

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
INSTITUTO DE CIENCIAS AGRÍCOLAS**

ÁREA ACADÉMICA DE BIOTECNOLOGÍA AGROPECUARIA



TÍTULO:

**EFFECTO DE LA CONGELACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES
FISICOQUÍMICAS DE ESPONJAS ELABORADAS A BASE DE ALMIDÓN
MODIFICADO**

TESIS:

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA BIOTECNÓLOGA AGROPECUARIA**

PRESENTA:

ALEXHANDRA JUDITH VALENZUELA RUBIO

DIRECTOR DE TESIS:

DR. ULIN ANTOBELLI BASILIO CORTES

ASESORES:

**DR. DANIEL GONZÁLEZ MENDOZA
DRA. LOURDES GONZÁLEZ SALITRE**

EJIDO NUEVO LEON, MEXICALI B.C

MARZO 2025

AGRADECIMIENTOS

A lo largo de esta travesía académica, he contado con el invaluable apoyo de diversas personas e instituciones que me han sido fundamentales en mi formación profesional y la realización de esta tesis.

En primer lugar, expreso mi más sinceros agradecimientos al Instituto de ciencias agrícolas por brindarme un espacio para el aprendizaje y el crecimiento, así como por ofrecerme las herramientas necesarias para el desarrollo de mi investigaciones igual manera, quiero expresar mi gratitud al Dr. Ulin Basilio Cortes, al cuerpo académico de Biotecnología, al Ing. Alejandro López Lugo (Candy) y al Ing. Pedro Espinoza, quienes con su experiencia, dedicación y profesionalismo contribuyeron significativamente al desarrollo de mi proyecto. Sus valiosas orientaciones y su incansable labor por fomentar la excelencia académica han sido una fuente constante de inspiración para mí.

Asimismo, agradezco a mis padres Francisco y Lorely, mis hermanos Sahid y Iker y a mi abuelo Manuel, cuyo ejemplo, esfuerzo y sabiduría han sido una guía constante de mi vida. Gracias por transmitirme valores tan importantes como la perseverancia y la dedicación, y sobre todo por ese apoyo incondicional en todo momento

Por último, pero no menos importante quiero agradecer profundamente a mi novio Fernando Verduzco M, quien ha sido de mis mayores apoyos y fortalezas en este camino. Gracias por creer en mi incluso en los momentos

más difíciles, por brindarme palabras de ánimo y acompañarme con amor y paciencia en cada paso de este proceso. Tu presencia ha sido un pilar esencial para llegar hasta aquí.

DEDICATORIA

La culminación de esta tesis simboliza el esfuerzo, aprendizaje y apoyo recibido a lo largo de esta etapa. Dedicó este logro a quienes han sido mi fortaleza e inspiración en cada paso de este camino.

A mis padres Francisco Valenzuela y Lorely Rubio: A ustedes, que han sido una parte fundamental para seguir adelante, les agradezco por todo el apoyo, sus sacrificios, la confianza y el cariño incondicional que me han brindado a lo largo de este camino.

A mis hermanos Iker y Sahid: Con la esperanza de que este logro sea una fuente de inspiración para ustedes. Que cada paso que he dado les recuerde que, con esfuerzo, dedicación y perseverancia los sueños pueden hacerse realidad. Siempre estaré aquí para apoyarlos.

A mi abuelo Manuel Valenzuela: Gracias por enseñarme el valor del esfuerzo y la dedicación, tus consejos, ánimos y amor han sido un pilar super importante. Este triunfo lleva plasmado todo lo que me has transmitido, y siempre llevare en mi corazón las lecciones que me has dado.

A mi novio Fernando Verduzco M: A mi querido novio y mi apoyo emocional, gracias por creen en mi cuando las dudas me abrumaban, por celebrar conmigo los pequeños avances y por acompañarme esas madrugadas de desvelo.

A mi tía Clarisa Rubio. A ti mi querida Tonancy, que, aunque ya no estes conmigo físicamente, siempre llevare tu amor, sabiduría y enseñanzas en mi corazón. Este logro también es para ti, por que tu espíritu sigue siendo una fuente constante de inspiración en mi vida. Siempre te recordare con cariño y gratitud.

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN.....	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUCCIÓN.....	3
2. ANTECEDENTES.....	5
2.1 Polímeros.....	5
2.2 Biopolímero	5
2.3 Almidón	6
2.3.1 Variedades de almidones.....	8
2.3.2 Amilosa.....	9
2.3.3 Amilopectina	9
2.4 Almidón modificado	10
2.4.1 Tipos de modificación en almidón	11
2.5 Cambios en el almidón por tratamientos hidrotérmicos	14
2.5.1 Gelatinización	14
2.5.2 Gelación	16
2.5.3 Retrogradación	16
2.5.4 Temperatura de transición vítrea	16
2.5.5 Retrogradación por temperatura	17
2.6 Esponjas	18
3. JUSTIFICACIÓN.....	19
4. HIPÓTESIS	20
5. OBJETIVOS	21
5.1 Objetivo general	21
5.2 Objetivos particulares.....	21
6. MATERIALES Y MÉTODOS.....	22
6.1 Materia prima	22
6.2 Hidrólisis ácida	22
6.3 Elaboración de esponjas	22
6.4 Optimización de esponjas	23
6.5 Caracterización de almidón hidrolizado y esponjas	25

6.5.1	Análisis bromatológicos	25
6.5.2	Potencial ζ	27
6.5.3	Distribución de tamaño de partículas (DLS)	27
6.5.4	Espectroscopia transformada de fourier (FT-IR)	27
6.5.5	Difracción de rayos X (DR-X)	28
6.5.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	28
6.5.7	Microscopía óptica (OM)	28
6.5.8	Cinéticas de desorción de agua en esponjas	29
6.5.9	Hinchamiento y densidad de reticulación	29
6.5.10	Biodegradación	30
6.6	Análisis estadístico	31
7.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
7.1	Caracterización de almidón modificado	31
7.1.1.	Análisis bromatológicos	31
7.1.2	FTIR	33
7.1.3	DLS	36
7.1.4	Potencial Z	37
7.1.5	DR-X	39
7.1.6	Microscopía óptica (OM)	40
7.1.7	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	41
7.2	Obtención, morfología y funcionalidad de esponjas	43
7.2.1	Optimización	44
7.2.2	Microscopía óptica (OM)	49
7.2.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	49
7.2.4	Cinéticas de pérdida de agua	52
7.2.5	Biodegradabilidad	53
8.	CONCLUSIÓN	55
9.	BIBLIOGRAFÍA	56

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tamaño del gránulo de almidón de diferentes cereales y granos. Ishara, 2024.....	8
Tabla 2. Tipos de modificaciones en almidones	11
Tabla 3. Contenido de amilopectina/amilosa y temperatura de gelatinización de diferentes almidones. Singh <i>et al.</i> , 2024.....	15
Tabla 4. Diseño central compuesto rotatorio de dos factores: Concentración de ácido clorhídrico y temperatura de secado para la formación de polímeros tipo esponjas.	24
Tabla 5. Análisis proximales de diferentes muestras de almidón hidrolizado.	33
Tabla 6. Análisis de varianza (ANOVA) presentando las variables dependientes para la producción de esponjas.....	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura conformada por el granulo de Almidón (Adewale et al., 2022).....	7
Figura 2. Estructura de la Amilosa (Sight et al., 2024).....	9
Figura 3. Estructura de la Amilopectina (Singht et al., 2024).	10
Figura 4. FT-IR de muestras de almidón al 0, 5 y 10% de hidrólisis acida. .	36
Figura 5. Potencial Z de almidón hidrolizado al 0,5 y 10%.	38
Figura 6. Difracción de rayos X de almidón hidrolizado 0, 5 y 10%.	40
Figura 7. Microscopía óptica de almidón hidrolizado. 0%; b) 5% y c) 10% a 100X.	41
Figura 8. SEM. Micrografías de almidón hidrolizado a-b; 0%, c-d; 5%; e-f; 10%.....	42
Figura 9. Esponjas obtenidas con almidón hidrolizado; a) 0%, b) 5%; y c) 10%.....	43
Figura 10. a) Relación de hinchamiento (%), b) densidad de reticulación (mol/cm ³), y c) zona óptima.	48
Figura 11. Fotografías de microscopio óptico de esponjas; a) 0%; b) 5%; c) 10%.....	49
Figura 12. Micrografías de esponjas; a) 0%; b) 5%; c) 10%.	51
Figura 13. Cinética de desorción de agua de esponjas.	53
Figura 14. Biodegradabilidad de esponja elaborada con almidón nativo.	54

RESUMEN

El uso excesivo de plásticos derivados del petróleo ha generado una creciente preocupación ambiental, debido a la acumulación de micro plásticos en los diversos ecosistemas afectando a los seres vivos. En respuesta, el almidón de maíz ha ganado relevancia como una alternativa prometedora para el desarrollo de biopolímeros, gracias a su abundancia, bajo costo y propiedades biodegradables. Sin embargo, el almidón en su estado nativo presenta limitaciones sobre sus propiedades fisicoquímicas para diversas aplicaciones industriales, siendo necesario la modificación de los componentes poliméricos del gránulo de almidón. Por lo tanto, en este estudio se desarrollaron esponjas biodegradables bajo condiciones óptimas de secado a partir de almidón de maíz modificado mediante hidrólisis ácida (concentración de ácido clorhídrico y temperatura de secado) utilizando la metodología de superficie de respuesta (central compuesto rotatorio) siendo las variables de respuesta hinchamiento (%) y densidad de reticulación (mol/cm^3), analizando el efecto de la retrogradación a temperatura de congelación sobre sus propiedades fisicoquímicas y biodegradabilidad. Las esponjas fueron caracterizadas por análisis bromatológicos, FT-IR, DR-X, SEM, Potencial Z, distribución de tamaño de partícula y cinéticas de desorción de agua, así como la biodegradación *in vitro* de las esponjas. Las condiciones óptimas para obtener esponjas fueron a una concentración de 10% de hidrólisis ácida con una temperatura de secado de $-20\text{ }^\circ\text{C}$, la absorción de agua de las esponjas óptimas retuvieron agua a $\geq 40\text{ mL}$. Los ensayos de biodegradabilidad demostraron la desintegración total de la esponja en comparación del control (esponja sin almidón hidrolizado). Estos resultados sugieren una posible aplicación en sectores industriales como empaques biodegradables y productos absorbentes, contribuyendo al desarrollo de alternativas sostenibles frente a los polímeros sintéticos convencionales, ofreciendo soluciones potenciales para reducir el impacto ambiental.

ABSTRACT

The excessive use of petroleum-derived plastics has generated a growing environmental concern, due to the accumulation of microplastics in various ecosystems affecting living beings. In response, corn starch has gained relevance as a promising alternative for the development of biopolymers, thanks to its abundance, low cost and biodegradable properties. However, starch in its native state presents limitations on its physicochemical properties for various industrial applications, making it necessary to modify the polymeric components of the starch granule. Therefore, in this study, biodegradable sponges were developed under optimal drying conditions from corn starch modified by acid hydrolysis (hydrochloric acid concentration and drying temperature) using the response surface methodology (rotary compound center) being the response variables swelling (%) and crosslinking density (mol/cm^3), analyzing the effect of retrogradation at freezing temperature on its physicochemical properties and biodegradability. The sponges were characterized by bromatological analysis, FT-IR, DR-X, SEM, Z potential, particle size distribution and water desorption kinetics, as well as the *in vitro* biodegradation of the sponges. The optimal conditions to obtain sponges were a 10% acid hydrolysis concentration with a drying temperature of $-20\text{ }^\circ\text{C}$, the water absorption of the optimal sponges retained water at $\geq 40\text{ mL}$. Biodegradability tests demonstrated the total disintegration of the sponge compared to the control (sponge without hydrolyzed starch). These results suggest a possible application in industrial sectors such as biodegradable packaging and absorbent products, contributing to the development of sustainable alternatives to conventional synthetic polymers, offering potential solutions to reduce environmental impact.

1. INTRODUCCIÓN

Debido a los impactos ambientales negativos de los productos no biodegradables, especialmente los derivados del petróleo, ha impulsado la necesidad de buscar soluciones innovadoras que puedan cumplir con las demandas actuales sin comprometer al medio ambiente. Además, la preocupante situación ocasionada por la escasez y el aumento en el precio del petróleo, así como la contaminación provocada por los residuos microplásticos generados durante y después de la producción de polímeros sintéticos, los cuales, persisten en el medio ambiente durante largos períodos de tiempo para su degradación, por lo que, se ha tenido la necesidad de encontrar nuevos materiales que no sean una amenaza para el entorno mundial del suelo, mar y aire. Una de las soluciones propuestas es el desarrollo de biopolímeros, que cumplan con las demandas emergentes de la sociedad y de las industrias, ofreciendo una alternativa sostenible. Por lo que, el implementar recursos renovables y biodegradables como lo son las plantas, animales y microorganismos, suelen ser una excelente opción para esta problemática, ya que pueden emplearse en todo tipo de industrias y que al mismo tiempo no representan un impacto negativo en el medio ambiente, al biodegradarse los biopolímeros son asimilados por la naturaleza y no perjudican las características de los suelos, sin alterar los ecosistemas ni el medio ambiente (López, 2022). El almidón o fécula de maíz, reserva primordial de todas las plantas y principal fuente de energía en la alimentación de diversos organismos, compuesto principalmente de amilosa y amilopectina, que posee propiedades beneficiosas para la innovación y desarrollo de estructuras adecuadas de biopolímeros, tal como su resistencia mecánica, flexibilidad, permeabilidad, hinchamiento, solubilidad entre otras propiedades fisicoquímicas, y mecánicas esenciales (Orozco *et al.*, 2019). Por lo que, el almidón es el polímero natural más utilizado en la producción de películas biodegradables (es abundante, barato, de gran disponibilidad y biodegradable en muchos entornos), de tal manera que representa una muy buena alternativa

a los polímeros sintéticos convencionales, debido a que presenta un alto potencial de uso en la síntesis de materiales biodegradables (Velásquez *et al.*, 2020). El uso del almidón en diferentes aplicaciones

industriales depende de propiedades como: gelatinización, contenido de amilosa y amilopectina, retrogradación, tamaño y superficie de gránulo, humedad, absorción, entre otras propiedades. Las cuales dependen del tipo almidón, es decir del origen botánico del mismo (Zhang *et al.*, 2021). Por otro lado, pueden ser implementados para la fabricación de polímeros absorbentes que permiten la retención de agua en su superficie. Además, por sus características hidrófilas al vapor de agua y gran variedad de líquidos, ofrecen una buena resistencia mecánica de barrera y transmisión de luz, lo que los hace especialmente adecuada para uso como envoltura externa para productos agrícolas que son empacados a altas condiciones de humedad (Arrieta *et al.*, 2018). Los polímeros absorbentes son redes tridimensionales que pueden absorber y mantener un volumen considerable de líquido. Debido a sus excelentes propiedades, los polímeros absorbentes tienen un amplio campo de aplicación, se usan como floculantes para el tratamiento de aguas residuales, sistemas de administración de fármacos y productos higiénicos como pañales, servilletas desechables entre otros productos innovadores (Zhang *et al.*, 2021).

2. ANTECEDENTES

2.1 Polímeros

Un polímero es una macromolécula conformada por un gran número de monómeros repetidos a lo largo de su estructura, las cuales, se encuentran unidas unas con otras mediante enlaces covalentes, interacciones por puente de hidrógeno, interacciones dipolares y fuerzas de Van der Waals (Cortizo *et al.*, 2023). Este tipo de eslabones se encuentran formados por átomos de carbono, los cuales tienen grupos radicales o laterales de uno o más átomos (Avelar. 2024).

2.2 Biopolímero

Los biopolímeros son biomoléculas poliméricas, mayormente producidas por organismos vivos, tales como plantas, algas, hongos y microorganismos. Sin embargo, es de suma importancia mencionar la posibilidad de obtener biopolímeros de manera sintética, mediante el apoyo de fuentes biológicas de monómeros o polímeros, como lo son los aceites vegetales, azúcares, resinas, grasas, aminoácidos, etc. (Cornejo *et al.*, 2020). Por lo tanto, pueden clasificarse de distintas maneras dependiendo de su biodegradabilidad (biodegradable o no biodegradable), base (biológica o química), estructura polimérica (poliésteres, polícarbohidratos, polisacáridos, poliamidas o polímeros de vinilo) o según su unidad repetitiva (polisacáridos, ácidos nucleicos o proteínas) (Zhang *et al.*, 2021). Los biopolímeros biodegradables se derivan de recursos renovables y tienen la capacidad de descomponerse naturalmente cuando son expuestos a diversas condiciones ambientales, tales como humedad, calor y actividad microbiana (Anguiano *et al.*, 2022). Actualmente son una alternativa sostenible y respetuosa con el medio ambiente, a diferencia de los polímeros sintéticos, por lo que, han sido de creciente interés tanto para la industria de plásticos, como para la sociedad en general, debido a que son un punto importante en la búsqueda de alternativas sostenibles a los polímeros sintéticos en aplicaciones que van desde envases

de los alimentos, hasta diversos materiales biodegradables (García, 2024). Mediante la necesidad de buscar una alternativa sostenible y ecológica para reducir y minimizar la dependencia de los recursos plásticos, se ha llegado al estudio de biopolímeros mezclados con almidón, la cual, ha sido una alternativa sostenible a los plásticos, debido al potencial para contribuir en la sostenibilidad y los materiales poliméricos respetuosos con el medio ambiente (Sing *et al.*, 2024).

2.3 Almidón

El almidón es la mayor fuente de hidratos de carbono en la dieta del ser humano y el polisacárido de almacenamiento más abundante en las plantas. Se presenta naturalmente en forma de gránulos en los cloroplastos de hojas verdes y amiloplastos de semillas, legumbres y tubérculos (Figura 1). A nivel molecular, el almidón nativo está formado de una gran cantidad de unidades de glucosas unidas entre sí mediante enlaces glicosídicos. Contiene dos macromoléculas las cuales son la amilosa y la amilopectina, que se pueden aislar por fraccionamiento y ser estudiados de forma independiente (Obadi *et al.*, 2021). La amilosa es esencialmente un polímero lineal, y la amilopectina es una molécula ramificada más grande, es el componente principal del polisacárido (Villaruel *et al.*, 2018). Con respecto a los biopolímeros, el almidón es el polímero natural más utilizado en la producción de películas biodegradables (es abundante, barato y de gran disponibilidad). A menudo, las mezclas de almidón y de polietileno se utilizan para producir bolsas biodegradables. El bioplástico, fabricado a partir de almidón comparte las características con los elaborados a través de derivados de petróleo (Velázquez *et al.*, 2020).

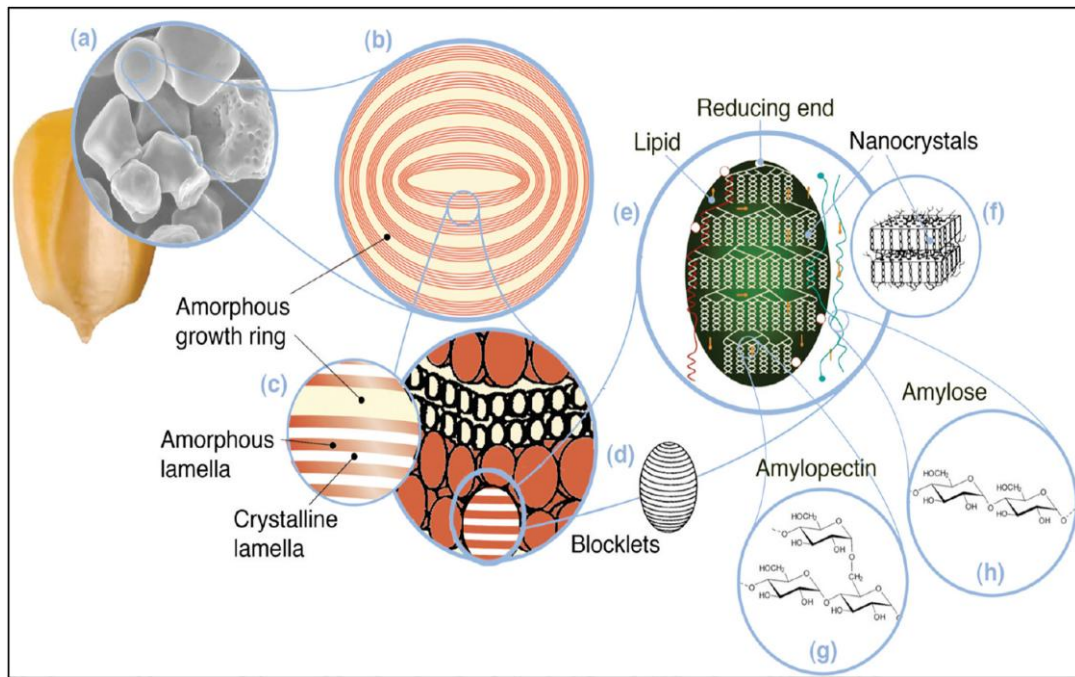


Figura 1. Estructura conformada por el granulo de Almidón (Adewale *et al.*, 2022).

2.3.1 Variedades de almidones

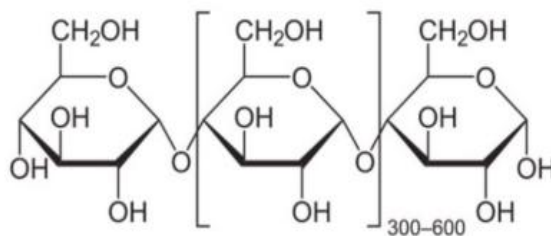
Los almidones de diferentes fuentes botánicas difieren significativamente en composición, morfología, propiedades térmicas y reológicas (Tabla 1) (Ishara, 2024; Sing *et al.*, 2003).

Tabla 1. Tamaño del gránulo de almidón de diferentes cereales y granos. Ishara, 2024.

Fuente botánica	Tamaño del gránulo μm	Forma
Trigo	20-25	Lenticular o redondo
Maíz	15	Redondo o poliédrico
Cebada	20-25	Redondo o elíptico
Arroz	3-8	Poligonal
Avena	3-10	Poliédrico
Cañihua	0.5-1.5	Poligonal
Amaranto	1-2	Poligonal
Quinoa	0.4-2	Poligonal

2.3.2 Amilosa

La amilosa es una estructura lineal (figura 2), las unidades de glucosa están unidas por enlaces α -(1-4) con algunos α -(1-6), la cual cuenta con pocas ramificaciones, formando las regiones amorfas de los gránulos de almidón (Valdivieso *et al.*, 2021). La amilosa representa entre 5 y 35% de la mayor parte del almidón teniendo un impacto sustancial en sus propiedades (Martens *et al.*, 2018). Cabe mencionar que, aunque la amilosa incluye diferentes conexiones de ramificación, se comporta como polímeros rectos con unidades repetidas conectadas en cadenas estirables de glucosa (500-2000 unidades). El almidón con alto contenido en amilosa es más estable técnicamente y puede dar como resultado una combinación de lípidos y amilosa más estable, influyendo así en las características térmicas y la formación de geles, en comparación con otros azúcares, debido a que la amilosa se puede cristalizar libremente o mediante la adición de compuestos complejos, por lo que, se considera que la amilosa tiene un impacto sustancial en cuanto a sus propiedades en la formación de pasta y gel de almidón (Sing *et al.*, 2024).



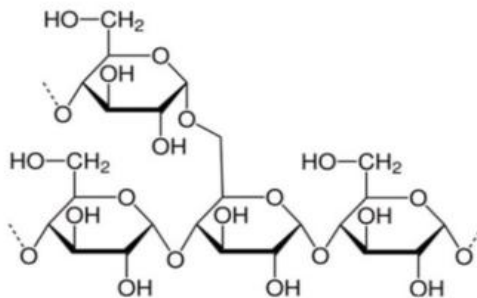
Amylose

Figura 2. Estructura de la Amilosa (Sight *et al.*, 2024)

2.3.3 Amilopectina

La amilopectina es un polímero que posee una estructura altamente ramificada, compuesta (figura 3) por moléculas ligadas a α -1,4 y alrededor del

6% de enlaces α -1,6, donde cada ramificación es localizada cada 15 a 25 unidades de glucosa. Las cadenas de amilopectina están dispuestas radicalmente dentro del gránulo con extremos terminales no reductoras orientadas hacia la superficie, con variación de zonas cristalinas y zonas amorfas (Navarro *et al.*, 2022). Es el mayor constituyente del almidón ya que conforma entre aproximadamente el 70-80% del almidón, al someterse el almidón a diferentes métodos de procesamiento y aplicaciones, las propiedades funcionales tales como; la gelatinización, hinchamiento en frío, retrogradación, absorción de agua, etc., pueden llegar a modificarse. Debido a que la aplicación de una alta temperatura tanto para la amilosa como para la amilopectina provoca modificaciones observables en la estructura del almidón en presencia de una cantidad particular de almidón (Sing *et al.*, 2024).



Amylopectin

Figura 3. Estructura de la Amilopectina (Singht *et al.*, 2024).

2.4 Almidón modificado

El almidón es una excelente materia prima para modificar la textura y consistencia en diferentes industrias, además, es muy económico. Su funcionalidad depende del peso molecular promedio de la amilosa y amilopectina, así como de la organización molecular de estos glucanos dentro del gránulo de almidón (Chen *et al.*, 2023).

2.4.1 Tipos de modificación en almidón

El almidón nativo sin modificación tiene un alto grado de hidrofobicidad debido a una alta proporción de grupos hidroxilo hidrófilos. Estos grupos hidroxilo en las moléculas de almidón pueden dar lugar a una gran cantidad de enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares, afectando las propiedades del almidón, incluida la baja solubilidad a temperatura ambiente y agua fría, la auto agregación en un medio orgánico y la formación de agregados a microescala durante el procesamiento. Estas características han alterado gravemente la aplicación del almidón en las distintas industrias. A medida que avanza la tecnología, se han realizado diversos intentos de cambiar este polímero extremadamente flexible para aumentar sus características favorables y minimizar sus deficiencias. Los gránulos de almidón, que ocupan tres grupos hidroxilo en cada residuo de d-glucopiranososa, se pueden modificar fácilmente para compensar las propiedades desfavorables del almidón nativo, como la solubilidad limitada, las capacidades mecánicas deficientes y la inestabilidad a pH y temperatura elevados (Xue *et al.*, 2022). Derivado a las limitaciones del uso del almidón en estado nativo se han propuesto diversas modificaciones sobre la estructura de amilopectina y amilosa mediante la implementación de procesos químicos, enzimáticos y físicos (Tabla 2).

Tabla 2. Tipos de modificaciones en almidones

Modificación	Tipos	Técnica	Bibliografía
Física	Tratamiento que involucran calor/humedad	Implica la ruptura de los enlaces intermoleculares del almidón en agua y en una temperatura cercana al punto de gelatinización	Adewale <i>et al.</i> , 2022

	Pregelatinización	Son almidones que se han cocinado y secado en condiciones que permiten poca o ninguna reasociación molecular.	Shimbo. 2024
Conversión	Hidrólisis ácida	Tratamiento mediante el uso de ácidos minerales (HCl o H ₂ SO ₄) a temperaturas inferiores a la temperatura de gelatinización.	Adewale <i>et al.</i> , 2022
	Hidrólisis enzimática	Tratamiento en una solución acuosa a una temperatura baja ala de gelación con la implementación de una o más enzimas	Adewale <i>et al.</i> , 2022
	Hidrólisis alcalina	Tratamiento con alguna solución de hidroxido	Adewale <i>et al.</i> , 2022
	Oxidación/ blanqueamiento	Sustitución de los grupos hidroxilo de las posiciones C-2, C-3 y C-6 en una unidad D-glucopiranosilo con grupos carbonilo y carboxilo utilizando agentes oxidantes que incluyen hipoclorito de	Adewale <i>et al.</i> , 2022

		sodio	
	Piroconversion (Dextrinization)	Acidificación del almidón en seco	Adeyale <i>et al.</i> , 2022
Derivatización	Esterificación	Proceso de reemplazar las fracciones hidroxilo en la cadena de almidón con grupos éster con ácidos orgánicos/inorgánicos y sus derivados	Adeyale <i>et al.</i> , 2022
	Esterificación y reticulación	Implica la formación de un enlace éter entre el almidón y los reactivos de esterificación.	Adeyale <i>et al.</i> , 2022
	Modificación dual	Esterificación por oxiclorigo de fósforo o trimetafosfato de sodio, en combinación con la esterificación por óxido de propileno.	Shimbo. 2024

2.5 Cambios en el almidón por tratamientos hidrotérmicos

2.5.1 Gelatinización

La pérdida de la semicristalinidad de los gránulos de almidón en presencia de altas cantidades de agua y temperatura, en la tabla 3 se presentan algunas variedades de almidón según su contenido de amilopectina/amilosa y temperatura de gelatinización. En consecuencia, a esto las moléculas de agua comienzan a moverse con más energía y tienen la capacidad de penetrar los gránulos de almidón, que tienden comenzar a hincharse al absorber el agua, cabe mencionar que la temperatura de gelatinización de cada almidón varía según su composición de amilosa-amilopectina, actividad de agua (a_w), etc., (Duarte. 2022). Durante este proceso las funciones principales de las proteínas pueden retardar entre sistemas de alta, debido a que las moléculas de agua accesibles son accesibles limitadamente, la absorción por parte de las proteínas y su competencia con el almidón por la hidratación siendo significativas, lo que podría generar una inhibición al gelatinizar el almidón. Mientras que también pueden ocurrir sistemas de baja concentración, donde las moléculas son más accesibles al agua, la hidratación, por lo que, es más fácil gelatinizar el almidón y predomina la ruptura de los gránulos de almidón (Yang *et al.*, 2024).

Tabla 3. Contenido de amilopectina/amilosa y temperatura de gelatinización de diferentes almidones. Singh *et al.*, 2024.

Fuente botánica	% Amilopectina	% Amilosa	Temperatura de gelatinización (°C)
Plátano	75-85	17-25	70-79
Sorgo	75	25	68-78
ñame pata de elefante	85-90	10-15	65-70
Arroz	65-85	15-35	55-79
Papa	75-83	17-25	59-65
Tubérculo	70	30	57-69
Trigo	75-80	20-25	52-64
Yuca	76-81	19-24	60-80
Maíz	83-75	17-25	62-72
Tapioca	78-81	19-22	67-70
Guisantes	52-67	33-48	65-70
Lentejas	74-81	19-26	60-70
Habas	60-71	29-40	59-75
Papa dulce	70-80	20-30	57-69
Arrurruz	73-84	16-27	78-85

2.5.2 Gelación

Se puede describir como el hinchamiento de los gránulos del almidón, que posteriormente son incrustados en una red tridimensional de las cadenas de amilosa, formando así una pasta con mayor viscosidad (Nilsson *et al.*, 2023). Este mecanismo es muy rápido, debido a la estructura lineal formada, durante el proceso la amilosa se reasocia cuando es liberada, incrementando así su rigidez interior y entre los gránulos hinchados, permitiendo la formación de una red, gelificando la amilosa fuera del gránulo (Velázquez-García, *et al.*, 2016).

2.5.3 Retrogradación

Es una reorganización de los puentes de hidrógeno y reorientación de las cadenas moleculares (Calo. 2022). Esto se debe a la flexibilidad que presentan las cadenas de amilosa y su capacidad de adoptar diferentes formas en solución, lo que ocasiona la elevación en dispersiones de almidón, donde un enfriamiento lento permite que las cadenas puedan acomodarse de una forma relativamente alineada y agruparse por medio de puentes de hidrógeno, para precipitarse en una solución, desarrollando micelas insolubles, densas y altamente cristalinas (Herrera. 2024). Es por esta razón que se presentan cambios durante este proceso como; aumento de cristalinidad, ausencia de solubilidad en las partículas de almidón, exudación del agua, formación de geles y turbidez de los mismos, así como mayor viscosidad (Guzmán. 2023).

2.5.4 Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea sirve como un parámetro vital para evaluar la estabilidad de sus componentes poliméricos amilosa/amilopectina y está influenciada por factores como; contenido de agua, flexibilidad de la cadena, peso molecular, interacciones entre cadena con respecto al tiempo de almacenamiento, por lo tanto, es un cambio producido por la aplicación de calor sobre las características de un polímero, el cual, pasa de ser sólido frágil y quebradizo a flexible (Zangh *et al.*, 2024). Los biopolímeros como el almidón

suelen presentar cambios en la capacidad térmica cuando pasan del estado de goma al estado vítreo. Hay varios factores que se deben tener en cuenta al evaluar la temperatura de transición vítrea del almidón como; tamaño de la muestra, tipo de recipiente y tipo de instrumento pueden tener un impacto significativo en las transiciones (Homer *et al.*, 2014).

2.5.5 Retrogradación por temperatura

La retrogradación del almidón es crucial para la formación de estructuras complejas. Cada vez hay más pruebas que destacan el impacto significativo de las estructuras finas del almidón en la retrogradación del almidón. Debido a la complejidad de la estructura fina del almidón, estudiar la relación entre la estructura y las propiedades de la retrogradación del almidón es un desafío formidable (Zhang *et al.*, 2024). El proceso de retrogradación del almidón es un fenómeno muy complejo en el que el almidón gelatinizado experimenta una transición desde un estado amorfo a una estructura parcialmente ordenada, lo que implica numerosos cambios moleculares y físicos, como la cristalinidad, turbidez, viscosidad y resistencia del gel. Además, el proceso de retrogradación del almidón se caracteriza por la recombinación gradual de cadenas desordenadas de amilosa y amilopectina, lo que conduce a la formación de estructuras ordenadas. La retrogradación se puede clasificar en retrogradación de corto y largo plazo. La primera está relacionada principalmente con la rápida recristalización de la amilosa, mientras que la segunda surge de una cristalización lenta de la amilopectina durante un período prolongado (Cheng. 2021). La retrogradación está influenciada por varios factores, incluidas las condiciones de almacenamiento, contenido de agua, entre otros. Numerosos estudios han demostrado que las estructuras del almidón influyen significativamente en su retrogradación. Se han empleado diversas técnicas, como el análisis térmico, la difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear y métodos de obtención de imágenes

reológicas, espectroscópicas y microscópicas para investigar la retrogradación del almidón (Zhang *et al.*, 2024).

2.6 Esponjas

El almidón en estado natural es incapaz de formar estructuras complejas, por lo que, es necesario implementar modificaciones en el gránulo de almidón, adición de agua en conjunto con factores de temperatura y tiempo, con la finalidad de promover a la interacción de sus componentes moleculares y formar estructuras de interés tecnológico funcional. A diferencia de otros polisacáridos, el almidón se puede procesar termoplásticamente para la producción en masa de sustratos adsorbidos (almidón termoplástico). Después del procesamiento termoplástico, las cadenas moleculares helicoidales de almidón pueden proporcionar más sitios de adsorción en comparación con los gránulos de almidón originales (nativo). La capacidad de enriquecimiento termodinámico y la reestructuración por medio de la retrogradación de los componentes poliméricos del almidón pueden llegar a la formación de esponjas de almidón por plastificación (Gao *et al.*, 2023). Sin embargo, estudios previos han tenido dificultad en la estabilidad de la estructura polimérica, la matriz de almidón termoplástico no reticulado ha experimentado un reemplazo de glicerol-agua cuando se exponga al agua, originando un colapso de las cadenas moleculares de almidón y dificultará el mantenimiento del estado helicoidal, lo que afectará la capacidad de enriquecimiento de los grupos hidroxilo (Gao *et al.*, 2023).

3. JUSTIFICACIÓN

El incremento anual de residuos plásticos es un problema a nivel mundial, el cual, generará efectos secundarios a nivel suelo, ambiental y salud por el consumo directo e indirecto de micro y/o nanopartículas de poliestireno y polimetilmetacrilato contaminantes microplásticos. Por lo tanto, la creciente demanda por nuevas alternativas sostenibles innovadoras de origen natural son un tema de prioridad global. Una de las soluciones vanguardistas es el desarrollo de biopolímeros es el uso de almidón, un polisacárido económico, fácil de obtener, no tóxico, biodegradable como fuente de energía en los subsuelos. Siendo una alternativa biotecnológica sostenible para la generación de materiales biopoliméricos biodegradables amigables con el medio ambiente para generar productos hemostáticos, higiénicos, floculantes, filtrantes, sistemas de administración de compuestos con actividad biológica, geles porosos, difusión gradual de agua, entre otros. Por naturaleza, el almidón presenta limitaciones, por tal motivo, es necesario realizar modificaciones sobre su estructura polimérica. La hidrólisis ácida ha demostrado presentar cambios sobre las estructuras poliméricas del almidón, en consecuencia, la gelificación de los gránulos de almidón se obtienen geles no convencionales, con respecto a la temperatura de secado como la congelación permite una restructuración lenta sobre los componentes polímeros del almidón gelificado, presentando la producción de esponjas a base de almidón modificado. Por ello, es fundamental estudiar el efecto de la congelación sobre la producción, propiedades fisicoquímicas, morfología y biodegradabilidad de las esponjas elaboradas a base de almidón modificado, contribuyendo al diseño de polímeros biodegradables capaces de satisfacer las diversas demandas de la población y favoreciendo al medio ambiente.

4. HIPÓTESIS

La retrogradación a temperatura de congelación de la gelificación del almidón de maíz modificado, generará estructuras poliméricas tipo esponjas biodegradables con propiedades fisicoquímicas deseables para su posible aplicación en diversos sectores industriales.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Desarrollar un polímero tipo esponja bajo condiciones óptimas a partir de la retrogradación a temperatura de congelación, utilizando almidón hidrolizado de maíz gelificado.

5.2 Objetivos particulares

- Caracterizar almidón hidrolizado de almidón de maíz.
- Optimizar y caracterizar polímero tipo esponja.
- Evaluar la capacidad de absorción y desorción del polímero obtenido.
- Evaluar la biodegradabilidad del polímero obtenido

6. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 Materia prima

Se utilizó almidón de maíz, marca Maizena®, adquirido comercialmente de Mexicali, Baja California. El almidón se conservó y se trasladó al Laboratorio de biotecnología del Instituto de Ciencias Agrícolas para su posterior análisis. Se utilizaron reactivos de grado analítico de la marca Meyer (Química Suastes, S.A. de C.V. Reactivos Meyer).

6.2 Hidrólisis ácida

La hidrólisis ácida del almidón se realizó mediante la metodología descrita por Basilio-Cortés *et al.* (2019) con algunas modificaciones. Se hidrolizó almidón al 5, 10 y 20%. Primeramente, se colocaron 300 g de almidón de maíz en base seca en un matraz Erlenmeyer y se agregaron 750 ml según el porcentaje de la una solución de ácido clorhídrico, la mezcla se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente, la solución se neutralizó (20 % NaOH), luego se lavó con agua destilada por decantación. El almidón precipitado se secó en un horno de convección forzada (LabLine, Ambi-Low Chamber, Livonia, Michigan, EE. UU.), a 40 °C durante 24 h, una vez seco se trituró con un mortero y fue tamizado usando un tamaño de poro de 250 µm. Las muestras secas se almacenaron para su posterior análisis y uso.

6.3 Elaboración de esponjas

Se elaboraron esponjas con diferentes concentraciones de almidón hidrolizado (%) y temperaturas de secado (°C) según el diseño estadístico (Tabla 4). Se colocaron 90 mL de agua destilada y 10 g de cada almidón (base secab). La mezcla se colocó en calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 95 °C y se mantuvo por 10 minutos en constante agitación. La solución obtenida se puso en moldes rectangulares de 2x2 cm y se llevó a refrigeración por 24 horas. Los tratamientos sometidos a congelación, refrigeración y temperatura

ambiente se dejaron atemperar a temperatura ambiente (25 °C), se desmoldaron y se preservaron en bolsas ziploc con bajo vacío para sus posteriores análisis.

6.4 Optimización de esponjas

Para el proceso de microencapsulación se utilizó un modelo de diseño bajo el Diseño Central Compuesto Rotatorio (CCRD) compuesto por dos factores: Concentración almidón hidrolizado y temperatura de secado (tabla 4). Los datos se analizaron utilizando la metodología de superficie de respuesta (RSM) con el software Design-Expert 11 versión 7.1.5 y se ajustaron al modelo de regresión polinomial como se muestra en la ecuación 1:

$$Y_i = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 \quad \text{Ec. 1}$$

Donde Y es la variable de respuesta, X1 es la concentración de ácido clorhídrico (%) y X2 es la temperatura (°C) de secado del polímero tipo esponja. Las variables de respuesta para la optimización fueron a partir de los resultados obtenidos de los experimentos de hinchamiento y pruebas de densidad de reticulación de las esponjas. La importancia de los modelos fue probada mediante el ANOVA (prueba F). El proceso de obtención de condiciones óptimas para producir esponjas se realizó mediante el método de respuesta de superficie, donde la respuesta seleccionada fue porcentaje de absorción de agua.

Tabla 4. Diseño central compuesto rotatorio de dos factores: Concentración de ácido clorhídrico y temperatura de secado para la formación de polímeros tipo esponjas.

Tratamiento	HCl%	Temperatura °C
1	0	-70
2	20	-70
3	0	30
4	20	30
5	0	-20
6	24	-20
7	10	-80
8	10	50
9	10	-20
10	10	-20

11	10	-20
12	10	-20
13	10	-20

6.5 Caracterización de almidón hidrolizado y esponjas

6.5.1 Análisis bromatológicos

Humedad

La metodología para determinar la humedad de la muestra se realizó por la A.O.A.C 2023. Previamente se obtuvo el peso constante de crisoles de porcelana. En cada crisol se pesó 5 g de la muestra de almidón. Posteriormente se llevó a un horno con flujo de aire (LabLine, Ambi-Low Chamber, Livonia, Michigan, EE. UU.) a 130 °C durante 60 min. Enseguida, con ayuda de unas pinzas se retiraron de la estufa y se colocaron en un desecador hasta llegar a peso constante al descender a temperatura ambiente 25 °C durante 60 min, finalmente se pesaron y se calculó el contenido de humedad como el peso perdido de la muestra durante el secado mediante la Ec. 2.

$$\%Humedad = \frac{(P_i - P_f)}{P_i} \times 100 \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

P_1 =Peso inicial (Crisol + muestra)

P_f = Peso final (Crisol + muestra / secado)

Ceniza

La metodología para determinar el contenido de ceniza de la muestra se realizó por la A.O.A.C 2023. Se pesó 5 g de muestra y se colocaron en crisoles de porcelana previamente a peso constante. Posteriormente, se colocaron en una mufla eléctrica (Thermolyne™ Benchtop, Muffle Furnaces, Irlanda.) hasta alcanzar una temperatura de 550 °C por 60 min. Una vez transcurrido el tiempo de incineración se apagó la mufla, con la finalidad de descender la temperatura hasta 90°C, con ayuda de unas pinzas y guantes de asbesto se retiraron los crisoles de la mufla para colocarlos en un desecador hasta llegar a peso constante a temperatura ambiente (25°C), finalmente se pesaron y se calculó el contenido de ceniza como el peso perdido de la muestra durante la incineración mediante la Ec. 3.

$$\% \text{ Ceniza} = \frac{(P_i - P_f)}{P_i} \times 100 \quad \text{Ec. 3}$$

P_i = (peso del crisol constante + peso de muestra)

P_f = (peso del crisol constante + peso de muestra incinerada)

Proteína

Se utilizó el método Kjeldahl de la A.O.A.C (2023). Se pesó 1 g de muestra en base seca en papel para análisis Kjeldahl Cytiva y se colocó en tubos de digestión con dos tabletas catalizadoras (K311-1000 FisherTab* ST-35 Kjeldahl) y se añadió 25 mL de H₂SO₄ al 98% de pureza de la marca BAKER ANALYZED® ACS, J.T.Baker®, los tubos se colocaron en la plancha de calentamiento del equipo automatizado (Craft Instrumentos Científicos S.A., Mod. MKD-100, México, CDMX.) programando las seis fases de digestión. Posteriormente, la fase de destilación se llevó a cabo utilizando soluciones de NaOH 40% y H₃BO₃ al 2.9% sobre el equipo automatizado. Finalmente, las muestras destiladas fueron tituladas con NaOH al 1 N usando como indicador fenolftaleína. Los resultados obtenidos fueron calculados utilizando las Ec. 4 y 5.

$$\%N = \frac{[(ml \text{ gastados de HCL} \times N \text{ de HCL} \times (0.014) \times 100]}{pm} \quad \text{Ec. 4}$$

$$\%Proteína = \%N (F) \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

Pm= peso de la muestra

N= Normalidad de HCl

F= Factor de conversión

6.5.2 Potencial ζ

La estabilidad electrostática de la distribución de partícula en la muestra de almidón hidrolizado y nativo se determinó mediante potencial Zeta, utilizando un difractómetro láser Litesizer 500 Anton Paar®, Austria.

6.5.3 Distribución de tamaño de partículas (DLS)

La distribución del tamaño de partículas de la muestra de almidón hidrolizado y nativo se determinó mediante difracción láser con dispersión de luz estática (DLS) mediante el uso de un difractómetro láser Litesizer 500 Anton Paar®, Austria.

6.5.4 Espectroscopia transformada de fourier (FT-IR)

Las muestras de almidón hidrolizado y nativo se colocaron de forma independiente sobre la superficie del cristal de ATR. Los espectros FTIR se obtuvieron entre 3500 y 500 cm^{-1} utilizando un FTIR portátil Agilent 4300 (Santa Clara, CA, EE. UU.), con 40 escaneos y resoluciones de 4 cm^{-1} frente a un fondo del cristal de diamante ATR limpio y vacío. Después de cada medición de la solución, el cristal de ATR se limpió con etanol y un papel de celulosa suave, comprobando la recuperación de la línea base antes de la introducción de otra muestra.

6.5.5 Difracción de rayos X (DR-X)

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras de almidón hidrolizado y nativo, se obtuvieron utilizando un difractómetro XRD (Equinox 2000, Inel, NH, USA), con una diferencia de potencial de 35 kV y una densidad de corriente de 15 mA., con radiación de cobre monocromática, $\text{CuK}\alpha$ con $\lambda=1.5406$. Los datos se recogieron en el ángulo 2θ de 4 a 80° a 0.1 s^{-1} y 5 s por paso angular. En los difractogramas se determinaron las áreas correspondientes a las regiones cristalina y amorfa mediante el software Origin (Versión 2018). La cristalinidad se determinó según el método descrito por Hermans y Weidinger (1948).

6.5.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología del almidón hidrolizado, nativo y esponjas, se observaron en un microscopio electrónico de barrido (JEOL-6010-LA, MA, EU). Las muestras secas de almidón se colocaron sobre un portamuestras cubierto con cinta electro-conductiva de carbono de doble cara, con respecto a las esponjas fueron cortadas con un bisturí de forma transversal, realizando cortes delgados en las muestras hasta obtener láminas delgadas de 6 mm de ancho por 9 mm de largo con un grosor de 3 mm, las mediciones se realizaron con un vernier Keatronic A150. Posteriormente todas las muestras fueron recubiertas con una capa de oro. Las condiciones bajo las cuales se observaron fueron 15 A y 20 kV.

6.5.7 Microscopía óptica (OM)

Las muestras de almidón hidrolizado, nativo y esponjas fueron observadas mediante el uso de un microscopio de luz óptico (Labomed lx 300, Quebec Canadá) a 100X. Las esponjas obtenidas fueron cortadas con un bisturí de forma transversal, realizando cortes delgados en las muestras hasta obtener láminas delgadas de 6 mm de ancho por 9mm de largo con un grosor de 3 mm, las mediciones se realizaron con un vernier Keatronic A150.

6.5.8 Cinéticas de desorción de agua en esponjas

La cinética de desorción de agua de las esponjas de almidón modificado, fue realizada mediante una cinética de pérdida en porcentaje de agua de la esponja conforme al tiempo a una temperatura constante. Primeramente, se utilizaron cápsulas de aluminio a peso constante para posteriormente colocar la esponja y medir el peso inicial. Después, se colocaron las cápsulas con la muestra dentro del horno con flujo de aire (LabLine, Ambi-Low Chamber, Livonia, Michigan, EE. UU.) a una temperatura de 55 °C. Los pesos fueron registrados a diferentes tiempos (8, 24, 32, 48, 56 y 96 h) hasta llegar la muestra a peso constante. Los análisis se hicieron por triplicado para todos los tratamientos. Se utilizó como control una esponja elaborada con almidón nativo sin hidrolizar. La pérdida de peso de las muestras, se determinó utilizando la ecuación 6.

$$Pp = \frac{[\sum(t=n)m1 - \sum(t=n)m2]}{[\sum / \sum(t=n)m1]} \times 100 \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

m1= peso inicial

m2= peso final

6.5.9. Hinchamiento y densidad de reticulación

Los experimentos de hinchamiento y pruebas de densidad de reticulación de las esponjas se realizaron bajo la metodología descrita por Gao *et al.* (2023). La densidad de reticulación (γ), definida como el número de moles de cadenas efectivas por unidad de volumen, se midió mediante un método de hinchamiento en equilibrio. La muestra con un peso de (m_0) y una dimensión de 20 mm x 20 mm x 20 mm se sumergió en 50 ml de agua desionizada durante 7 días para lograr el equilibrio de hinchamiento. El peso (m_1) de la muestra hinchada se midió después de eliminar el disolvente de la superficie con papel de filtro. Luego, la muestra hinchada se secó al vacío a 80 °C durante

la noche para obtener una muestra deshinchada (m_2). La relación de hinchamiento se calculó mediante la ecuación 6.

$$\text{Relacion de hinchamiento} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad \text{Ec. 7}$$

y la fracción de gel (G_f) se calculó mediante la ecuación 8. Los valores obtenidos fueron de 1, debido a que se trabajó con agua desionizada (1 mol/cm^3).

$$G_f = \frac{m_2}{m_0} \quad \text{Ec. 8}$$

Luego, la densidad de reticulación (γ) se calcula mediante la ecuación 9.

$$\gamma = (\varphi^{5/3}) (G_f) \quad \text{Ec. 9}$$

Donde φ es la fracción de volumen de equilibrio durante el hinchamiento de la muestra. φ se puede calcular mediante la ecuación 10:

$$\varphi = \frac{(m_0/\rho_2)}{m_1/\rho_1 + m_0(1/\rho_2 - 1/\rho_1)} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde ρ_1 y ρ_2 son la densidad de los solventes (1 mol/cm^3 para agua destilada).

6.5.10 Biodegradación

La prueba de biodegradación se realizó siguiendo el método de Karmakar *et al.*, (2024) con algunas modificaciones. Se preparó una mezcla de tierra de jardín marca NUTRIGEN® (CDMX, México), la cual, contenía 45% tierra negra, 0.5% argolita, 25% corteza de pino molido y 5% turba, cuenta con un pH de 6.5%, con un punto de ebullición de 15°C , cabe mencionar que cuenta con nutrientes como 0.3% de nitrógeno, 0.2% de fósforo, 0.04% de potasio, indicando una porción equilibrada de los nutrientes esenciales. Se midió el peso de cada muestra de esponja ($2 \times 2 \times 2 \text{ cm}$) y se enterró a una profundidad

de 6 cm en la mezcla de suelo. Los contenedores se colocaron a temperatura controlada (15 ± 5 °C) y a una humedad relativa de (37 ± 5 %). El peso de las muestras se midió en un intervalo regular de 24 h hasta completar la degradación total y el porcentaje de degradación se calculó utilizando la ecuación 11.

$$\%Degradacion = \frac{w_i - w_f}{w_i} \times 100 \quad \text{Ec.11.}$$

Donde:

w_i = Peso inicial antes de la degradación,

w_f = Peso final después de la degradación.

6.6 Análisis estadístico

Todos los experimentos se realizaron por triplicado. Los resultados obtenidos se analizaron mediante un análisis de varianza unidireccional (ANOVA) utilizando el software Origin 8.0 (Origin Inc., MA, EE. UU.). Las diferencias de medias se separaron mediante la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$).

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Caracterización de almidón modificado

7.1.1. Análisis bromatológicos

En la tabla 5 se muestran los resultados obtenidos de humedad. La humedad presentó una disminución conforme incrementa el porcentaje de modificación del almidón en comparación con el almidón nativo. El almidón nativo presenta el mayor contenido de humedad (10,26%) y el menor se presentó en la muestra de almidón del 10% con un valor de 8.26 %, sugiriendo una estructura menos compacta y con mayor capacidad de retención de agua debido al proceso de hidrólisis ácida, aunado con la desestructuración de componentes amorfos y al aumento de regiones ordenadas. Estos resultados son consistentes con estudios previos reportados, donde la hidrólisis ácida

disminuye la cristalinidad y favorece la formación de estructuras amorfas, afectando la retención de humedad y la funcionalidad del almidón. Dios-Avila *et al.* (2022) hidrolizaron almidón de maíz y de aguacate obteniendo valores de 9.88 y 9.23 en estado nativo respectivamente, sin embargo, al someterse al proceso de hidrólisis con temperatura a 80°C las humedades de ambos almidones disminuyeron a valores de 7.13 y 7.35% respectivamente. Cabe mencionar sobre el contenido de humedad en almidones nativos o modificados, debe ser <12 % para evitar el apelmazamiento y proliferación de microorganismos en el material durante su almacenamiento (Dios-Avila *et al.*, 2022), por lo que, es importante señalar que los resultados obtenidos en este estudio cumplen con los parámetros establecidos para el contenido de humedad. El análisis del contenido de cenizas en las muestras de almidón muestra un incremento significativo con el aumento del nivel de modificación. Las muestras nativas presentan un contenido de cenizas 0.09%, lo que refleja su alta pureza en estado natural. En contraste, las muestras modificadas al 5% muestran un promedio de 1.64%, mientras la muestra del 10% alcanzó un promedio de 2.68%, indicando un aumento considerable en la concentración de residuos minerales o impurezas. Dios-Avila *et al.*, 2022 reportó este mismo comportamiento, obtuvo incrementos de cenizas con respecto a los almidones nativos de maíz y aguacate hidrolizados a 80°C con valores de 0.10 a 2.53 % y 0.0 a 3.27% respectivamente, este comportamiento en el aumento de cenizas está relacionado con el proceso de hidrólisis ácida, que facilita la lixiviación y acumulación de componentes minerales o productos secundarios. Los resultados destacan cómo la modificación química altera significativamente la composición mineral del almidón, lo que podría impactar sobre sus propiedades fisicoquímicas y aplicaciones potenciales en la industria. El contenido de proteína en las muestras de almidón se obtuvieron valores del 0.15 al 0.58%, presentando una tendencia al aumentar el contenido de proteína al aumentar la concentración de hidrólisis ácida. Esto puede ser atribuido a la lixiviación de la proteína contenida dentro de la estructura

polimérica de la amilopectina. Estos valores concuerdan con lo reportado por Túquerres *et al.* (2021) presentando valores de proteína del 0.48% en almidón de papa modificado.

Tabla 5. Análisis proximales de diferentes muestras de almidón hidrolizado.

HCl (%)	Humedad %	Proteína %	Ceniza %
0	10.26	0.15	0.09
5	8.76	0.51	1.64
10	8.26	0.58	2.68

7.1.2 FTIR

La espectroscopía FTIR analiza cómo un material absorbe luz infrarroja en distintas longitudes de onda, produciendo un "espectro" único que permite identificar la composición química de la muestra a analizar, por lo que dicho objetivo es evaluar el efecto de la modificación química en las propiedades estructurales del almidón. En la figura 4 se muestran los espectros de FTIR, los resultados obtenidos se presentan en función de los diferentes porcentajes de hidrólisis ácida del 0, 5 y 10% por tratamiento. Los tratamientos difirieron con respecto a la intensidad de cada pico. A una longitud de onda de 2978.26 cm^{-1} se observó la presencia de enlaces O-H, específicamente de los grupos metileno CH_2 . La longitud observada a 2887.68 cm^{-1} se encuentra asociada a las vibraciones de estiramiento O-H en los grupos funcionales -OH. En los rangos de frecuencia de 1468.60 a 251.21 cm^{-1} se manifiestan las vibraciones del estiramiento C-O en los grupos esterificados (C-O-C). Mientras que los enlaces α -glicosídicos con estiramientos O-H se presentaron en las frecuencias 1150.96 a 815.21 cm^{-1} . Algunos estudios han documentado características similares en los enlaces y picos de absorción. Por ejemplo, en

los almidones modificados por tratamientos químicos, se ha observado bandas en el rango de 2900 cm^{-1} asociadas con el estiramiento de enlaces C-H en grupos de metileno, lo cual, coincide con los enlaces O-H observados en el espectro. También, el estiramiento de grupos funcionales O-H en el rango de $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ es común en almidones, destacando la influencia de la modificación en la estructura molecular (Emlek *et al.*, 2022). Por otro lado, las bandas en el rango de $1460\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ están frecuentemente vinculadas con los enlaces α -glicosídicos, lo cual, también se ha documentado como un indicativo de modificaciones directas al almidón sobre su estructura compleja de amilosa / amilopectina (Wiercigroch *et al.*, 2017). Esto suele llevarse a cabo por diversos métodos de modificación química, física, enzimática o su combinación doble/triple) para cambiar su estructura y proporcionar algunas propiedades funcionales deseadas.

En comparación con los datos reportados por Jafari y Koocheki *et al.* (2024), quienes estudiaron el Impacto del tratamiento ultrasónico sobre las propiedades fisicoquímicas y reológicas del almidón de sorgo hidrolizado con ácido, se muestran resultados similares en las bandas características que reflejan las vibraciones de los grupos funcionales comunes, tal como se muestra en el rango $3700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ asociado con las vibraciones de estiramiento de los grupos -OH de amilosa y amilopectina, lo que coincide con el pico observado a 2978.26 cm^{-1} , donde se identificaron enlaces O-H. Asimismo, las bandas ubicadas en 2930 cm^{-1} en este estudio, atribuibles a las vibraciones de estiramiento C-H de las unidades de glucosa, se pueden relacionar con el pico 2887.68 cm^{-1} asociado con las vibraciones de estiramiento O-H en los grupos -OH en el trabajo comparado. En el rango $800\text{ a }1300\text{ cm}^{-1}$, se identificaron vibraciones de estiramiento de los enlaces C-O-C y C-C en el anillo de anhidra glucosa en este estudio, las cuales tienen correspondencia con las frecuencias entre $1150.96\text{ y }815.21\text{ cm}^{-1}$ documentadas en enlaces α -glicosídicos y estiramientos O-H en los grupos hidroxilos. Sin embargo, diferencias importantes se observaron en los rangos

inferiores de frecuencia. En el análisis realizado, destacan los picos alrededor de 760 cm^{-1} relacionados con las vibraciones del grupo COC en los enlaces glucosídicos α (1 \rightarrow 4), el otro estudio identifica vibraciones de estiramiento C-O en grupos esterificados (C-O-C) entre 1468.60 y 251.21 cm^{-1} , estas señales no se observaron en este estudio porque no realizó una esterificación. Cabe destacar que ambos resultados confirman la estabilidad relativa de los grupos funcionales principales en almidones nativos y modificados, aunque las diferencias en intensidad y posición de los picos reflejan alteraciones estructurales particulares, como modificaciones en la relación amilosa/amilopectina o daños en las estructuras cristalinas y amorfas. Estudios realizados en almidón de ñame pata de elefante. Evidencian modificaciones estructurales en el almidón tras la hidrólisis ácida. En ambos casos, se observan cambios en la intensidad de las bandas relacionadas con diferentes grupos funcionales. Las vibraciones de estiramiento O-H, representadas por bandas en $3395\text{--}3399\text{ cm}^{-1}$ y en 2887.68 cm^{-1} , indican un incremento en los grupos hidroxilo. Las bandas en $2924\text{--}2925\text{ cm}^{-1}$, asociadas con el estiramiento asimétrico de CH, son coherentes con la longitud de onda de 2978.26 cm^{-1} , donde se identificaron enlaces O-H en grupos metileno. Asimismo, las deformaciones angulares de CH (1402 y $1321\text{--}1323\text{ cm}^{-1}$) y los estiramientos C-O en grupos esterificados ($1468.60\text{--}251.21\text{ cm}^{-1}$) reflejan un comportamiento similar en ambos análisis. La banda a 1017 cm^{-1} en el almidón de papa, relacionada con estructuras amorfas, mostró un aumento de intensidad que coincide con los cambios estructurales evidenciados en los enlaces α -glicosídicos observados entre $1150.96\text{--}815.21\text{ cm}^{-1}$. Estos resultados confirman que la hidrólisis ácida reorganiza las cadenas poliméricas del almidón, aumentando los grupos funcionales y disminuyendo su estado amorfo (Iqbal *et al.*, 2024).

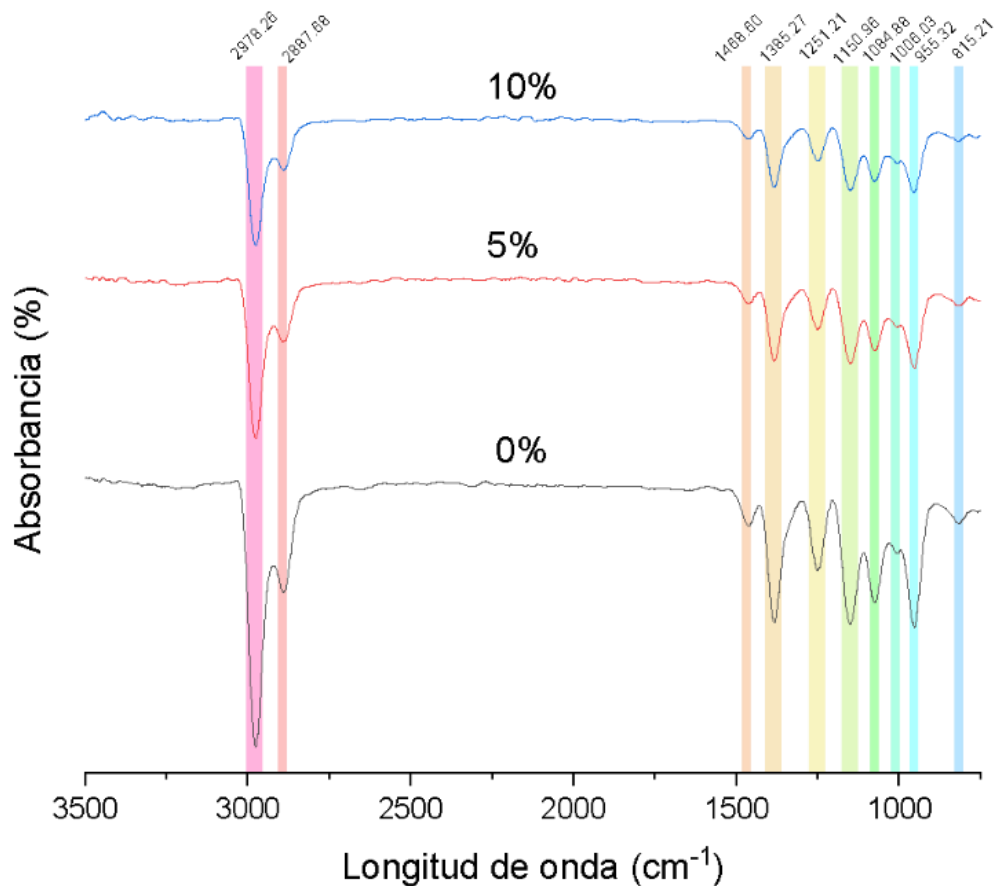


Figura 4. FT-IR de muestras de almidón al 0, 5 y 10% de hidrólisis ácida.

7.1.3 DLS

Es una técnica usada para medir el tamaño de partículas en suspensión o en solución mediante el análisis de la dispersión de luz que generan las partículas al ser iluminadas con un láser. En base a la figura 8 de SEM se obtuvieron los promedios de los tamaños de partículas de los gránulos de almidón de acuerdo a cada muestra de almidón hidrolizado al 10, 5 y 0%. Este comportamiento se observó diferentes tamaños de partícula sobre las muestras de almidón del 10, 5 y 0% presentando tamaños promedio de 15.19, 16.67 y 13.61 nm respectivamente. Estos tamaños de partícula difieren con respecto al grado de hidrólisis de la estructura de los almidones. Los resultados de SEM confirman estas variaciones observadas en DLS. Estudios realizados por Zhou et al. (2024) encontraron que en condiciones de hidrólisis ácida observaron tamaños de partícula entre un eje mayor de aproximadamente de 25 a 60 nm y una

altura de aproximadamente de 2.30 a 4.15 nm utilizando almidón de maíz. Zhou reportó tamaños de partícula con un eje mayor de 25 a 60 nm y una altura de 2.30 a 4.15 nm siendo similares a los reportados en este trabajo de investigación.

7.1.4 Potencial Z

El potencial Z es una medida de la carga eléctrica en la superficie de partículas en suspensión, lo cual determina su estabilidad en un medio líquido. En el caso del almidón es una medida de la carga superficial de los gránulos cuando están en suspensión. En la figura 5 se muestra el rango de potencial zeta obtenidos de la muestra de almidón de maíz con diversos porcentajes de modificación de hidrólisis ácida (0, 5 y 10%). Los valores obtenidos en el potencial z varían dependiendo del porcentaje de modificación aplicados a cada almidón. El almidón al 10% presentó un potencial z de -2.733 Mv, con un electroph de -0.2128 $\mu\text{m}^*\text{cm}/\text{Vs}$ y una conductividad de 0.3243 ms/cm. Por otro lado, el almidón al 5% indicó un potencial z de -8.3 Mv, con un electroph de -0.6482 $\mu\text{m}^*\text{cm}/\text{Vs}$ y una conductividad de 0.251 ms/cm. Finalmente, el almidón al 0% presentó un potencial z de -18.06 Mv, con un electroph de -1.411 $\mu\text{m}^*\text{cm}/\text{Vs}$ y una conductividad de 0.028 ms/cm. Dichos resultados son favorables debido a que potencial z y electroph negativo indican una buena estabilidad en medios acuosos y una suspensión estable, por otro lado, la conductividad no es negativa, sin embargo, es un valor muy cercano al 0 indicando una conductividad estable. El almidón al 10% presentó mayor estabilidad en medio acuoso y una suspensión estable, en comparación con el almidón al 0% representa una conductividad más estable. Estudios previos demuestran que un valor de potencial zeta negativo indica estabilidad coloidal, pues la repulsión entre partículas evita la aglomeración, la cual, puede presentar tamaños superiores de partícula. Por consiguiente, los almidones con potencial zeta negativos suelen tener buena estabilidad en medios acuosos. Los niveles bajos de potencial zeta para almidones modificados a menudo están

asociados a cambios en la estructura superficial o en la carga funcional de los gránulos, lo que reduce la repulsión entre partículas y promueve la formación de agregados o precipitados. En cuanto a la conductividad, valores bajos también son favorables para la estabilidad, lo cual, coincide con la tendencia de los resultados, especialmente en las muestras de almidón al 0 y 5%, mostrando conductividades cercanas a 0 (Herrero *et al.*, 2021). Un estudio realizado por Ramírez *et al.* (2023) en almidón de papa presentó valores de -33.01mV para el almidón nativo, y de -9.96 mV del hidrolizado con anhídrido octenil succínico. De manera similar ambos estudios muestran que, a concentraciones más bajas de hidrólisis, el valor de potencial zeta tiende a obtener valores negativos, indicando mayor estabilidad en suspensión. Sin embargo, el almidón al 10% presentó el valor menos negativo de potencial zeta, lo que refleja una dinámica diferente de estabilidad, posiblemente influenciada por la concentración de ácido en la hidrólisis.

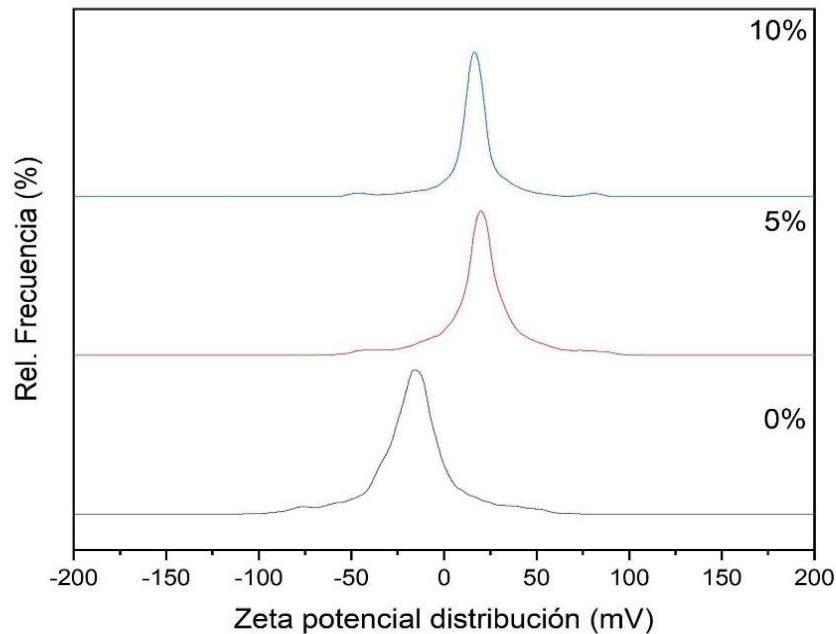


Figura 5. Potencial Z de almidón hidrolizado al 0,5 y 10%.

7.1.5 DR-X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica que se utiliza principalmente para estudiar la estructura cristalina de los materiales. En la figura 6 se muestran los patrones de difracción de almidón de maíz modificado con distintos porcentajes de hidrólisis ácida del 0, 5 y 10%. Se puede observar que a medida que aumenta el porcentaje de hidrólisis ácida disminuye la intensidad de los picos característicos, especialmente en el rango de 15 a 30°. Esto sugiere una posible reducción en el grado de cristalinidad del almidón con mayores niveles de modificación, indicando que el tratamiento modifica la estructura cristalina del almidón, posiblemente haciéndolo mayormente amorfo. La tendencia general es que, a mayor porcentaje de modificación, menor es la definición y altura de los picos, lo cual podría afectar propiedades como la estabilidad y funcionalidad del almidón en aplicaciones específicas (Velázquez-García *et al.*, 2019). Estudios realizados por Dios-Avila *et al.* (2022) mostraron disminución de la cristalinidad en almidones de aguacate por efecto de ácido con respecto a la temperatura. Los patrones DR-X de los almidones nativos e hidrolizados de aguacate, tanto regionales como de la variedad Hass, exhibieron una cristalinidad tipo B este tipo de cristalinidad está asociado a almidones que tienen estructuras cristalinas mayormente hidratadas y menos densas, caracterizada por picos en 15°, 17°, 19° y 22° en el ángulo 2θ . Al comparar estos resultados con los de este estudio, se observa una tendencia similar: el aumento del porcentaje de hidrólisis ácida disminuye la intensidad de los picos característicos, particularmente en el rango de 15° a 30°. Esto indica una reducción en el grado de cristalinidad, transformando parcialmente la estructura del almidón hacia una forma más amorfa. La disminución en la definición y altura de los picos con mayores niveles de modificación confirma que el tratamiento afecta la organización cristalina del almidón, lo que podría impactar negativamente propiedades como la estabilidad estructural y la funcionalidad en aplicaciones específicas.

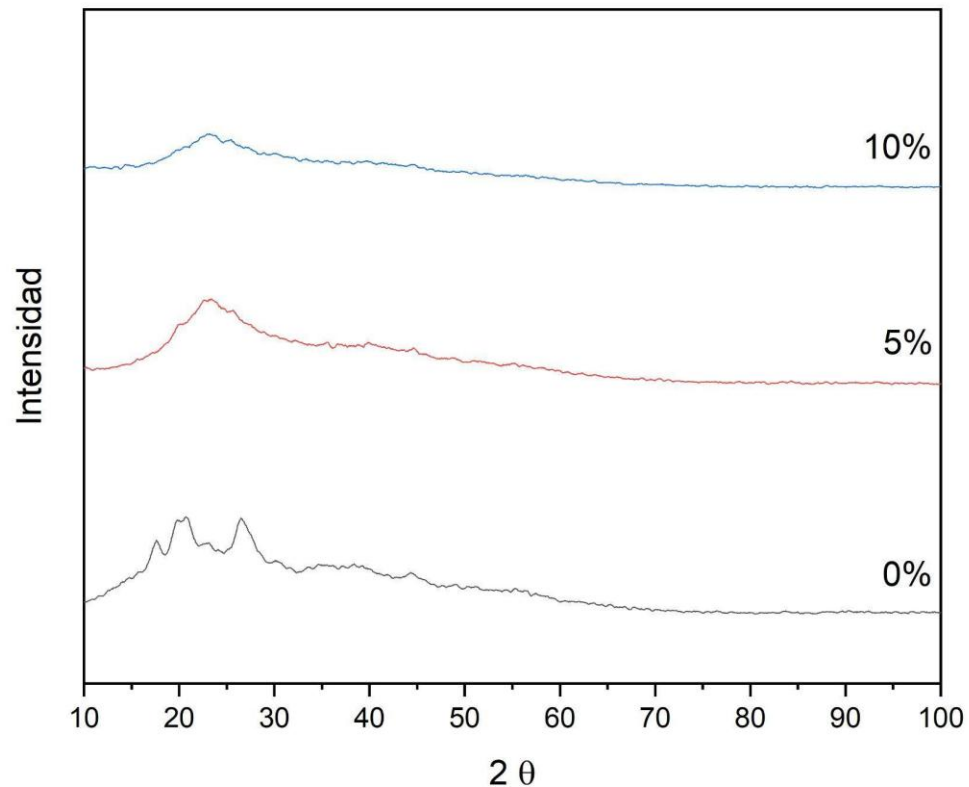


Figura 6. Difracción de rayos X de almidón hidrolizado 0, 5 y 10%.

7.1.6 Microscopía óptica (OM)

La microscopía óptica es una técnica que permite observar objetos, estructuras, o materiales, los cuales no pueden observarse a simple vista, por lo que, al observar el almidón modificado bajo el microscopio permite analizar sus características físicas y estructurales, lo cual, es una técnica básica para observar la morfología de los gránulos de almidón. En la figura 7, se presenta el almidón sin proceso de hidrólisis ácida (0%), se observaron gránulos enteros con ligeros daños sobre la superficie (almidón comercial de la marca Maizena). En cuanto al almidón hidrolizado al 5% (Fig. 7b) se observó daños sobre la superficie central del gránulo. Finalmente, el almidón hidrolizado al 10% se observó gránulos dañados e incluso algunas disrupciones de granulo (Fig. 7c).

Estos resultados demostraron la integridad de los gránulos de almidón y evidenciando el proceso de hidrólisis ácida fue moderada sobre las muestras.

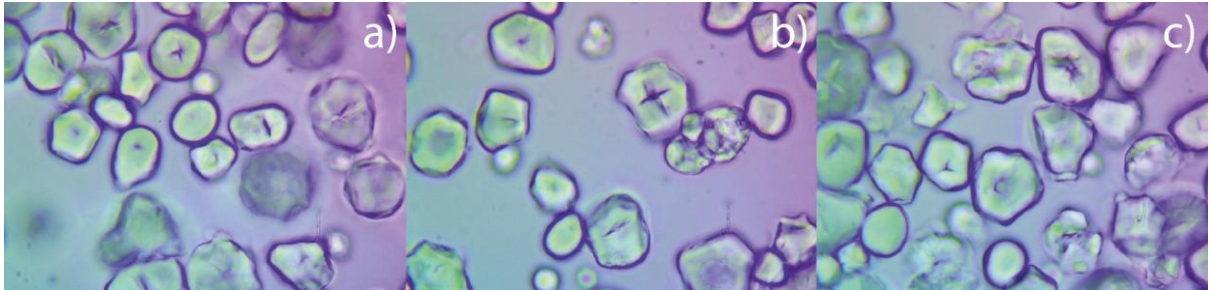


Figura 7. Microscopía óptica de almidón hidrolizado. 0%; b) 5% y c) 10% a 100X.

7.1.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la figura 8 se muestran las micrografías de SEM de los almidones hidrolizados a 0, 5 y 10 % de hidrólisis ácida. En la figura 8a, c, y e, se observaron a una magnificación de 500X y 1500X, mostrando la morfología de los gránulos de almidón. Los gránulos presentaron formas ovoides, poligonales y circulares característicos del almidón de maíz. Se evidencio poros sobre la superficie de los gránulos, al incrementar el grado de hidrólisis ácida en todas las muestras no se observó interrupción total de los gránulos. Estos resultados concuerdan con los reportados por Jafari & Koocheki *et al.* (2024); Basilio-Cortes *et al.* (2019) donde evaluaron almidón de sorgo y maíz respectivamente, demostrando un daño ligero sobre la superficie del gránulo de almidón por efecto de la concentración y tiempo de hidrólisis.

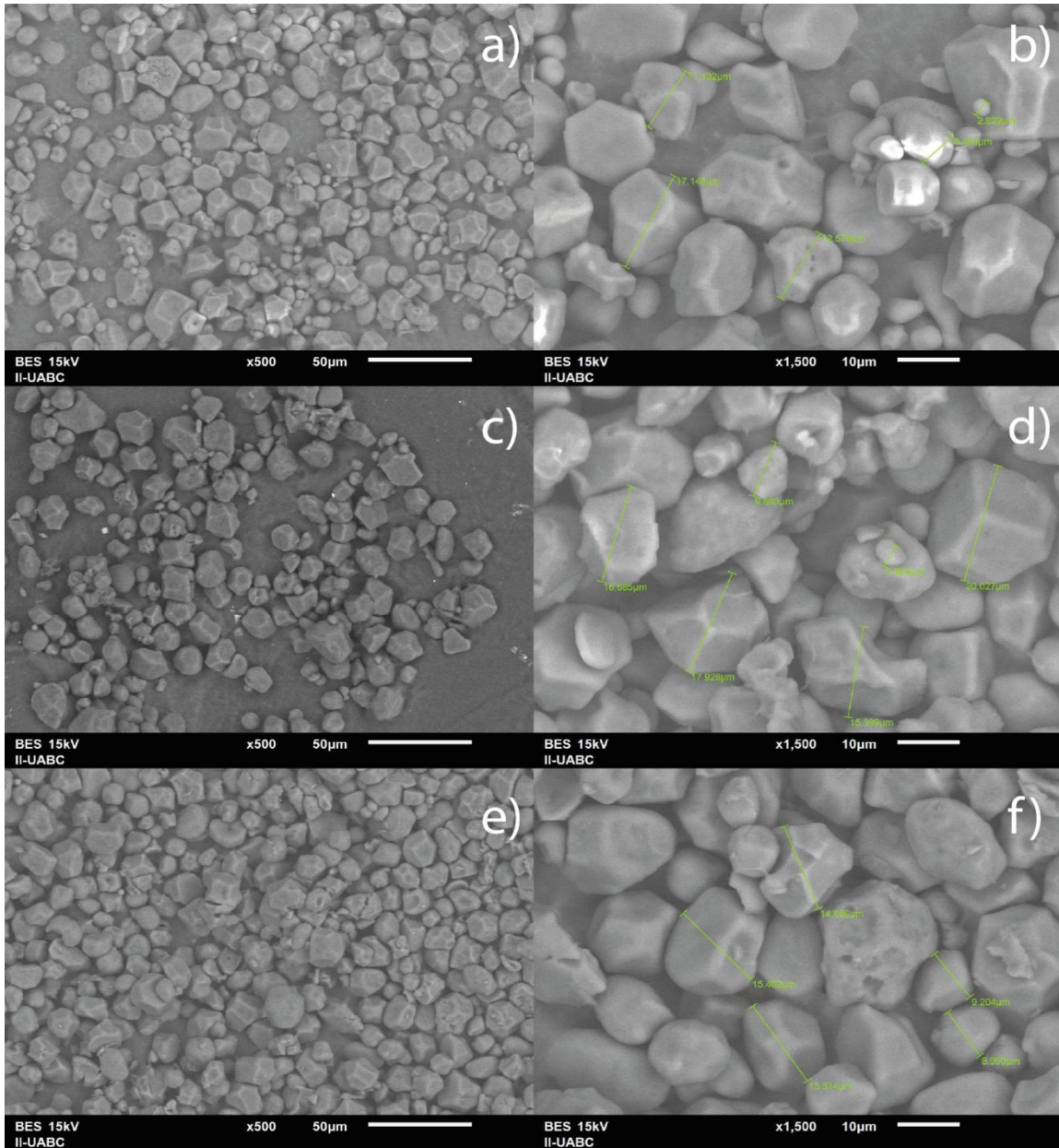


Figura 8. SEM. Micrografías de almidón hidrolizado a-b; 0%, c-d; 5%; e-f; 10%.

7.2 Obtención, morfología y funcionalidad de esponjas

En la figura 9 se presentan las esponjas obtenidas a partir de almidón de maíz hidrolizado al 0, 5 y 10%. En la Fig. 9a, la esponja formada exhibió una apariencia semiuniforme con respecto a las esponjas con almidón al 5 y 10%, presentando una apariencia uniforme la esponja elaborada con almidón hidrolizado al 10%. Estos resultados se confirman con el proceso de optimización para la elaboración de esponjas a temperatura de congelación, así como a la retención y absorción de agua según los resultados obtenidos en la sección de cinética de desorción de agua. Este comportamiento es similar a los reportados por Wang *et al.* (2021) donde obtuvieron esponjas a partir de proteína vegetal con estructuras porosas con alta capacidad de absorción de agua. El agua atrapada en las muestras de esponjas de almidón al 5 y 10% pudieron liberar agua fácilmente de la esponja simplemente comprimiéndola con la mano, después de liberar el agua, la esponja podría absorber agua rápidamente nuevamente y recuperarse para un uso cíclico, debido a su naturaleza hidrófila y alta porosidad (Wang *et al.* 2021). Sin embargo, aún requieren determinaciones mecánicas de resistencia a la compresión, utilizando el módulo de Young. Estos resultados son prometedores para compararse con esponjas de poliuretano comerciales para diversas aplicaciones. Según Zhu *et al.* (2024) demostró que la temperatura de secado por el método de liofilización puede producir esponjas de gelatina aminada reticulada con almidón de di-aldehído con superficie hidrófila y una estructura porosa del 80 %.

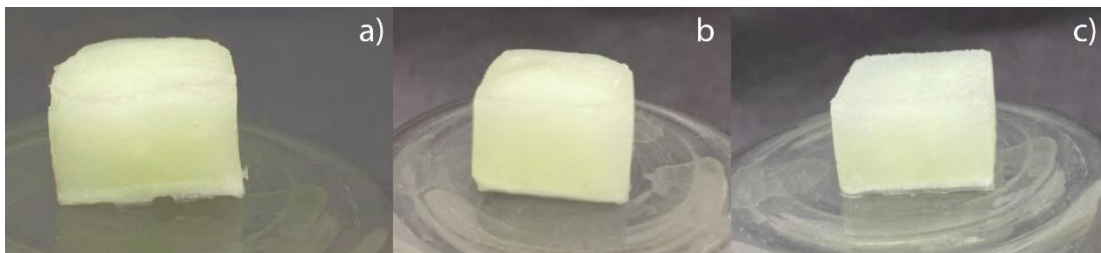


Figura 9. Esponjas obtenidas con almidón hidrolizado; a) 0%, b) 5%; y c) 10%.

7.2.1 Optimización

La optimización se realizó para determinar las mejores condiciones para la elaboración de un polímero tipo esponja a partir de la concentración de ácido clorhídrico y temperatura de secado. Las variables respuesta fueron los experimentos de hinchamiento y pruebas de densidad de reticulación de las esponjas. Para la concentración de ácido clorhídrico (%) y la relación de hinchamiento (%) se utilizaron valores de preferencia máxima, con respecto a la temperatura de secado (°C) y densidad de reticulación (mol/cm^3) se utilizaron valores dentro del rango del diseño experimental dentro del programa Design-Expert 11 versión 7.1.5. En la figura 10 se muestran los gráficos de superficie de respuesta de la optimización: a) relación de hinchamiento (%), b) densidad de reticulación (mol/cm^3), y c) zona óptima, de acuerdo al diseño experimental (Tabla 6). En el modelo de regresión se utilizaron las variables de proceso y respuesta en el diseño experimental, y los datos se ajustaron al modelo cuadrático. Los resultados del ANOVA con un intervalo de confianza del 95% se muestran en la Tabla 6. El valor del coeficiente de determinación (R^2) para las variables de respuesta fue de 0.8437 y 0.8488 para la relación de hinchamiento y densidad de reticulación respectivamente, con respecto a la R^2 ajustada, los valores fueron de 0.7321 y 0.7408, respectivamente, por lo que, los valores del modelo cuadrático fueron significativos y confiables. El análisis de regresión múltiple cuadrática del modelo polinomial de segundo orden para el sistema de dos factores del diseño experimental, concuerdan con el diseño y modelo cuadrático de la investigación reportada por Hernández-Bautista *et al.* (2024); Fonseca-Florido *et al.* (2018).

Tabla 6. Análisis de varianza (ANOVA) presentando las variables dependientes para la producción de esponjas.

Relación de hinchamiento (%)						Densidad de reticulación (mol/cm ³)				
Fuente	Suma de cuadrado	df	Cuadrado medio	F-valor	p-valor	Suma de cuadrado	df	Cuadrado medio	F-valor	p-valor
Modelo	23.65	5	4.73	7.56	0.0096	115.81	5	23.16	7.86	0.0086
A-HCl %	2.92	1	2.92	4.66	0.0677	13.75	1	13.75	4.67	0.0676
B-Temperatura	0	1	0	0	1	0	1	0	0	1
AB	3.55E-15	1	3.55E-15	5.68E-15	1	0	1	0	0	1
A ²	4.19	1	4.19	6.7	0.036	21.34	1	21.34	7.24	0.031
B ²	18.49	1	18.49	29.54	0.001	90.44	1	90.44	30.69	0.0009
Residual	4.38	7	0.6258			20.63	7	2.95		
Falta de ajuste	4.38	3	1.46	1186.81	< 0.0001	20.63	3	6.88	10726.22	< 0.0001
Error puro	0.0049	4	0.0012			0.0026	4	0.0006		
Cor Total	28.03	12				136.44	12			
Std. Dev.	0.7911					1.72				
Mean	1.35					2.99				
C.V. %	58.49					57.46				
R ²	0.8437					0.8488				

Relación de hinchamiento (%)					Densidad de reticulación (mol/cm ³)					
Fuente	Suma de cuadrado	<i>df</i>	Cuadrado medio	<i>F</i> -valor	<i>p</i> -valor	Suma de cuadrado	<i>df</i>	Cuadrado medio	<i>F</i> -valor	<i>p</i> -valor
Ajustada R ²	0.7321					0.7408				
Prevista R ²	-0.1102					-0.0751				
Precisión Adeq	6.0667					6.1832				

En la figura 10a-b de los gráficos de superficie de respuesta, se observó un comportamiento cuadrático en ambas respuestas con respecto a la concentración de ácido clorhídrico y temperatura de secado. La relación de hinchamiento observada en el gráfico de superficie (Fig. 10a) se apreció que a partir de una concentración de HCl del 5% a 10% y con una temperatura de secado entre -10 a -20 °C las esponjas presentaron los máximos valores de 2 a 2.9% de relación de hinchamiento de la esponja, con respecto a la densidad de reticulación (Fig. 10b) se presentó el mismo comportamiento bajo las mismas condiciones de concentración de hidrólisis ácida y temperatura de secado de la esponja, presentando valores del 4.2 a 6.5 mol/cm³ de la densidad de reticulación. Este comportamiento es atribuido a la retrogradación bajo condiciones de congelación de los componentes poliméricos del almidón previamente hidrolizado para formar estructuras complejas (esponjas), promoviendo a la retención efectiva de agua en su interior, reflejado en los resultados obtenidos de relación de hinchamiento y densidad de reticulación. En el trabajo realizado por Gao *et al.* (2023) obtuvieron redes reticuladas tridimensionales ajustables de la esponja de almidón mTPMS-nZnO, obteniendo resultados favorables en la formación de este polímero, demostraron aumentos que con el aumento del contenido de ZnO, la densidad de reticulación de 0.4TPMS-1/3/5/7/9ZnO fue de 0,0015, 0,0039, 0,0021, 0,0020 y 0,0023 mol/cm³, respectivamente. La disminución de la densidad de reticulación lo atribuyeron al exceso de ZnO conduciendo a una dispersión deteriorada y una eficiencia de reacción deficiente. Además, su muestra de 0.4TPMS-3ZnO exhibieron una menor relación de hinchamiento y un mayor contenido de gel en agua que otras muestras debido a la formación de redes reticuladas de carboxilato de Zn tridimensionales. Los experimentos de hinchamiento en agua demostraron que los compuestos mTPMS-nZnO exhibió una excelente tolerancia al agua, como lo demuestra su contenido de gel. Esta característica del 0,4TPMS-3ZnO evitaba su hinchamiento y desintegración excesivos en agua, lo que evitaría la fuga del nano ZnO cargado dentro de la esponja de almidón. Según los resultados de los experimentos de hinchamiento, las redes reticuladas tridimensionales de la esponja de almidón podrían ajustarse mediante el contenido de ZnO y grupos carboxílicos en el almidón termoplástico (Gao *et al.*, 2023).

Las condiciones óptimas predichas bajo el diseño de experimentos para obtener polímeros tipo esponjas en el proceso de secado fueron las siguientes: una

concentración de ácido clorhídrico del 10% para el proceso de hidrólisis ácida, con una temperatura de secado de -20°C (Fig. 10c). Las condiciones óptimas también revelaron los valores a obtener con respecto a las variables de respuesta para la relación de hinchamiento de 2.8335% y una densidad de enlaces cruzados de 6.28428 mol/cm^3 respectivamente. Para corroborar los resultados predichos del proceso de optimización, se experimentó con el tratamiento óptimo, obteniendo los siguientes valores: 2.8193% y 6.1244 mol/cm^3 para la relación de hinchamiento y densidad de enlaces cruzados respectivamente, demostrando experimentalmente los resultados obtenidos y predichos por el programa Design-Expert 11.

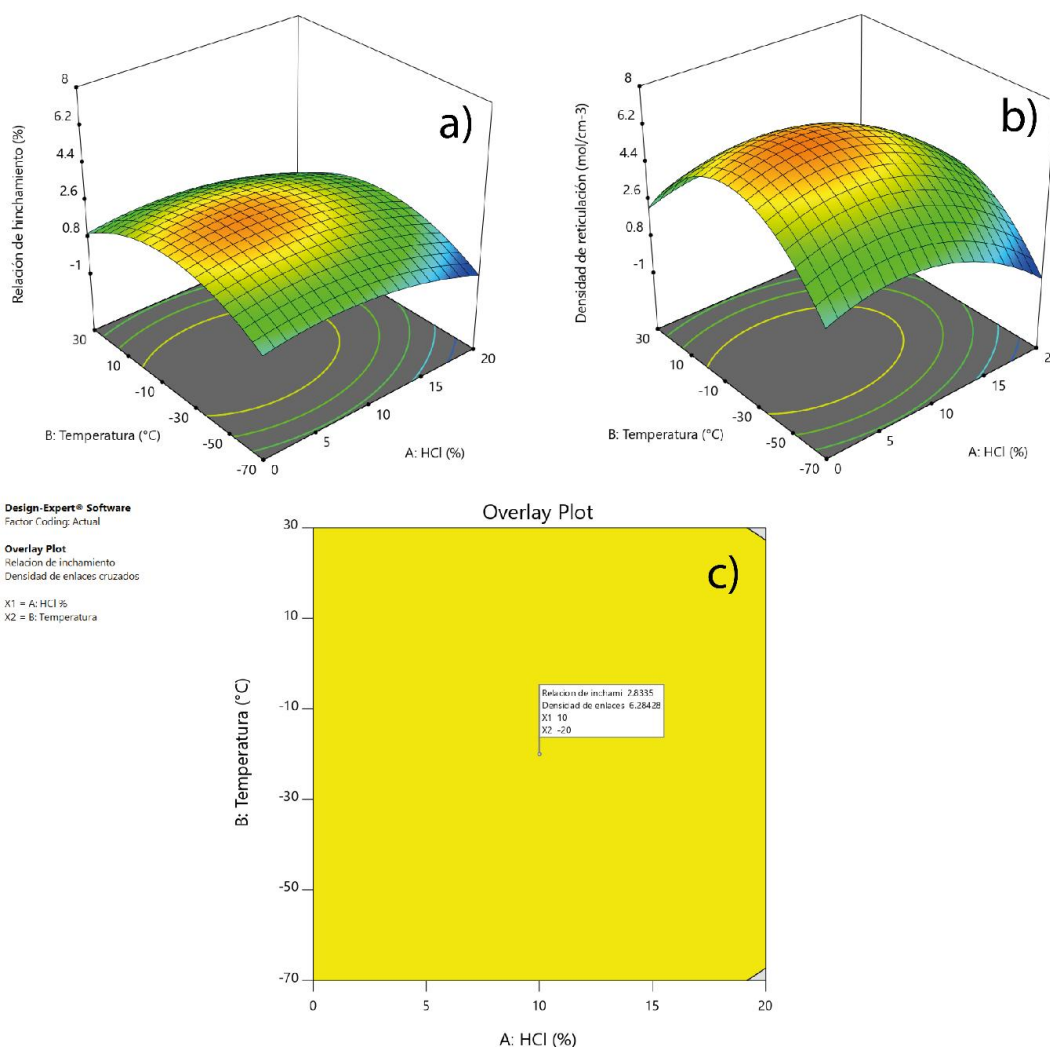


Figura 10. a) Relación de hinchamiento (%), b) densidad de reticulación (mol/cm^3), y c) zona óptima.

7.2.2 Microscopía óptica (OM)

En la figura 11, se presentan fotografías de microscopio óptico de las esponjas elaboradas a partir de almidón hidrolizado del 0, 5 y 10% a una magnificación de 100X. En las esponjas se observó una tendencia en la reducción de cavidades $0 < 5 < 10\%$ fig. 11a, b, y c respectivamente. Esto debido a la retrogradación de los componentes poliméricos del almidón con respecto a la temperatura. Estos resultados se aprecian mejor y lo confirman las microfotografías en la sección de SEM. En la investigación realizada por Zhu *et al.* 2024 en la producción de esponjas porosas elaboradas a partir de gelatina, demostró sobre método de pre congelación lenta a -20°C permite la formación y el crecimiento de cristales de hielo dentro de las soluciones de reacción de reticulación, que luego se subliman durante la liofilización, lo que da como resultado la estructura porosa. El tamaño de cavidad de poro dentro de la estructura de la esponja de gelatina se debe a que el agua en la solución de reacción de reticulación se convierte rápidamente en cristales de hielo durante el proceso de pre congelación con nitrógeno líquido, que no proporciona tiempo suficiente para que los cristales de hielo crezcan, lo que da como resultado un tamaño de poro más pequeño después de la sublimación de los cristales de hielo. Por el contrario, no se observa ninguna estructura porosa en la esponja preparada mediante secado al aire. Estos resultados pueden confirmar que la efectiva estructura porosa interna de las esponjas de gelatina es el resultado del crecimiento de cristales de hielo durante la pre congelación lenta a -20°C seguida de sublimación.

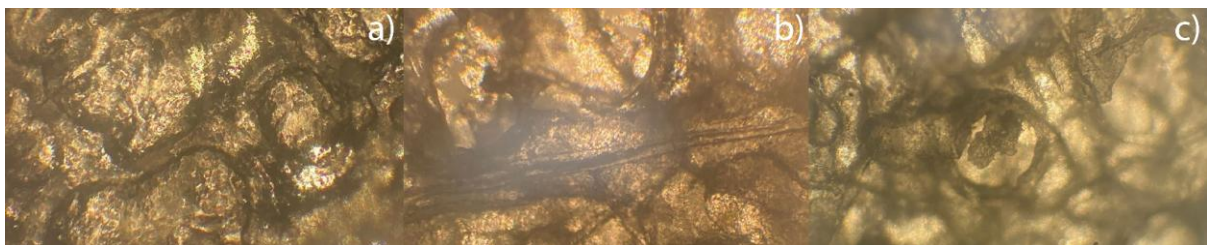


Figura 11. Fotografías de microscopio óptico de esponjas; a) 0%; b) 5%; c) 10%.

7.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 12 se muestra la morfología de la sección transversal de las esponjas obtenidas con almidón de maíz hidrolizado al 0, 5 y 10% observadas por SEM a una magnificación de 500X. Las imágenes de SEM de las esponjas obtenidas proporcionaron información valiosa sobre las características estructurales y

morfológicas del material. La esponja obtenida con almidón hidrolizado al 10% (Fig. 12c) exhibió una morfología altamente porosa interconectada, resultando una gran área de superficie adecuada para la absorción de agua. La forma alargada o irregular de la esponja con almidón al 5% (Fig. 12b) presentó menores poros alargados sobre su superficie. En cuanto a la esponja con almidón sin hidrolizar (Fig. 12a) no presentó estructuras de poros en la superficie en comparación con las otras esponjas, esta superficie exhibió cavidades distintivas en la superficie, impidiendo la formación de la esponja, área de superficie y absorción de agua. El efecto de la congelación a -20°C presenta efecto sobre la retrogradación de las cadenas poliméricas del almidón previamente hidrolizado para formar estructuras porosas interconectadas, permitiendo una absorción de agua efectiva en la esponja. Estos resultados son similares a los reportados por Sayadi *et al.* 2025, utilizaron quitina para formar una esponja absorbente biodegradable con resistencia a la compresión bajo condiciones secas y húmedas, observando cavidades porosas.

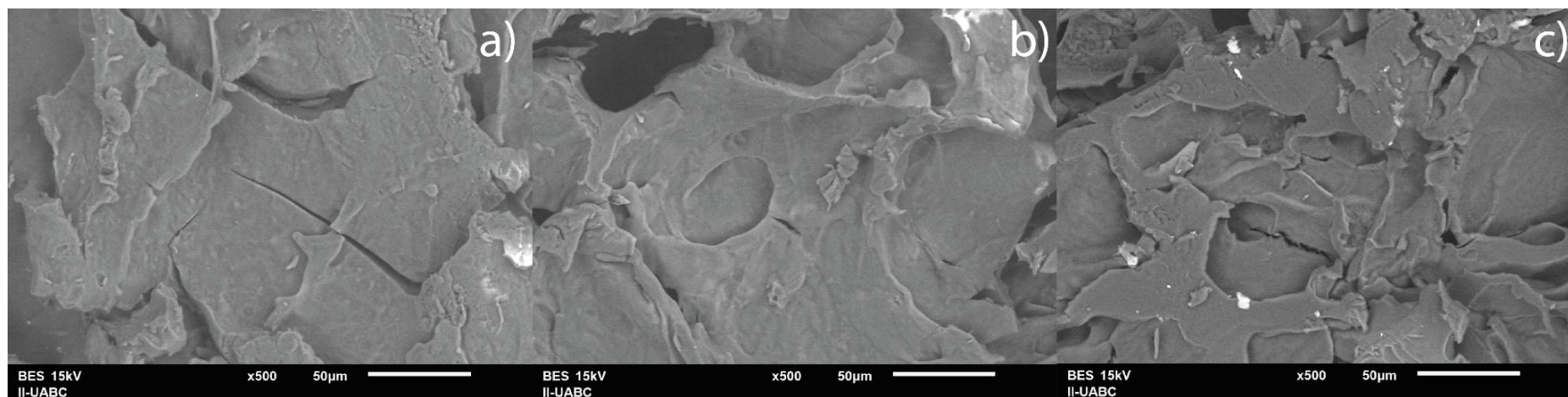


Figura 12. Micrografías de esponjas; a) 0%; b) 5%; c) 10%.

7.2.4 Cinéticas de pérdida de agua

En la Figura 13. se observa la cinética de pérdida o desorción de agua. El polímero tipo esponja elaborada con almidón hidrolizado al 5% mostró una desorción de agua en las primeras 24 horas, disminuyendo al 72.47% con respecto al peso total inicial (Figura 13). Esto indica una elevada tasa de liberación de agua libre inicialmente retenida. Entre las 24 y 48 horas, la desorción continuó, presentando un valor del 48.48%. En el periodo de 48 a 96 h la desorción disminuyó considerablemente, finalizando con un 10.94% con respecto al peso inicial. El polímero tipo esponja elaborada con almidón hidrolizado al 10% presentó una desorción de agua lenta en comparación con la esponja del 5% en las primeras 24 horas, reduciendo el peso al 81.94% con respecto al peso inicial (Figura 13). Esto indica una mayor capacidad de retención inicial de agua. A tiempos de 24 a 48 horas, la desorción fue progresiva, alcanzando 57.81%. Entre las 48 y 96 horas, la desorción decrece obteniendo un valor del 11.97% con respecto al peso inicial. En contraste con los resultados de la curva de desorción del almidón sin hidrolizar (0%) (Fig. 13) indican una pérdida mayor de peso en las primeras horas de secado. A las 8 horas de secado, el polímero perdió 16.12% de su peso inicial, comparado con los polímeros del 5% y 10%. Estos resultados obtenidos demuestran la capacidad de retención de agua, mediante una nueva conformación polimérica de las esponjas, por efecto de la retrogradación de las cadenas de amilosa y amilopectina aunada con la temperatura de congelación para la formación de poros, siendo la esponja de 10% de hidrólisis el mejor tratamiento en la retención de agua, lo cual, sugiere su uso en aplicaciones de liberación controlada de agua a temperatura superiores a 50°C por un periodo de 96 h. Según Imani *et al.* (2013) la nueva conformación estructural de las cadenas poliméricas de amilosa y amilopectina del almidón, sugiere una retención de agua moderada en los poros formados, siendo la porosidad de las esponjas una característica fundamental para el comportamiento en términos de hinchamiento, degradación, resistencia mecánica e infiltración celular. El porcentaje de porosidad muestra la cantidad de agua que el material puede absorber en relación con su masa y volumen. Por lo tanto, cuanto mayor sea el porcentaje de porosidad, más puede hincharse/degradarse la esponja, debido a la presencia de más espacio en la estructura de la esponja (Al-Mofty, *et al.*, 2023). La retrogradación del almidón está relacionada directamente con las cadenas de amilopectina tipo B con grados de polimerización (GP) 24-36 y ≥ 36

los cuales exhiben una mayor tendencia a formar estructuras cristalinas ordenadas, en cuanto a las cadenas con GP 6-12 inhiben principalmente la retrogradación del almidón (Zhang *et al.*, 2024). En base a los modelos de estructura de bloques de construcción polimérico, una longitud de cadena entre bloques más larga mejora la realineación y el reordenamiento del almidón (Zhang *et al.*, 2024). El modelo de parametrización matemática revela una correlación positiva entre las cadenas medias de amilopectina, las cadenas cortas de amilosa y las cadenas largas de amilosa con la retrogradación del almidón contribuyendo a una elucidación clara y completa de la relación estructura-propiedad (Zhang *et al.*, 2024).

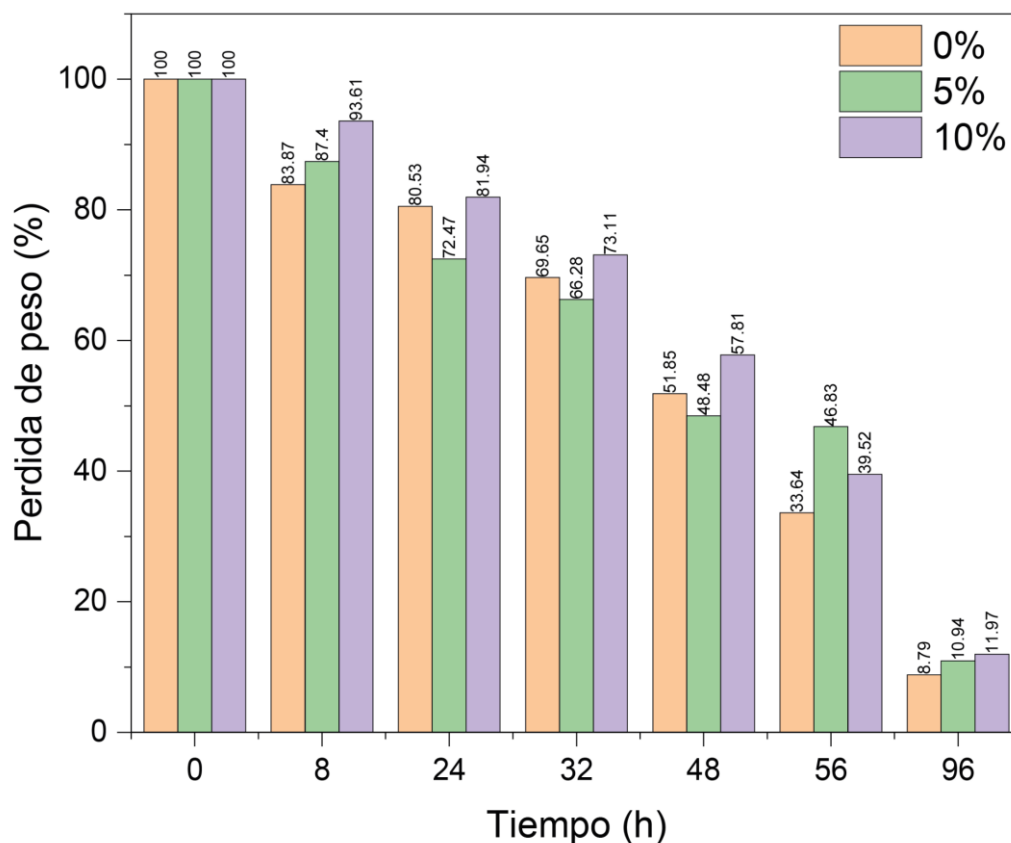


Figura 13. Cinética de desorción de agua de esponjas.

7.2.5 Biodegradabilidad

La biodegradabilidad de la esponja presentó una desintegración exitosa a los 30 días de experimentación a una temperatura de 15 ± 5 °C con un valor del 100% de biodegradabilidad para las esponjas elaboradas con almidón al 10 y 5%, sin embargo, la esponja elaborada con almidón nativo (0%) presentó una biodegradabilidad del 94% (Figura 14), indicando que las modificaciones en la estructura del almidón, como

la modificación química por efecto de hidrólisis ácida, gelificación y la retrogradación por congelación, favorecen una mayor susceptibilidad a la acción de los microorganismos desintegradores de estas estructuras poliméricas como fuente de carbono, permitiendo una descomposición completa en un lapso de tiempo favorable ≤ 30 días. Esto resalta el potencial del almidón modificado como una opción eficiente y sostenible en términos de biodegradabilidad. En comparación con Karmakar *et al.* (2024), quienes realizaron un estudio de películas biodegradables a base de almidón modificado con nano-almidón recubierto con ácido tánico, evidenciando una biodegradación rápida en 10 días a 32 ± 5 °C. Wang *et al.* (2021), realizaron la investigación de esponjas biodegradables reutilizables y resistentes a partir de proteínas vegetales, demostrando una biodegradación del 60% en 8 días a temperaturas óptimas de 32 ± 5 . Lo que indica que la temperatura desempeñó un papel crucial en estos resultados, debido a la temperatura promedio 32 ± 5 °C es óptima para el desarrollo y crecimiento de bacterias mesófilas y esporas de hongos responsables de la descomposición de materia orgánica, favoreciendo su metabolismo y eficiencia, realizando una biodegradación eficiente de los materiales biopoliméricos.



Figura 14. Biodegradabilidad de esponja elaborada con almidón nativo.

8. CONCLUSIÓN

El uso de la metodología de superficie de respuesta es una herramienta útil y práctica para determinar y obtener condiciones específicas aplicables. La hidrólisis ácida promueve un reacomodo en la organización polimérica de amilosa y amilopectina en el gránulo de almidón, que en conjunto con el proceso de gelificación y la temperatura de secado por congelación promueve un efecto significativo en la retrogradación, favoreciendo la reestructuración de los polímeros del almidón para formar esponjas. La retención y desorción de agua de las esponjas son efectivas para diversos usos en diferentes sectores industriales. La biodegradabilidad de estas esponjas es amigable con el medio ambiente, debido a la eficaz desintegración completa en un periodo de tiempo bajo condiciones de suelo, siendo una alternativa innovadora y prometedora para promover nuevos materiales poliméricos biodegradables a base de almidón.

9. BIBLIOGRAFÍA

- Adewale, P., Yancheshmeh, M. S., & Lam, E. (2022). Starch modification for non-food, industrial applications: Market intelligence and critical review. *Carbohydrate Polymers*, 291, 119590.
- Al-Mofty, S.E.D., & Azzazy, H.M.E.S. (2023). Effect of mold shape on the microstructure of gelatin sponges for tissue engineering applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 142, 105832.
- Anguiano, O. A. M., Sáenz-Galindo, A., Céspedes, R. I. N., Corral, F. S., & Castañeda-Facio, A. O. (2022). Polímeros reforzados con fibras naturales para su aplicación en la industria automotriz. *Afinidad*, 79(595), 237-247.
- Arrieta, A., DURANGO, L., & ARIZAL, E. (2018). Estudio de las propiedades absorbentes de un biopolímero a base de almidón de yuca (*Manihot esculenta* Crantz). *Revista Espacios*, 39(53).
- Avelar Domínguez, F. (2024). Efecto generado por la aplicación de plasma frío sobre el compuesto polímero de silicón con un material dopante R812. (Tesis licenciatura) Universidad autónoma de Morelos. <http://riaa.uaem.mx/handle/20.500.12055/4777>
- Basilio-Cortés, U.A., González-Cruz, L., Velazquez, G., Teniente-Martínez, G., Gómez-Aldapa, C.A., Castro-Rosas, J., & Bernardino-Nicanor, A. (2019). Effect of dual modification on the spectroscopic, calorimetric, viscosimetric and morphological characteristics of corn starch. *Polymers*, 11(2), 333. <https://doi.org/10.3390/polym11020333>.
- Calo Quiroga, S. E. (2022). Desarrollo de un biopolímero a partir de la mezcla de almidón de trigo (*Triticum aestivum* L.) y centeno (*Secale cereale*) para el uso en el embalaje de alimentos.
- Cardona, O., Orozco, J., Tejeda, A., & Vásquez, L. (2019). Obtención de una película de biopolímero a partir de almidón de papa (*Solanum tuberosum*). *Revista Ingeniería y Ciencia*, 1(17).

- Chen, L., Tan, H., Feng, R., Ma, L., Zhang, Y., Yi, H., ... & Zhu, W. (2023). Effect of modified starches on the quality of skins of glutinous rice dumplings. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 127139.
- Cheng, L. (2021). Consecutive reaction kinetics model reveals the nature of long-term rice amylopectin retrogradation characteristics, *Food Chem.* 369, 131000, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131000>.
- Cornejo Reyes, G. V., Marinero Orantes, E. A., Funes Guadrón, C. R., & Toruño, P. J. (2020). Biopolímeros para uso agro industrial: Alternativa sostenible para la elaboración de una película de almidón termo plástico biodegradable.
- Cortizo, M. S., Oberti, T. G., & Peruzzo, P. J. (2023). Introducción a la síntesis de polímeros. Libros de Cátedra.
- Dios-Avila, N. Tirado-Gallegos, J.M., Estrada-Virgen, M.O., Rios-Velasco, C. Luna-Esquivel, G., Zamudio-Flores, P.B., Isiordia-Aquino, N., Cambero-Campos, O.J. (2022). Caracterización estructural y fisicoquímica de almidones de semilla de aguacate modificados mediante hidrólisis ácida a alta temperatura| *Revista Bio Ciencias. Revista Bio Ciecias.* <https://doi.org/10.15741/revbio.09.e1272>.
- Duarte-Casar, R. (2022). Gelatinización: Más de lo que Parece. *Revista de Gastronomía y Cocina*, 1(1).
- Fonseca-Florido, H. A., Vázquez-García, H. G., Méndez-Montevalvo, G., Basilio-Cortés, U. A., Navarro-Cortés, R., Rodríguez-Marín, M. L., ... & Gómez-Aldapa, C. A. (2018). Effect of acid hydrolysis and OSA esterification of waxy cassava starch on emulsifying properties in Pickering-type emulsions. *LWT*, 91, 258-264. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.01.057>.
- Gao, B., Zhang, C., Dong, R., Chen, Y., & Zhang, S. (2023). Facile fabrication of reusable starch sponge with adjustable crosslinked networks for efficient nest-trap and in situ photodegrade methylene blue. *Carbohydrate Polymers*, 322, 121342. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121342>.

- García Ramírez, C. G. (2024). Estudio y aprovechamiento de desechos naturales para producción de biopolímeros con posibles aplicaciones anticorrosivas y de energía.
- Gou, P., Ye, L., & Zhao, X. (2023). Fabrication of all-starch-based hydrogels as eco-friendly water-absorbent resin: Structure and swelling behaviors. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 127646. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127646>.
- Guzmán Valverde, D. C. (2024). Efecto de gelatinización y retrogradación en las características funcionales y reológicas de almidones de papa (*Solanum Tuberosum*) precocidas. (Tesis licenciatura) UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SANTA.
- Hernández-Bautista, M., Falfán-Córtés, R. N., Gómez-Aldapa, C. A., Castro-Rosas, J., Salgado-Delgado, R., Palma-Rodríguez, H. M., & Vargas-Torres, A. (2024). Microencapsulation of Hibiscus sabdariffa extract in taro starch: Determination of optimal conditions of bioactive compound retention using response surface methodology. *International Journal of Biological Macromolecules*, 282, 137145. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.137145>.
- Herrera Cardona, A. Caracterización fisicoquímica y funcional del almidón de dos clones de achira (*Canna edulis*). (Tesis Doctorado) Universidad Nacional de Colombia.
- Homer, S., Kelly, M., & Day, L. (2014). Determination of the thermo-mechanical properties in starch and starch/gluten systems at low moisture content—A comparison of DSC and TMA. *Carbohydrate polymers*, 108, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.049>.
- Imani, R., Rafienia, M., Hojjati Emami, S., 2013a. Synthesis and characterization of glutaraldehyde-based crosslinked gelatin as a local hemostat sponge in surgery: an in vitro study. *Bio Med. Mater. Eng.* 23, 211–224.

- Iqbal, U., Saini, P., & Ahmed, M. (2024). Pyro-dextrinization, acid hydrolysis, and cross-linking impacts on functional, pasting and structural properties of elephant foot yam starch. *Food and Humanity*, 3, 100404.
- Jafari, M., & Koocheki, A. (2024). Impact of ultrasound treatment on the physicochemical and rheological properties of acid hydrolyzed sorghum starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 256, 128521. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128521>.
- Karmakar, B., Sarkar, S., Chakraborty, R., Saha, S. P., Thirugnanam, A., Roy, P. K., & Roy, S. (2024). Starch-based biodegradable films amended with nano-starch and tannic acid-coated nano-starch exhibit enhanced mechanical and functional attributes with antimicrobial activity. *Carbohydrate Polymers*, 122321.
- López Tene, A. O. (2022). Comparación de diferentes formulaciones para obtención de biopolímeros a partir de almidón de yuca (*Manihot esculenta*).
- Navarro, O. P., Chong, N. L., Suarez, E. G., & Valmaseda, C. V. (2017). Modificación hidrotérmica del almidón de yuca para su empleo como estabilizador de helados. *Afinidad*, 74(580).
- Nilsson, K., Johansson, M., Sandström, C., Röhnisch, H. E., Hedenqvist, M. S., & Langton, M. (2023). Pasting and gelation of faba bean starch-protein mixtures. *Food Hydrocolloids*, 138, 108494.
- Obadi, M., & Xu, B. (2021). Review on the physicochemical properties, modifications, and applications of starches and its common modified forms used in noodle products. *Food Hydrocolloids*, 112, 106286.
- Ramírez Venegas, R. (2023). Propiedades físicas, químicas y tecnofuncionales de almidones de papa (*Solanum tuberosum*) modificados por esterificación.
- Sayadi, M. H. & Nowrouzi, M. (2025). Biodegradable sponges made from chitin-cellulose nanofibers for sustainable removal of microplastics from aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 17, 100564. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100564>.

- Shimbo, I., & Daniel, E. (2024). Modificación de almidón de cañihua (*Chenopodium pallidicaule*) con anhídrido octenil succínico y evaluación de su función estabilizante de emulsiones (Tesis Licenciatura) Universidad Nacional Agraria.
- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, N. S., & Gill, B. S. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food chemistry*, 81(2), 219-231. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00416-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00416-8).
- Singh, P., Pandey, V. K., Singh, R., Singh, K., Dash, K. K., & Malik, S. (2024). Unveiling the potential of starch-blended biodegradable polymers for substantializing the eco-friendly innovations. *Journal of Agriculture and Food Research*, 15, 101065.
- Túquerres Mendoza, J. A. (2021). Obtención de una película biodegradable a partir de almidón modificado de yuca amarilla (*Manihot esculenta*) y papa yana shungo (*Solanum andígena*) para el uso en alimentos.
- Velasquez, A. V. V., Quiroz, H. O., & Sandoval, C. A. S. (2020). Evaluación de parámetros óptimos para mejorar la resistencia de biopolímero producido a partir de almidón: Revisión bibliográfica. *Revista Científica Pakamuros*, 8(1).
- Velázquez-García, T. (2016). Preparación y caracterización de nanocompuestos de almidón/ óxido de grafeno en el estudio fundido. Tesis de Maestría, Centro de Investigación Química Aplicada, Saltillo, Coahuila.
- Villarroel, P., Gómez, C., Vera, C., & Torres, J. (2018). Almidón resistente: Características tecnológicas e intereses fisiológicos. *Revista chilena de nutrición*, 45(3), 271-278.
- Wang, Z., Sun, C., Li, F., & Chen, L. (2021). Fatigue resistance, re-usable and biodegradable sponge materials from plant protein with rapid water adsorption capacity for microplastics removal. *Chemical Engineering Journal*, 415, 129006. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129006>.
- Wu, J., Huang, Z., Zhang, D., Tong, L., Gao, F., Chen, F., & Liu, C. (2024). Serotonin-functionalized starch-based hemostatic sponges enhance platelet activation in the management of non-compressible hemorrhage. *International Journal of*

Biological Macromolecules, 283, 137547.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.137547>.

Xue, X., Liang, Q., Gao, Q., & Luo, Z. (2022). One-step synthesis of cross-linked esterified starch and its properties. *Applied Sciences*, 12(8), 4075.
<https://doi.org/10.3390/app12084075>.

Yang, L., Guo, X., Qin, Y., Ji, N., Dai, L., & Sun, Q. (2024). Different effects of pea protein on the properties and structures of starch gel at low and high solid concentrations. *International Journal of Biological Macromolecules*, 269, 132060.

Zhang, L., Zhao, J., Li, F., Jiao, X., Zhang, Y., Yang, B., & Li, Q. (2024). Insight to starch retrogradation through fine structure models: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 132765.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.132765>.

Zhang, R., Ma, S., Li, L., Zhang, M., Tian, S., Wang, D., & Wang, X. (2021). Comprehensive utilization of corn starch processing by-products: A review. *Grain & Oil Science and Technology*, 4(3), 89-107.
<https://doi.org/10.1016/j.gaost.2021.08.003>.

Zhou, L., He, X., Ji, N., Dai, L., Li, Y., Yang, J., ... & Sun, Q. (2021). Preparation and characterization of waxy maize starch nanoparticles via hydrochloric acid vapor hydrolysis combined with ultrasonication treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 80, 105836.

Zhu, Y. H., Zhou, C. Y., Peng, X., Wang, W., Liu, Z., Xie, R., ... & Chu, L. Y. (2024). Dialdehyde starch cross-linked aminated gelatin sponges with excellent hemostatic performance and biocompatibility. *Carbohydrate Polymers*, 122326.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.122326>.