, morphological, and thermal transformations, Part I. *International Journal of Biological Macromolecules*, 91(October), 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.05.070>

Rivera-Corona, J. L., Rodríguez-González, F., Rendón-Villalobos, R., García-Hernández, E., y

- Solorza-Feria, J. (2014). Thermal, structural and rheological properties of sorghum starch with cactus mucilage addition. *LWT - Food Science and Technology*, 59(2P1), 806–812. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.06.011>
- Rodriguez-Garcia, M., Londono- Restrepo, S., Gutierrez, C., y Millian-Malo, B. (2018). Effect of the crystal size on the X-ray diffraction patterns of isolated starches. *arXiv preprint arXiv:1808.02966*. Recuperado a partir de <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1808/1808.02966.pdf>
- Rodriguez-Marín, M. L., Bello-Perez, L. A., Yee-Madeira, H., y González-Soto, R. A. (2012). Propiedades mecánicas y de barrera de películas elaboradas con harina de arroz y plátano reforzadas con nanopartículas: estudio con superficie de respuesta. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 11(1), 23–43.
- Romero-Bastida, C. A., Bello-Pérez, L. A., García, M. A., Martino, M. N., Solorza-Feria, J., y Zaritzky, N. E. (2005). Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources of starches. *Carbohydrate Polymers*, 60(2), 235–244. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.01.004>
- Romero-Bastida, C. A., Bello-Pérez, L. A., Velazquez, G., y Alvarez-Ramirez, J. (2015). Effect of the addition order and amylose content on mechanical, barrier and structural properties of films made with starch and montmorillonite. *Carbohydrate Polymers*, 127, 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.074>
- Rosencwaig, A., y Gersho, A. (1976). Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*, 47(1), 64–69. <https://doi.org/10.1063/1.322296>
- Rubio-Anaya, M., y Guerrero-Beltrán, J. A. (2012). Polímeros utilizados para la elaboración de películas biodegradables. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 6, 173–181. Recuperado a partir de <http://web.udlap.mx/tsia/files/2013/12/TSIA-62Rubio-Anaya-et-al-2012.pdf>
- Sandhu, K. S., y Singh, N. (2007). Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. *Food Chemistry*, 101(4), 1499–1507. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.01.060>
- Schmid, T. (2006). Photoacoustic spectroscopy for process analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384(5), 1071–1086. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3281-6>
- Siepmann, J., y Siepmann, F. (2012). Modeling of diffusion controlled drug delivery. *Journal of Controlled Release*, 161(2), 351–262.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., y Crouch, S. R. (2008). Introducción a la espectrometría infrarroja. En *Principios de Análisis Instrumental* (pp. 430–542).
- Szaka, S., Moha, D., y Szabo, B. O. R. (2004). Diode Laser Based Photoacoustic Water Vapor Detection System for Atmospheric Research, 58(7).
- Takahashi, Y., Kumano, T., y Nishikawa, S. (2004). Crystal structure of B-amylose. *Macromolecules*, 37(18), 6827–6832. <https://doi.org/10.1021/ma0490956>
- Talja, R. A., Helén, H., Roos, Y. H., y Jouppila, K. (2007). Effect of various polyols and polyol

contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, 67(3), 288–295. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.05.019>

Tam, A. C. (1986). Applications of photoacoustic sensing techniques. *Reviews of Modern Physics*, 58(2), 381–431. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.58.381>

Tan, I., Wee, C. C., Sopade, P. A., y Halley, P. J. (2004). Investigation of the starch gelatinisation phenomena in water-glycerol systems: Application of modulated temperature differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, 58(2), 191–204. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.038>

Tomás, S. A., Sammiguel, R. E., Cruz-Orea, A., Da Silve, M. G., Stel, M. S., Vargas, H., y Miranda, L. C. M. (1998). Photoacoustic detection of water vapour permeability in-ceramic. En *Measurement Science and Technology* (Vol. 9, pp. 803–808).

Vázquez Contreras, J. G. (2018). *EFEECTO DEL CONTENIDO DE AMILOSA EN EL COMPORTAMIENTO FISICOQUÍMICO DE BIOPELÍCULAS DE ALMIDÓN*. Universidad del Valle de México.

Villada, J. A., Herrera, W., Espinosa-Arbeláez, D. G., Mosquera, J. C., y Rodríguez-García, M. E. (2014). Modulated differential photoacoustic cell to study the gelatinization in a starch-water suspension. *AIP Advances*, 4(6), 067136. <https://doi.org/10.1063/1.4885140>

Zamudio Flores, P. B. (2012). Elaboración de películas degradables de almidón de plátano evaluación de sus propiedades mecánicas y de barrera, (1582), 114. Recuperado a partir de <http://tesis.ipn.mx/handle/123456789/3464>

## Anexos

---

### Datasheets sensores

En los siguientes enlaces se encuentran las hojas de datos para los sensores utilizados en el proyecto

MPX4250A: <https://www.nxp.com/docs/en/data-sheet/MPX4250A.pdf>

DHT22: <https://www.sparkfun.com/datasheets/Sensors/Temperature/DHT22.pdf>

Micrófono electreto: <https://www.cui.com/product/resource/cmc-4013-smt-tr.pdf>