






Esterificación en medio ácido utilizando anhídrido acético

Starch esterification in acidic medium with acetic anhydride

L. Vargas-González^{a,*} , I. Felix-Serrano^c , F. J. Rodríguez-González^a , H.R. López-González^b , D. Navarro-Rodríguez^c 

^aProcesos de transformación de plásticos, Centro de Investigación en Química Aplicada, 25294, Saltillo, Coahuila, México.

^bProcesos de polimerización, Centro de Investigación en Química Aplicada, 25294, Saltillo, Coahuila, México.

^c Materiales avanzados, Centro de Investigación en Química Aplicada, 25294, Saltillo, Coahuila, México.

Resumen

En este trabajo se llevó a cabo la acetilación del almidón de papa (PS) en medio ácido utilizando relaciones molares (RM) PS/anhídrido acético (AnAc) de 1:0.5, 1:1 y 1:1.5. La caracterización del almidón acetilado (AcS) se llevó a cabo mediante FT-IR, análisis volumétrico, ¹H RMN y SEM. Además, se determinó la viscosidad específica (η_{sp}) y viscosidad de pasta. Se obtuvieron grados de sustitución (DS) de 0.14, 0.45 y 1.08 con rendimientos de reacción de 28 %, 45 % y 75 %, respectivamente. Se comprobó que las reacciones de acetilación se pueden manipular por medio de las RM. De esta forma, el DS y el rendimiento de la reacción incrementa conforme aumenta la RM, lo cual parece estar relacionado con la mayor fragmentación de los gránulos de PS. El análisis de la η_{sp} y la viscosidad de pasta dejó ver que la combinación de la reacción de hidrólisis y las asociaciones de las regiones hidrófobas influyen sobre la viscosidad del AcS.

Palabras Clave: biopolímero, almidón, acetilación, hidrólisis.

Abstract

In this work, the acetylation of potato starch (PS) was prepared in acidic medium using molar ratios (RM) of PS/acetic anhydride (AnAc) of 1:0.5, 1:1, and 1:1.5. The characterization of acetylated starch (AcS) was realized for FT-IR, volumetric analysis, ¹H NMR, and SEM. Specific viscosity (η_{sp}) and paste viscosity were determined. Degree of substitution (DS) values of 0.14, 0.45, and 1.08 were obtained with reaction yields of 28%, 45%, and 75%, respectively. In this case the acetylation reactions can be controlled by RM. Thus, DS and reaction yield increases with an increase the RM, which appears to be related to greater fragmentation of PS granules. The analysis of η_{sp} and paste viscosity revealed that the combination of hydrolysis reactions and associations of hydrophobic regions influence the viscosity of AcS.

Keywords: Biopolymer, Starch, Acetylation, Hydrolysis.

1. Introducción

El almidón es un polímero natural que tiene la ventaja de ser renovable, biodegradable, abundante y económico. (Jiang et al., 2020) El almidón, después de ser gelatinizado y mezclado con un buen plastificante, puede ser transformado en almidón termoplástico (ATP). El ATP puede ser procesado como películas o piezas moldeadas utilizando los mismos equipos de transformación de plásticos, sin embargo, los productos fabricados con ATP poseen baja resistencia mecánica y pobre estabilidad dimensional debido a la alta hidrofiliidad del

almidón (Rodríguez-González et al., 2004). Una alternativa para reducir la hidrofiliidad consiste en acetilar el almidón para aumentar su carácter hidrófobo (X. Wang et al., 2020).

La acetilación del almidón se lleva a cabo por medio de esterificación del almidón nativo con anhídrido acético, en donde los OH del almidón son sustituidos por el grupo acetilo (-COCH₃), como se observa en la Figura 1 (X. Wang et al., 2020). La extensión de la reacción de acetilación se mide como el grado de sustitución (DS), el cual está definido como el promedio del número de sustituciones por unidad de anhidroglucosa en el almidón. El DS máximo es tres debido a

*Autor para la correspondencia: lucero.vargas.m21@ciqa.edu.mx

Correo electrónico: lucero.vargas.m21@ciqa.edu.mx (Lucero Vargas-González), isaura.felix.pd@ciqa.edu.mx (Isaura Félix -Serrano), francisco.rodriguez@ciqa.edu.mx (Francisco Javier Rodríguez-González), Héctor Ricardo López-González, damaso.navarro@ciqa.edu.mx (Damaso Navarro-Rodríguez)

que la unidad de anhidroglucosa presenta tres grupos hidroxilo (OH) disponibles en los C2, C3 y C6. (Miladinov & Hanna, 2000).

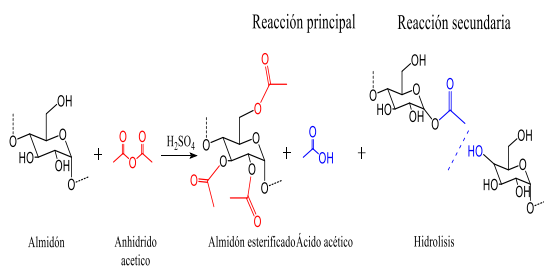


Figura 1: Reacción de acetilación del almidón nativo.

Por otra parte, se ha reportado que la acetilación del almidón modifica directamente la viscosidad del gel, viscosidad que depende en gran medida de la morfología de los gránulos que constituyen al almidón, reportes muestran que los gránulos se muestran severamente afectados después de una acetilación haciendo que la viscosidad presente una disminución al incrementar el DS (Kumar & Khatkar, 2017)

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

Los materiales empleados en el presente trabajo fueron los siguientes: almidón nativo de papa (Meelunie Best Ingredients), ácido acético glacial (ReagentPlus®, ≥99% Sigma Aldrich), anhídrido acético (ReagentPlus®, ≥99% Sigma Aldrich), ácido sulfúrico (grado reactivo 98-99 %), hidróxido de sodio 0.5 N (J.T. Baker), ácido clorhídrico 0.5 N (J.T. Baker), fenolftaleína, dimetilsulfoxido (grado reactivo analítico 99.9% Sigma Aldrich) y Dimetilsulfoxido-*d*₆ (99.9 atom % D, 1 % v/v TMS Sigma Aldrich)

2.2. Acetilación de almidón

La modificación del almidón se llevó a cabo en un proceso en solución por lotes utilizando RM de PS/AnAc de 1:05, 1:10 y 1:1.5, y una RM de AnAc/catalizador de 1:400. La metodología utilizada fue similar a las reportadas por L. Zhang et al., 2009 y Wang et al., 2008. En un matraz de tres bocas de 500 mL se colocaron 100 g de almidón (previamente seco) y 100 mL de ácido acético glacial, el sistema de reacción se dejó en agitación por 5 min a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo se adicionó gota a gota AnAc frío por 10 min. Posteriormente, al sistema de reacción se adicionó por goteo durante 10 min una solución del catalizador en 100 mL de ácido acético glacial. La temperatura se controló a 70 °C por 120 min. Transcurrido el tiempo de la segunda adición, al sistema de reacción, acetato de almidón caliente, se adicionó agua destilada fría en una relación 1:3 para detener la reacción. El producto fue filtrado y lavado con agua destilada hasta pH neutro. Finalmente, el almidón acetilado fue secado a 50 °C en una estufa a presión reducida por 12 h.

2.3. Caracterización

2.3.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los almidones esterificados fueron evaluados por análisis FTIR en un equipo NICOLET IS 50 en módulo de reflectancia total atenuada (ATR, cristal de diamante). Los espectros se registraron en un rango de 4000 a 400 cm⁻¹ con un promedio de 64 escaneos con una resolución de 4 cm⁻¹.

2.3.2. Grado de sustitución por titulación inversa

El DS se calculó siguiendo la metodología de Colussi et al., 2015. Colocar en un matraz Erlenmeyer de 125 mL 0.5 g de almidón de papa y 25 mL de una solución de etanol al 75%, agitar por 35 min a 60 °C. Posteriormente, enfriar a temperatura ambiente y adicionar gota a gota 20 ml de NaOH 0.5 M y mantener en agitación por 24 h. Finalmente, titular la solución con HCl 0.5 M utilizando fenolftaleína como indicador. Se estableció como referencia o blanco una muestra de almidón sin modificar bajo las mismas condiciones

Para el cálculo del porcentaje de acetilación (%Ac) se utilizó la siguiente ecuación:

$$\%Ac = \frac{(V_0 - V_n) * N * PM * 10^{-3}}{m} * 100 \% \quad (1)$$

donde V₀ es el volumen de HCl 0.5 M en mL utilizado para la valoración de la muestra de referencia, V_n es el volumen de HCl 0.5 M en mL utilizado para titular la muestra, N la concentración del HCl (0.5 M), m es la cantidad de muestra de acetato de almidón seco en gramos y PM es peso molecular del grupo acetilo que es 43 (g/mol).

El DS se calculó con la siguiente ecuación:

$$DS = \frac{AGU * \%Ac}{PM * 100 - (PM - H) * \%Ac} \quad (2)$$

donde AGU es el peso molecular de la unidad de anhidroglucosa, que es 162 (g/mol) y H es la masa atómica del átomo de hidrógeno 1 (g/mol).

2.3.3. Grado de sustitución por ¹H RMN

La confirmación de la funcionalización de los almidones acetilados se llevó a cabo por ¹H RMN y mediante esta técnica también se realizó el cálculo del DS de las muestras. Las muestras fueron preparadas colocando 30 mg de muestra en un tubo de RMN utilizando como disolvente DMSO-*d*₆. El tubo de RMN se colocó en un baño de agua a 90 °C durante 1 h. La determinación de DS a partir del espectro de ¹H RMN fue calculado utilizando la ecuación (3) reportada por J. Xu & Shi, 2019.

$$DS = \frac{7A}{3B} \quad (3)$$

donde: A representa el valor de la integral de la señal presente entre 1.9 - 2.1 ppm correspondiente al grupo acetilo y B es la

suma de las integrales de los desplazamientos químicos de la unidad de anhidroglucosa que van desde 3.9 hasta 5.5 ppm.

2.3.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología del almidón de papa y de los almidones funcionalizados fue observada utilizando un microscopio electrónico de barrido (JCM-6000, JEOL, USA). Las muestras se fijaron en cintas de carbono de doble cara y se recubrieron con oro-paladio para mejorar su conductividad. El voltaje utilizado fue 15 kV.

2.3.5. Viscosidad específica (n_{sp})

La determinación de n_{sp} del PS y de los AcS se llevó a cabo utilizando un viscosímetro Ubbelohde con un sistema de temperatura controlada a 25 °C, las determinaciones por triplicado se realizaron en soluciones al 2 % de sólidos en DMSO. Los cálculos para cuantificar la n_{sp} se llevaron a cabo utilizando la siguiente ecuación (4):

$$n_{sp} = \frac{t}{t_0 - 1} \quad (4)$$

donde t es el tiempo de flujo de la solución y t_0 es el tiempo de flujo del solvente.

2.3.6. Viscosidad de pasta

Para determinar la viscosidad de pasta de las muestras de PS y AcS en Unidades Brabender (UB) se prepararon 90 mL de una suspensión de agua/almidón (muestras de PS y AcS) 9/1 % peso y se analizó en un micro-viscoamilógrafo Brabender (Alemania). El análisis se llevó a cabo mediante un calentamiento de 30 °C a 90 °C con una rampa temperatura de 5 °C/min y estabilizando a 90 °C por 15 min. Transcurrido el tiempo se realizó un enfriamiento hasta 60 °C a -5 °C/min y se mantuvo esta temperatura durante 5 minutos.

3. Resultados y discusión

3.1. Efecto de la concentración de AnAc sobre la estructura química de PS

La extensión de acetilación del PS se determinó de manera cualitativa por FTIR. El espectro FT-IR del PS que se agrupa en la Figura 2 muestra una banda ancha en 3320 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de tensión del grupo OH y en 2931 cm^{-1} el estiramiento C-H (ν C-H) de los grupos CH_2 , en 990 cm^{-1} el estiramiento del enlace C-O de la unidad de anhidroglucosa (Fang et al., 2004, Luo et al., 2009). Estas mismas bandas se observan en los espectros de los AcS a diferencia de las bandas en 1746 cm^{-1} 1368 cm^{-1} y 1234 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) del grupo éster y a las vibraciones del grupo acetal (O-CO-CH₃ y C-C(O)-C), respectivamente, bandas que si bien confirman la alquilación del almidón de papa también muestran un incremento con forme al RM establecida (Bello-Pérez et al., 2010; Chi et al., 2008; Goheen & Wool, 1991; Halal et al., 2015; Sodhi & Singh, 2005; Sun et al., 2016; Y. Xu et al., 2004; Zhang et al., 2009). Por lo tanto, los resultados de FT-IR

de los AcS nos han permitido confirmar la funcionalización del PS con respecto a la RM establecida.

Para elucidar e investigar la tendencia de los cambios estructurales debido a la concentración de AnAc en las

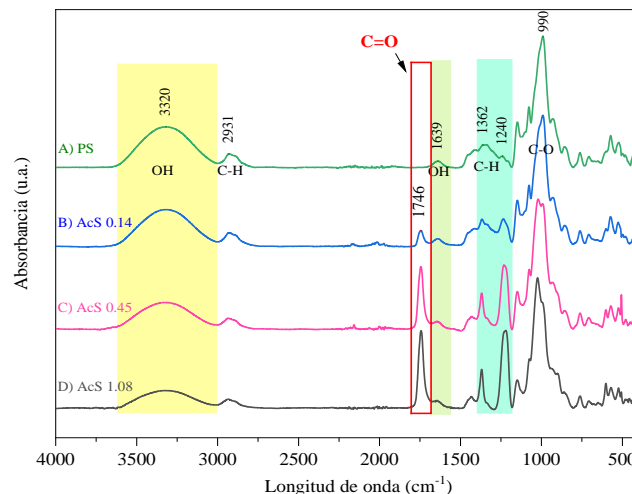


Figura 2. Espectros de FTIR de PS, y almidones acetilados a relaciones molares de A) AcS 0.14; 1:0.5, B) AcS 0.45; 1:1 y D) AcS 1.08; 1:1:5, esterificación en solución de AcAc a 70 °C durante 120 minutos de reacción

estructuras moleculares de la amilosa y amilopectina que constituyen al PS se realizó ¹H RMN.

La Figura 3 muestra los espectros de resonancia de protón (¹H RMN) de los almidones acetilados.

El espectro del PS (Figura 3A) muestra una serie de señales anchas centradas en 5.49 ppm y 5.40 ppm asignadas al protón de los grupos OH (3 y 2), un multiplete de 5.24 a 4.89 ppm asignado al protón anomérico (1) (α -1,4 y α -1,6) del grupo metino y un multiplete ancho entre 4.72 a 4.32 ppm asignado al protón del alcohol primario OH (6), y a frecuencias bajas en 3.89-2.99 ppm el espectro muestra un multiplete que traslapa las señales correspondientes a los protones de los metinos (CH) del 2 al 5 y los protones 6 del grupo metileno (CH₂). Cabe señal que en este multiplete se observa la señal pronunciada del agua presente en el DMSO *d*₆, disolvente que muestra una señal en 2.50 ppm. Por su parte, los espectros de RMN de ¹H de los AcS muestran las señales descritas anteriormente para su precursor con la diferencia de un multiplete ancho centrado en 2.02 ppm asignado a los protones del grupo metilo (CH₃), señal que confirma la funcionalización de los almidones con el grupo acetal, resultados que coinciden con lo reportado por (Chi et al., 2008; Colussi et al., 2015; Elomaa et al., 2004; Hadi et al., 2020) Y que muestran un incremento conforme aumenta la concentración del AnAc.

Los resultados de ¹H RMN y de FT-IR de los AcS nos han permitido confirmar y cuantificar la funcionalización del SP con respecto a la RM establecida.

3.2. Efecto de la concentración de AnAc sobre la morfología de PS

El efecto de la concentración de AnAc sobre el arreglo microestructural específicamente la morfología granular del PS fue evaluado mediante SEM. Las electro-micrografías

obtenidas de PS y de los AcS se muestran en la Figura 4. La imagen SEM del inciso A) corresponde a los gránulos de PS, los cuales tienen tamaño promedio de $40.95 \mu\text{m}$, con forma ovalada y una superficie lisa, como lo reportado en la literatura (Singh et al., 2004; L. Wang et al., 2018; y Zhang et al., 2009).

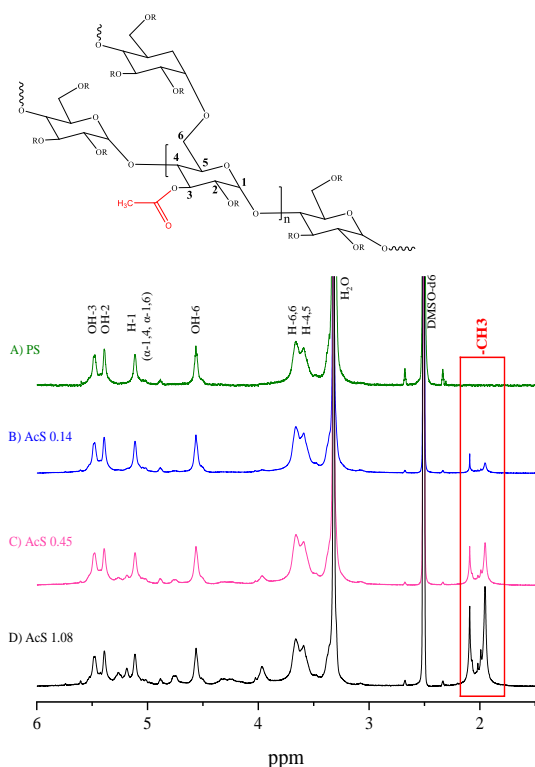


Figura 3. Espectros de ^1H RMN del A) PS y AcS con diferentes relaciones molares de PS/AnAc: B) PS/AnAc 1:0.5; AcS 0.14, C) PS/AnAc 1:1; AcS 0.45 y D) PS/AnAc 1:1.5, AcS 1.08, esterificación en solución de AcAc a 70°C y 120 minutos de reacción.

En el inciso B) se observa el PS acetilado con una RM de 1:0.5 el cual muestra una superficie con erosiones, fragmentaciones parciales e incrustaciones de fragmentos de otros gránulos. Para el caso del PS modificado con una RM = 1:1 (Figura 3C) se observa mayor afectación en la superficie de los gránulos debido a la aparición de una mayor cantidad de fragmentos de gránulos y una mayor fragmentación en la superficie de los gránulos. El PS modificado con una RM = 1:1.5 mostraron aún mayor fragmentación y una notoria disminución de tamaño de los gránulos (Figura 3D). Estos resultados fueron esperados ya que coincide con la morfología reportada por Bello-Pérez et al., 2010; Chi et al., 2008; Colussi et al., 2015; Sodhi & Singh, 2005; Sun et al., 2016; Zhang et al., 2009.

3.3. Efecto de la concentración de AnAc sobre el DS

Para determinar de manera cuantitativa el efecto que tuvo las RM de PS/AnAc se realizaron los cálculos del DS mediante titulación inversa y ^1H RMN. Los DS que se obtuvieron en la titulación inversa a las RM 1:0.5, 1:1 y 1:1.5 fueron 0.42, 0.64 y 0.73, sin embargo, estos resultados difieren significativamente respecto a los obtenidos por ^1H RMN, ya que los DS calculados fueron 0.14, 0.45 y 1.08, respectivamente, Tabla 1. Esta diferencia entre los valores se debe principalmente a la preparación de la muestra en la titulación inversa, ya que se forman aglomerados de almidón en el matraz donde se prepara la muestra, lo que puede ocasionar una incertidumbre en el cálculo del DS mediante este método.

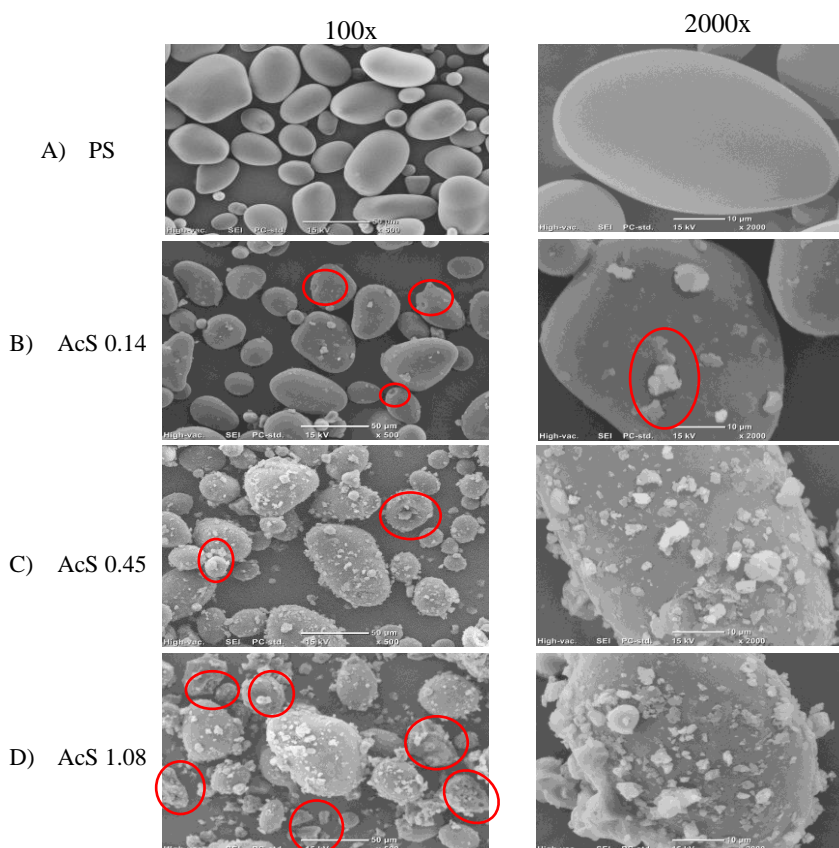


Figura 4. Micrografías de A) PS, y almidones acetilados a RM de B) AcS 0.14; 1:05, C) AcS 0.45; 1:1 y D) AcS 1.08; 1:1.5 esterificación en solución de AcAc a 70°C durante 120 minutos de reacción.

Por otra parte, los resultados de ^1H RMN permiten establecer una relación directa entre la RM de PS/AnAc y el DS, ya que conforme se incrementa la RM el DS también aumenta, lo cual coincide con el comportamiento observado en los espectros de FTIR y ^1H RMN. Además, estos resultados dejaron ver que se puede manipular el DS con la concentración de AnAc en la reacción.

Tabla 1. DS, η_{sp} y rendimiento de las reacciones de acetilación de PS a diferentes RM de PS/AnAc.

RM PS/AnAc	DS teórico	DS titulación	DS ^1H RMN	n_{sp}	Rendimiento (%)
PS	0.0	0.0	0.0	21.99	---
1:0.5	0.5	0.42	0.14	19.08	28
1:1	1	0.64	0.45	19.25	45
1:1.5	1.5	0.73	1.08	17.54	72

3.4. Efecto de la concentración de AnAc sobre el rendimiento de reacción y la n_{sp} del PS.

En la Tabla 1 se muestra que los valores de DS obtenidos por RMN para los almidones modificados con RM de PS/AnAc de 1:0.5, 1:1 y 1:1.5 fueron 0.14, 0.45 y 1.08, respectivamente. El rendimiento de la reacción de acetilación puede calcularse considerando que 1 mol de AnAc reacciona con un grupo -OH de la molécula de anhidroglucosa generando un DS = 1. A partir de esta consideración se puede determinar que los rendimientos de las reacciones de acetilación modificados con RM de PS/AnAc de 1:0.5, 1:1 y 1:1.5 fueron de 28%, 45% y 72 %, respectivamente. Estos valores de rendimiento dejan ver que a medida que la RM aumentó se incrementó la eficiencia de la reacción de acetilación.

La RM de PS/AnAc también afectó la n_{sp} de los AcS como se observa en la Tabla 1. La adición de 0.5 M de AnAc disminuyó el valor de n_{sp} de 21.99 a 19.08, lo cual constituyó una disminución de 13%. De manera sorprendente, la modificación del PS con 1 M de AnAc resultó en un material con una n_{sp} muy similar (19.25) al modificado con 0.5 M. Sin embargo, el PS acetilado con 1.5 M de AnAc mostró una n_{sp} de 17.54 lo que confirma que el aumento de la concentración de AnAc en el medio de reacción produce la hidrólisis de las cadenas de almidón durante el proceso de acetilación en medio ácido.

3.5. Efecto de la concentración de AnAc sobre la temperatura de gelatinización de PS.

El almidón nativo es semicristalino y la gelatinización es el proceso por el cual se rompe el orden cristalino para liberar las cadenas del polisacárido. En la reometría de torque del viscoamilógrafo de la suspensión acuosa de PS (Figura 5A) se observa que por debajo de los 60 °C el torque de la suspensión es prácticamente cero. Una vez que la temperatura llega al punto de inicio de la gelatinización (a), el torque aumenta dramáticamente debido a la liberación de las cadenas de almidón hasta llegar al pico máximo de torque de 750 U.B, que indica la temperatura de gelatinización (b). Conforme se va completando el proceso de gelatinización, el torque va disminuyendo gradualmente (c) hasta llegar a un valor casi

constante en la región de sostenimiento de la temperatura (d) y finalmente el torque empieza a aumentar conforme se va reduciendo la temperatura (e).

Para el caso de los AcS (Figura 5B) se observó que la temperatura de inicio de la gelatinización se presentó a tiempos superiores a las del PS (a), lo cual es contrario a lo esperado. Además, los valores de torque máximo de la suspensión de AcS presentaron valores menores de 350 U.B. (c), las cuales son inferiores en un 50 % con respecto al PS, lo que podría ser indicativo de la destrucción parcial de los gránulos de almidón durante el proceso de acetilación, como se observó en la fragmentación de los gránulos de almidón. Es importante mencionar, que en las suspensiones de AcS, a diferencia de la suspensión de PS, el torque continuo en crecimiento después de la ruptura total del granulo de almidón (c y d). Este resultado sugiere la posibilidad de que se hayan llevado a cabo asociaciones de los segmentos hidrófobos del AcS en el gel. Este fenómeno de asociación de los segmentos hidrófobos de los AcS podría explicar el ligero aumento de la n_{sp} del AcS modificado con un RM de 1:1, con respecto al AcS modificado con la RM = 1:0.5 (Tabla 1).

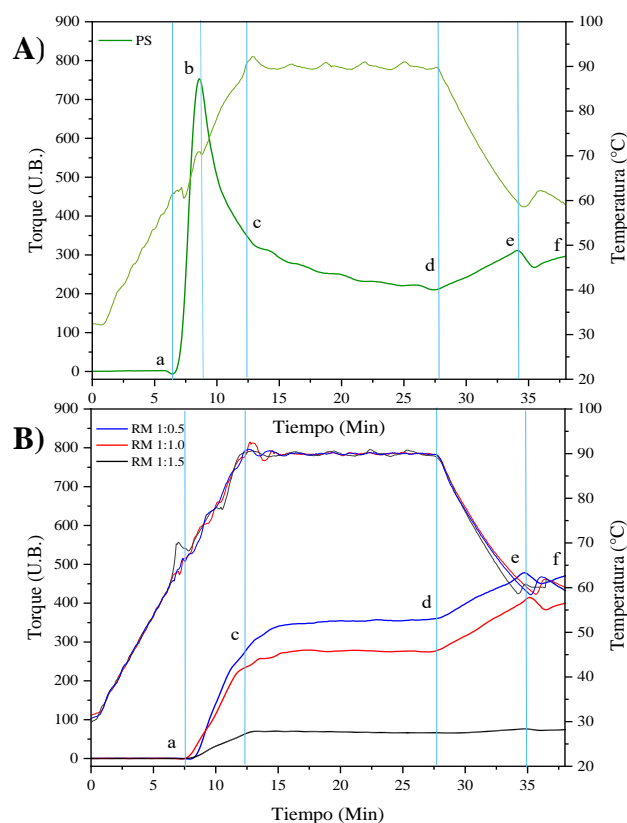


Figura 5. Viscoamiliograma que muestra el comportamiento del proceso de gelatinización del A) PS y B) AcS con RM de PS/AnAc de 1:0.5, 1:1 y 1:1.5, a una velocidad de calentamiento 5 °C/min de 30 a 90 °C y de 90 a 60 °C a una velocidad de enfriamiento de -5 °C/min.

3.6. Efecto de la fragmentación granular, hidrólisis y la asociación de regiones hidrófobas sobre el proceso de gelatinización en el viscoamilógrafo.

Para explicar mejor el efecto de la fragmentación granular, hidrólisis y la asociación de regiones hidrófobas sobre el proceso de gelatinización en el viscoamilógrafo se muestra la Figura 6, en el inciso A) se observa el comportamiento

conocido del PS durante la gelatinización, posteriormente en la Figura 6 B) se presenta el comportamiento de los AcS. Para el caso de los AcS en un inicio (a) ya se tienen cadenas libres de almidón por consecuencia de la hidrólisis y la disminución del tamaño de partícula por la fragmentación granular, las cuales tiene una parte hidrófoba, posteriormente se observó que con el inicio de la gelatinización la viscosidad comenzó a incrementar debido a que los gránulos que aún se encontraban en la solución comenzaron a hincharse provocando un incremento en la viscosidad (b), sin embargo, con el incremento de la temperatura la viscosidad continuo en crecimiento, hasta al llegar a la etapa de sostenimiento en donde la tendencia seguía, este comportamiento dio indicio de que existe formación de los dominios hidrófobos los cuales producen el aumento de la viscosidad. Esta determinación va de la mano con la η_{sp} ya que la formación de los dominios hidrófobos podría estar encubriendo el efecto de la hidrólisis de la reacción de acetilación.

Por otra parte, se realizaron películas con PS y los AcS por el método convencional o *casting* las cuales se exhiben en la Figura 7. En el caso de PS se observa que es totalmente transparente debido a que se perdió el orden cristalino del almidón con el proceso de gelatinización. Como resultado al realizar las películas de los AcS con RM de 1:0.5, 1:1.0, y 1:1.5 estas tuvieron un aspecto opaco en comparación de la de PS, lo cual ocurrió debido a la formación de las regiones hidrófobas que no permiten transmitir la luz. Estas regiones incrementan de tamaño conforme aumenta la RM de PS/AnAc Así mismo, estos dominios se pueden observar de forma física en forma de puntos blancos en las Figura 7B), C) y D).

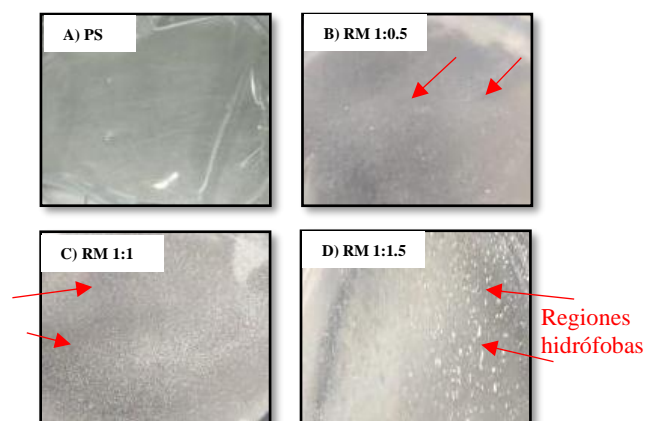


Figura 7. Películas de a) PS y AcS con DS de 0.14, 0.45 y 1.08

4. Conclusiones

Se llevó a cabo exitosamente la acetilación de PS utilizando RM de PS/AnAc de 1:0.5, 1:1 y 1:1.5 y logrando DS de 0.14, 0.45 y 1.08. El incremento de la RM de AnAc provocó una mayor fragmentación dando lugar a mayores zonas para la modificación, además esto dio lugar incremento en la eficiencia de la reacción de acetilación El análisis de η_{sp} y la evolución del torque en el amilograma demostró la parcial destrucción de los gránulos, la hidrólisis del almidón en medio ácido y la formación de asociaciones de los segmentos hidrófobos de los AcS que afectaba el proceso de gelatinización de PS.

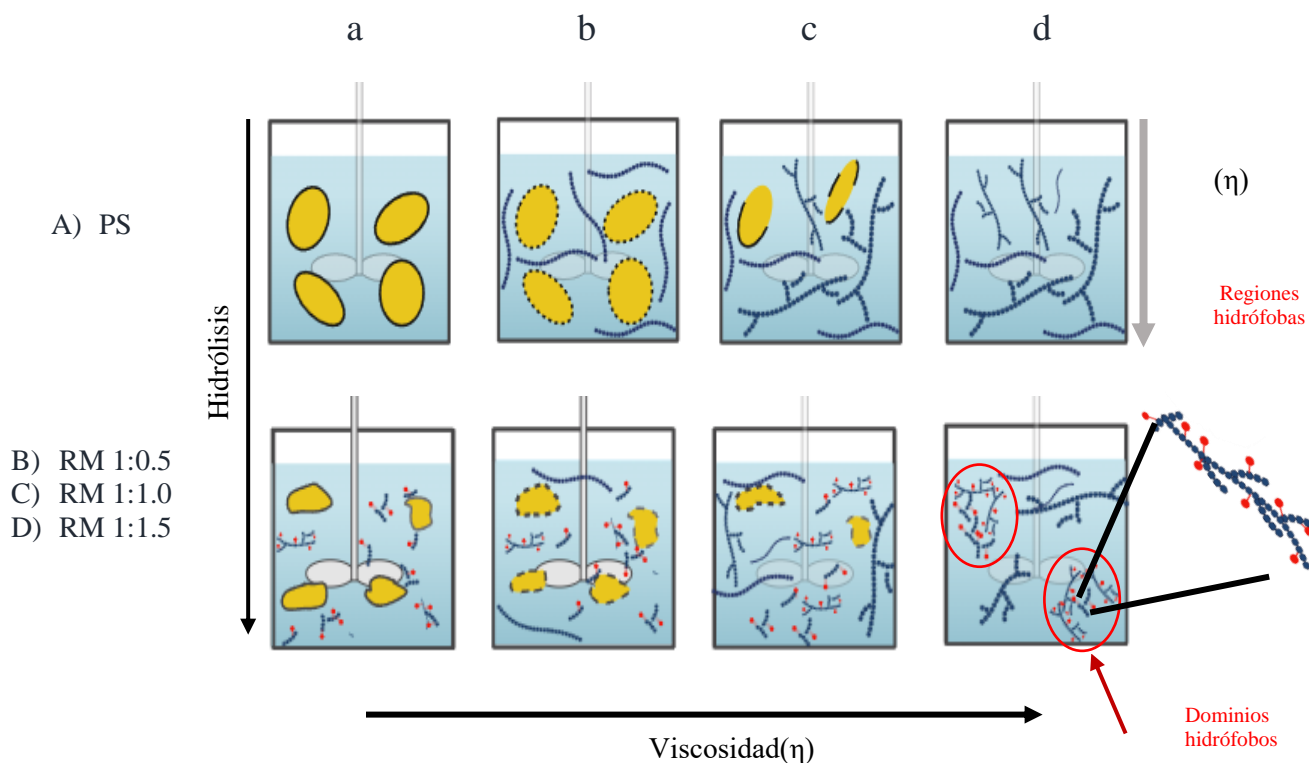


Figura 6. Representación del fenómeno de asociación de regiones hidrófobas en la gelificación del almidón acetilado en un intervalo de temperatura de 30 a 90 °C; a, b, c y d son las etapas de la gelificación del almidón en el viscoamiloógrafo.

Este trabajo dejó ver que se pueden obtener almidones con DS controladas, esto manipulando la concentración de AnAc, lo cual permitirá tener materiales reproducibles con propiedades específicas para determinadas aplicaciones, hasta ahora no se había podido controlar, limitando el uso del almidón como polímero de ingeniería.

5. Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT-México) por la beca para obtener el grado de maestría, de la misma forma al Centro de Investigación de Química Aplicada permitirme realizar el proyecto interno de maestría T21-37-FRG-HRLG. Además, al proyecto por corte tecnológico 6537 del CIQA, al proyecto de ciencia básica A1-5-34241 de la convocatoria 2017-2018 y al recurso interno 6537. Así como también al Laboratorio Nacional de Materiales Gráficos (LNMG) del CIQA, por su apoyo en la caracterización de los materiales. Finalmente, al Departamento de investigación en alimentos de la Universidad Autónoma de Coahuila (UAdeC),

6. Referencias

- Bello-Pérez, L. A., Agama-Acevedo, E., Zamudio-Flores, P. B., Mendez-Montealvo, G., & Rodríguez-Ambríz, S. L. (2010). Effect of low and high acetylation degree in the morphological, physicochemical and structural characteristics of barley starch. *LWT*, *43*(9), 1434–1440. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.04.003>
- Chi, H., Xu, K., Wu, X., Chen, Q., Xue, D., Song, C., Zhang, W., & Wang, P. (2008). Effect of acetylation on the properties of corn starch. *Food Chemistry*, *106*(3), 923–928. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.07.002>
- Colussi, R., El Halal, S. L. M., Pinto, V. Z., Bartz, J., Gutkoski, L. C., Zavareze, E. da R., & Dias, A. R. G. (2015). Acetylation of rice starch in an aqueous medium for use in food. *LWT - Food Science and Technology*, *62*(2), 1076–1082. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.01.053>
- Elomaa, M., Asplund, T., Soiminen, P., Laatikainen, R., Peltonen, S., Hyvärinen, S., & Urtti, A. (2004). Determination of the degree of substitution of acetylated starch by hydrolysis, ¹H NMR and TGA/IR. *Carbohydrate Polymers*, *57*(3), 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.05.003>
- Goheen, S. M., & Wool, R. P. (1991). *Degradation of Polyethylene-Starch Blends in Soil*.
- Hadi, N. A., Wiege, B., Stabenau, S., Marefati, A., & Rayner, M. (2020). Comparison of three methods to determine the degree of substitution of quinoa and rice starch acetates, propionates, and butyrates: Direct stoichiometry, FTIR, and ¹H-NMR. *Foods*, *9*(1). <https://doi.org/10.3390/foods9010083>
- Jiang, T., Duan, Q., Zhu, J., Liu, H., & Yu, L. (2020). Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, *3*(1), 8–18. <https://doi.org/10.1016/J.AIEPR.2019.11.003>
- Kumar, R., & Khatkar, B. S. (2017). Thermal, pasting and morphological properties of starch granules of wheat (*Triticum aestivum* L.) varieties. *Journal of Food Science and Technology*, *54*(8), 2403–2410. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2681-x>
- Miladinov, V. D., & Hanna, M. A. (2000). Starch esterification by reactive extrusion. In *Industrial Crops and Products* (Vol. 11). www.elsevier.com
- Rodríguez-González, F. J., Ramsay, B. A., & Favis, B. D. (2004). Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. *Carbohydrate Polymers*, *58*(2), 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.002>
- Singh, J., Kaur, L., & Singh, N. (2004). Effect of acetylation on some properties of corn and potato starches. *Starch/Stärke*, *56*(12), 586–601. <https://doi.org/10.1002/star.200400293>
- Sodhi, N. S., & Singh, N. (2005). Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. *Journal of Food Engineering*, *70*(1), 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.09.018>
- Sun, S., Zhang, G., & Ma, C. (2016). Preparation, physicochemical characterization and application of acetylated lotus rhizome starches. *Carbohydrate Polymers*, *135*, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.090>
- Wang, L., Wang, W., Wang, Y., Xiong, G., Mei, X., Wu, W., Ding, A., Li, X., Qiao, Y., & Liao, L. (2018). Effects of fatty acid chain length on properties of potato starch–fatty acid complexes under partially gelatinization. *International Journal of Food Properties*, *21*(1), 2121–2134. <https://doi.org/10.1080/10942912.2018.1489842>
- Wang, X., Gao, W. Y., Zhang, L. M., Xiao, P. G., Yao, L. P., Liu, Y., Li, K. F., & Xie, W. G. (2008). Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yam starch acetates with different degrees of substitution. *Science in China, Series B: Chemistry*, *51*(9), 859–865. <https://doi.org/10.1007/s11426-008-0089-1>
- Wang, X., Huang, L., Zhang, C., Deng, Y., Xie, P., Liu, L., & Cheng, J. (2020). Research advances in chemical modifications of starch for hydrophobicity and its applications: A review. *Carbohydrate Polymers*, *240*, 116292. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2020.116292>
- Xu, J., & Shi, Y. C. (2019). Position of acetyl groups on anhydroglucose unit in acetylated starches with intermediate degrees of substitution. *Carbohydrate Polymers*, *220*, 118–125. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2019.05.059>
- Zhang, L., Xie, W., Zhao, X., Liu, Y., & Gao, W. (2009). Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yellow ginger starch acetates with different degrees of substitution. *Thermochimica Acta*, *495*(1–2), 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.05.019>