
*Obtención y caracterización de almidón de plátano (*Musa paradisiaca* L.) acetilado a diferentes grados de sustitución*

Rodolfo Rendón-Villalobos^{1,2}; Edgar García-Hernández^{1*}; Marisol Güizado-Rodríguez³; René Salgado-Delgado¹ y Norma A. Rangel-Vázquez⁴

¹División de Estudios de Postgrado e Investigación y Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica del Instituto Tecnológico de Zacatepec. Calzada Instituto Tecnológico 27, Col. Ampliación Plan de Ayala, CP 62780, Zacatepec, Morelos, México. ²Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del IPN, Apartado postal 24 CP 62731, Yautepec, Morelos, México. ³CIICaP, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col Chamilpa, CP 62209, Cuernavaca, Morelos, México. ⁴Instituto Tecnológico de Querétaro. Avenida Tecnológico Esquina Mariano Escobedo S/N Col. Centro, CP 76000, Querétaro, Querétaro, México.

*Preparation and characterization of banana starch (*Musa paradisiaca* L.) acetylated to different degrees of substitution*

*Obtenció i caracterització de midó de plàtan (*Musa paradisiaca* L.) acetilat a diferents graus de substitució*

Recibido: 10 de agosto de 2009; última revisión: 22 de febrero de 2011; aceptado: 23 de febrero de 2011

RESUMEN

El almidón fue aislado de frutos inmaduros de plátano y fue modificado químicamente con anhídrido acético en la presencia de una base para mejorar las propiedades funcionales del almidón nativo. El almidón nativo primero reaccionó a 123 °C con 55,5 mL de anhídrido acético, con un tiempo de acetilación de 90 min. El máximo grado de sustitución bajo esas condiciones fue de 1,05. Fueron investigadas las propiedades térmicas del almidón modificado con el fin de determinar su potencial aplicación como polímero biodegradable para aplicaciones comerciales. Los gránulos de almidón fueron de forma oval y elongada con una longitud de 27,26 µm; la modificación mostró cambios grandes en el tamaño. Los cambios morfológicos fueron observados por lo menos en la región superficial de los gránulos. Un patrón de difracción de rayos X (RX) tipo C se presentó en el almidón nativo de plátano y algunos cambios fueron observados después de la acetilación.

Palabras clave: almidón, modificación química, acetilación, RX.

SUMMARY

Starch was isolated from unripe plantain fruit and it was chemically modified with acetic anhydride in the presence of a base to improve upon the functional properties of native plantain starch. Native starch first reacted at 123 °C with 55.5 mL of acetic anhydride for different times; with a time of acetylation of 90 min. Maximum grade of substitution under these conditions is 1.05. Thermal properties of modified starch were investigated in order to determine their potential use as biodegradable polymers for commercial application. The granules were oval and elongated in

shape with 27.26 µm in length; modification showed major changes in size. Morphological change was observed at least at the surface of the granular region. 'C' type X-ray diffraction (XR) was shown by native plantain starch and some changes were noticed after acetylated.

Keywords: starch, chemical modification, acetylation, XR.

RESUM

S'aïlla el midó de fruits immadurs de plàtan i es modifica químicament amb anhídrid acètic en presència d'una base per millorar les propietats funcionals del midó natiu. El midó natiu es fa reaccionar primer a 123 °C amb 55,5 mL d'anhídrid acètic, amb un temps d'acetilació de 90 min. El màxim grau de substitució sota aquestes condicions és d'1,05. S'investiguen les propietats tèrmiques del midó modificat per tal de determinar el seu potencial d'aplicació com a polímer biodegradable per a aplicacions comercials. Els grànuls de midó són de forma oval i elongada amb una longitud de 27,26 micres; la modificació comporta grans canvis en la mida. Els canvis morfològics s'observen, si més no, en la regió superficial dels grànuls. El midó natiu de plàtan presenta un patró de difracció de raigs X (RX) tipus C i s'observen alguns canvis després de l'acetilació.

Mots clau: midó, modificació química, acetilació, RX.

* Autor de correspondencia: eddgarcia@hotmail.com

1. INTRODUCCIÓN

El incremento en uso de polisacáridos naturales y modificados ha resultado en un creciente interés en el almidón debido a su excelente biodegradabilidad, característica no tóxica, bajo costo y naturaleza abundante [1]. El almidón, es el polisacárido de reserva en las plantas, consiste de dos familias de macromoléculas, amilosa y amilopectina que difieren en la estructura molecular, propiedades físicas y biológicas [2-4]. La amilosa, es esencialmente un polímero, en el cual las unidades de anhidro glucosas están presentes y unidas en mayor parte por enlaces glucosídicos α -(1-4) [5]. La otra fracción del almidón es la amilopectina, que son moléculas más grandes que la amilosa y contienen enlaces glucosídicos α -(1 \rightarrow 4) y α -(1 \rightarrow 6) y ramificaciones que dan a su forma molecular la semejanza a un árbol [6]. El almidón es considerado como un atractivo, debido al enorme potencial para las diversas aplicaciones en el sector alimentario e industrial [7]. Sin embargo, la estructura nativa del almidón puede ser menos eficiente debido a que las condiciones del proceso reducen su uso en aplicaciones industriales debido a su fragilidad, el deterioro de las propiedades mecánicas a condiciones ambientales por la exposición con la humedad, la reducida procesabilidad debido a su alta viscosidad, su incompatibilidad con algunos solventes y polímeros, descomposición térmica, alto nivel de retrogradación y sinéresis [8,9], por lo cual, requieren de una modificación de las inconvenientes propiedades físicas y químicas del almidón [10,11]. La modificación química del almidón está directamente relacionada con las reacciones de los grupos hidroxilo (OH) del polímero de almidón, para ajustar sus propiedades para propósitos específicos [12,13], como ha sido por ejemplo el volver al almidón más hidrofóbico por medio de reemplazo de estos grupos con grupos éster o éter [14-19].

Esta tipo de modificación química recibe el nombre de acetilación del almidón y es un método muy prometedor, ya que éste puede ser llevado a cabo con relativa facilidad, cambiando significativamente las propiedades de este biopolímero, como son: disminuir la temperatura de gelatinización, retardar la retrogradación y mejorar la estabilidad térmica [20-22]. Estos cambios están en función del grado de acetilación o grado de sustitución, parámetro que marca el uso e interés por los diversos campos de la industria química, farmacéutica, alimentaria, entre otras. De esta manera se tiene que los almidones acetilados con un grado de sustitución de 0,01 – 0,2 han sido aprobados por la Agencia de Alimentos y Medicinas (FDA, por sus siglas en inglés), para su uso en alimentos para proveer estabilidad, textura [10, 23-25]. Por otro lado, aquellos con grado de sustitución, considerados como moderados y altos (de 0,5 – 3,0), son candidatos para su uso en las áreas ingenieriles [14, 26-27]. Mundialmente, la industria del almidón está limitada a unos cultivos tradicionales, como maíz, papa, trigo y arroz. Desde hace algún tiempo se ha venido estudiando la incorporación de materias primas no convencionales, provenientes de tubérculos y frutos que sean de importancia comercial y nutricional lo que hace que se busquen fuentes alternas para la extracción de este biopolímero para satisfacer la necesidad del sector industrial que lo utiliza como materia prima en el desarrollo de nuevos productos. En este trabajo se plantea como propuesta de fuente alterna, el almidón de plátano macho, un fruto climatérico subutilizado con

pérdidas en su producción de entre 30 y 50% cada año [28]. Dada su composición química de hasta un 71% de almidón en base seca [29], se puede considerar como un recurso potencial para obtener almidón el cual es modificado químicamente con ácidos orgánicos que conlleva a la generación de nuevos materiales con propiedades físicas y químicas que podrán utilizarse ampliamente en las industrias de la química fina, cosmética y alimentos. Así mismo, el almidón modificado, al poseer carácter biodegradable, ayudaría a la disminución de contaminantes de residuos sólidos.

Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo fue obtener y caracterizar un material biodegradable mediante una modificación química del almidón de plátano con un derivado de un ácido orgánico, que presente de mediano a alto grado de sustitución y que puedan tener propiedades como la hidrofobicidad y aplicaciones en diversas industrias, tales como la alimentaria, farmacéutica, cosmética, textil y papel, donde no sólo debe tenerse presente la cantidad sino el tipo de almidón a emplear.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El almidón nativo fue aislado de plátanos de la variedad "macho" en estado fisiológico verde, de acuerdo a la metodología propuesta por Flores-Gorosquieta *et al.* [29]. Los reactivos que se utilizaron fueron de grado reactivo.

2.1. Materiales

Todos los reactivos que se utilizaron fueron de grado reactivo y se muestran en la tabla 1.

Tabla 1.- Características de reactivos empleados para la modificación química del almidón y diferentes determinaciones del almidón acetilado.

Nombre del compuesto	No. CAS	Casa Comercial	Pureza	Peso molecular
Anhidrido acético	108-24-7	Aldrich	99.0 %	102.09
Hidróxido de sodio	1310-73-2	Fermont	99.5 %	40.0
Acetona	67-64-1	Baker	99.5 %	58.08
Etanol	64-17-5	Fermont		46.07
Hidróxido de potasio	1310-58-3	Fermont	90.0	56.1
Fenoltaleína	77-09-8	Baker	> 90.0 %	318.327
Ácido clorhídrico	7647-01-0	Fermont	> 36.5 %	36.46
Bromuro de potasio	7758023	Baker	98.7 %	120.98
Tolueno	108-88-3	Baker	> 99 %	92.13

2.2. Métodos

2.2.1. Acetilación del almidón

Para llevar a cabo la modificación química del almidón se usó el método modificado de Mark y Mehlreter [30,31]. Para esto se utilizaron 30 g de almidón nativo (seco), se mezcló con anhidrido acético en proporción 1:2 (en base al peso), en un matraz de reacción de dos bocas de 200 mL. Después de una agitación a 200 rpm con un mezclador durante 5 minutos a temperatura ambiente y en una campana de extracción, se agregó una solución acuosa de NaOH al 50% en niveles de 0.5 y 0.1 (g/g del almidón), para estudiar los efectos de la cantidad del catalizador.

La temperatura en el matraz de reacción se incrementó a 123°C y se mantuvo durante los 60 minutos de la reacción, tomando alícuotas de 15 mL a los diferentes tiempos de reacción como fueron: 5, 15, 30, 45 y 60 minutos, las cuales fueron analizadas cuantitativamente para deducir la concentración del reactante. Se agregó agua destilada fría a cada una de las alícuotas para finalizar la reacción y, para enjuagar vigorosamente hasta eliminar el anhídrido acético, la muestra fue centrifugada (15 min a 3000 g). El almidón acetilado fue secado en una estufa a una temperatura de a 50°C durante 24 horas, una vez seco se realizó un tamizado en malla 40 (US) y almacenado en frascos herméticamente cerrados.

2.3. Determinación del Grado de Substitución (GS).

Primeramente se determinaron los grupos acetilo de acuerdo al método de Wurzburg [32], al cual se le realizaron algunas modificaciones, como fueron lavados con acetona para eliminar impurezas tales como ácidos grasos y sus sales.

2.3.1. Determinación de los grupos acetilo.

El almidón acetilado fue purificado mediante 3 lavados con acetona, para esto la muestra fue centrifugada durante 20 min a 3000 g. La pasta de almidón fue secada a temperatura ambiente, posteriormente, se molió en un mortero y se tamizó a malla 40 (US). Una muestra de almidón de 1,0 g fue colocada en un matraz erlenmeyer de 125 mL. Se agregó 50 mL de etanol al 75%, se colocó en un baño de agua a 50°C durante 30 minutos con agitación constante (300rpm). Una vez transcurrido el tiempo, se dejaron enfriar las muestras y se agregó 40 mL de KOH 0,5 N. Se adicionó 50 µL de fenolftaleína al 1%, se taparon los matraces y se llevó a cabo una agitación (300rpm) a temperatura ambiente durante 72 horas.

Se hicieron preparaciones por triplicado para obtener un valor medio, tanto del almidón nativo como del modificado. Transcurridas las 72 horas, las muestras fueron tituladas con HCl 0,5N; finalmente, el porcentaje de acetilo se calculó mediante la ecuación propuesta por Wurzburg [32]:

$$\% \text{ Acetilo} = \frac{[(\text{mL Blanco}) - (\text{mL Muestra})]}{(\text{N del HCl}) (0,043) (100) / \text{g muestra}}$$

En donde 0,043 corresponde a los mili equivalentes del grupo acetilo.

2.3.2. Obtención del GS.

El porcentaje de acetilos fue utilizado para calcular el grado de substitución con la formula:

$$\text{GS} = 162 \times (\% \text{ Acetilos}) / 4300 - (42 \times \% \text{ acetilos})$$

Donde, 162 es el peso molecular de la unidad anhidroglucosa (UAG); 4300 es 100 por el peso molecular del grupo acetilo y 42 es el peso molecular del grupo acetilo menos 1.

2.4. Análisis de Estabilidad Térmica.

Los análisis termogravimétricos (TGA) fueron realizados en un analizador termogravimétrico (Perkin-Elmer TGA 7, Norwalk, CT, USA). El instrumento fue calibrado con ní-

quel. Se emplearon muestras de 3 a 6 g que fueron colocadas en el sistema de balanza y calentadas de 100 hasta 550 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/minuto, en atmósfera de nitrógeno (60 mL/min).

Las temperaturas de salida fueron calculadas y graficadas empleando el software de TGA7 mediante intervalos de temperatura de 100 a 550 °C. Antes de realizar los análisis térmicos, las muestras fueron secadas en una estufa de convección durante 24 horas a una temperatura de 50 °C.

2.5. Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental (MEBA).

La utilización del MEBA posee dos ventajas fundamentales con respecto al MEB; la muestra no se recubre y, se puede trabajar con presiones altas. Para los análisis de microscopía electrónica de barrido, se empleó un equipo Phillips E-SEM XL 30, el cual posee un filamento de tungsteno con 30 KeV de energía máxima en el cañón y equipado con una microsonda de análisis químico elemental, con ventana de Berillium. El microscopio fue utilizado en modo ambiental.

2.6. Patrón de Difracción de Rayos X.

Los patrones de difracción de rayos X del almidón nativo y acetilado con diferentes grados de substitución se obtuvieron usando un equipo Rigaku D-MAX-2200, con una línea de radiación Cu K α , con una diferencia de potencial de 40 Kv y una densidad de corriente de 30 mA. Las muestras fueron colocadas en un portamuestra de aluminio y se realizó el barrido entre 3 y 40 grados (2 θ) con un paso angular de 0.05° y un tiempo de conteo por paso angular de 15 segundos.

2.7. Análisis estadístico.

Un diseño experimental completamente al azar fue utilizado para llevar a cabo las reacciones de acetilación. Se realizó una prueba de igualdad de medias (ANOVA) y si esta arroja $p < 0.01$, lo cual indicó que hay diferencia en las medias. Las diferencias estadísticas significativas entre las medias de las muestras fueron determinadas usando la prueba de Tukey para comparaciones múltiples con un nivel de confianza de 95%. Los análisis estadísticos fueron llevados a cabo con el software JMP ver 5.1.2 (SAS Institute Inc.).

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Porcentajes de acetilo y GS.

En las diversas aplicaciones de los almidones modificados químicamente, es importante conocer el GS, el cual está definido por el número promedio de grupos OH sustituidos por una unidad anhidroglucosa (UAG). Cada unidad anhidroglucosa tiene 3 grupos hidroxilo disponible en las posiciones 2, 3 y 6 que son químicamente activos, para un GS máximo de 3 [33,34]. El GS incrementó gradualmente a medida que el tiempo de reacción aumentaba, obteniéndose así un GS de 0,56 y 1,05 después de 60 minutos de reacción cuando se empleó la relación 1:2 y diferentes niveles de NaOH (Figura 1). Cuando se utilizó el nivel de

NaOH de 0,05 los valores de GS fueron de 0,22 y 0,56 a los 5 y 60 minutos de reacción, respectivamente. Estos valores fueron similares a los reportados de 0,45 por Xu *et al.* [35]. Tran *et al.* [36], Mormann y Al-Higari [37] reportaron valores de 0,020 y 0,01 para almidones acetilados de cassava y papa, respectivamente. Miladinov y Hanna [38], reportaron valores 0,0085 para un almidón alto en amilosa que reaccionó con anhídrido acético. El efecto de la adición del anhídrido acético así como diferentes niveles de NaOH sobre el % de acetilos y GS del almidón modificado, es mostrado en la tabla 2. El porcentaje de acetilos y GS progresivamente se incrementó con los tiempos de reacción y nivel de NaOH. Por ejemplo, el almidón de plátano con niveles de 0,1 de NaOH mostró el valor más grande en porcentaje de acetilos, variando de 15,98 a 21,93 mientras que el almidón con el nivel de 0,05 mostró un porcentaje, variando de 7,74 a 12,90, para la muestra con relación 1:2.

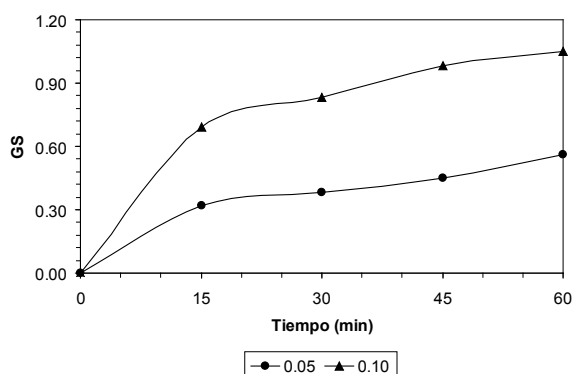


Figura 1.- Grados de sustitución de almidón de plátano modificado con una relación 1:2 y diferentes niveles de NaOH

Tabla 2.- Efecto del anhídrido acético en diferentes tiempos y niveles de NaOH sobre el % de acetilos y GS del almidón de plátano.

Nivel de NaOH	0,05			0,1	
	Relación Almidón:Anh. Acético	Tiempo (min)	(%) Acetilos*	(%) Acetilos*	GS
		15	7,74 ^a	15,48 ^a	0,69
		30	9,03 ^b	18,06 ^b	0,83
		45	11,75 ^c	20,64 ^c	0,97
		60	12,90 ^d	21,93 ^d	1,05

* Media de tres repeticiones \pm error estándar. Medias dentro de cada columna con la misma letra no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Los diversos valores del porcentaje de acétilo son parecidos a los ya reportados por Xu *et al.* [35], Mark y Mehlretter [30,31] y Khalil *et al.* [39] en donde, se llevó a cabo la modificación química del almidón bajo condiciones similares a las realizadas en esta investigación. De esta manera, los almidones que se obtuvieron con GS bajos (Tabla 1) pueden ser utilizados en la industria alimentaria como espesantes para mejorar la claridad de las pastas a bajas temperaturas; mientras que en la industria textil se sugiere como protector de fibras con respecto de la abrasión y el desgaste del hilado; en la industria papelera, para mejorar la impresión, porosidad y resistencia a la abrasión. En el

caso de los almidones con mediano y alto GS las aplicaciones recomendadas son; adhesivos, recubrimientos, filtros de cigarrillos, tabletas, plásticos biodegradables, producción de películas y adsorbentes de metales iónicos [40].

3.2. Análisis termogravimétricos (TGA).

Los análisis termogravimétricos fueron empleados para examinar el cambio en la estabilidad térmica provocado por la acetilación del almidón nativo. La Figura 2 presenta los resultados de los análisis de TGA para el almidón nativo y acetilado con diferentes GS. Se puede apreciar que la descomposición térmica de biopolímeros se presenta en tres etapas. La primera es atribuida a la pérdida de agua y se presenta en el intervalo de temperatura de 27 a 150 °C. La segunda corresponde al almidón, esta etapa inicia aproximadamente a los 280 °C con una descomposición máxima alrededor de 338 °C. La última etapa comprende al componente inorgánico, las cenizas que pudieran estar presentes en el biopolímero y las cuales descomponen a temperaturas mayores a los 400 °C. La pérdida de masa en la etapa 2 es mayor para el almidón nativo, alrededor de 53 %, mientras que para los almidones acetilados la pérdida de masa es menor, de 44 a 48 %. Este comportamiento comprueba que la descomposición térmica del almidón ocurre en la segunda etapa en donde además se observa un incremento de la temperatura de inicio de degradación al aumentar el GS. Esto se debe a que la modificación química que ha sufrido el almidón nativo y, como consecuencia con menos grupos hidroxilos expuestos, los cuales son susceptibles a la degradación, disminuyendo la pérdida de peso. Estos resultados son similares a los reportados por otros autores [24,35, 41, 42].

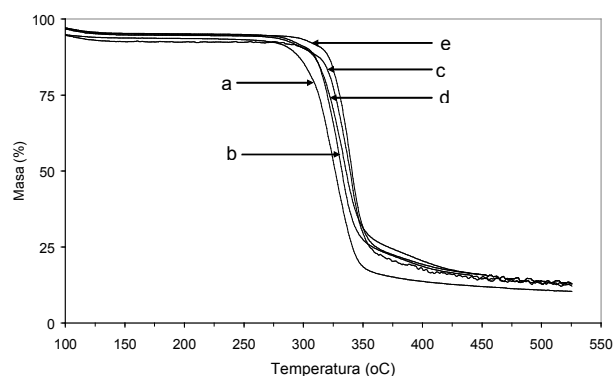


Figura 2.- Curvas de TGA para el almidón: nativo (a); con GS de 0,32 (b); 0,38 (c); 0,45 (d) y 0,56 (e).

3.3. Microscopía electrónica de barrido ambiental (MEBA).

La microscopía electrónica de barrido ambiental (MEBA), es una de las técnicas más versátiles para el estudio de superficies de distintos materiales gracias a la combinación de elevada resolución y gran profundidad de campo. En el campo de los polímeros, el tipo de microscopio electrónico de barrido que mejor se adapta a este tipo de muestras es el microscopio electrónico de barrido ambiental. En la figura 3, se observa que los gránulos del almidón nativo de plátano presentaron una superficie lisa y pulida dando una apariencia de suavidad y con formas irregulares ovaladas

y alargadas con un extremo truncado, semejantes a las reportadas por Kayisu y Hood [43] y Lii *et al.* [44].

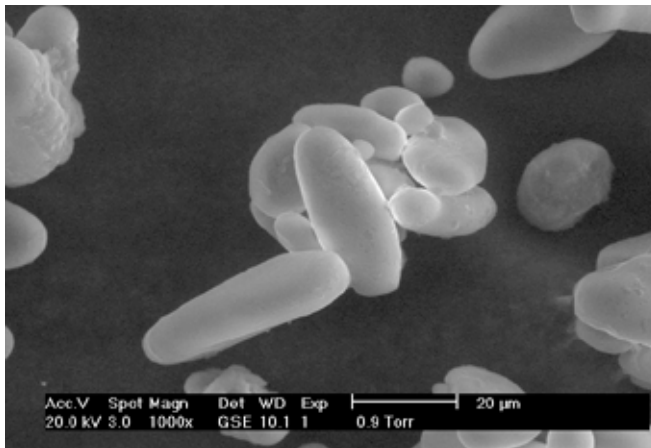


Figura 3.- Fotomicrografías de almidón nativo de plátano donde se puede apreciar la superficie lisa y pulida de los gránulos.

Los gránulos presentaron un diámetro promedio de 27.26 µm. Gránulos de diferentes variedades de plátano con formas ovaladas alargadas y con diámetro máximo de entre 6 a 80 µm han sido reportados en la literatura [45-47]. Los tamaños y forma de los almidones acetilados mos-

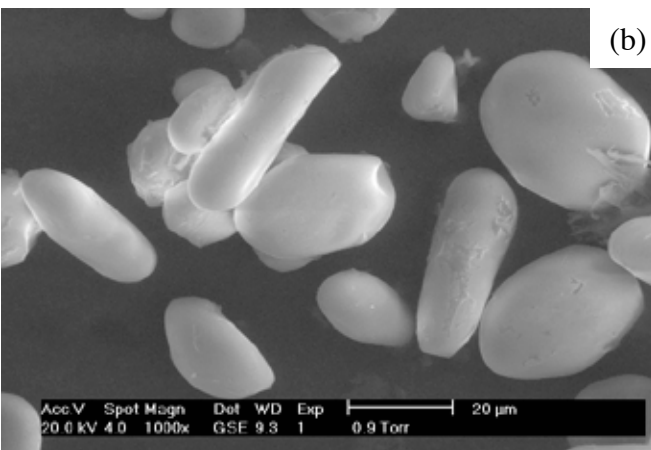
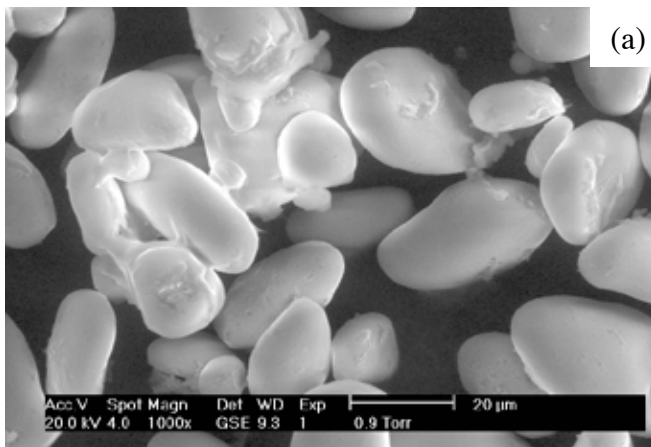


Figura 4.- Fotomicrografías de almidón de plátano acetilados con un nivel de NaOH de 0,05: (a) 30 minutos y GS de 0,37; (b) 60 minutos con GS de 0,56.

traron ligeras variaciones con respecto al almidón nativo. El tratamiento de la acetilación produjo una fusión de los gránulos (Figura 4), lo que se atribuyó a la introducción de grupos hidrofílicos a las moléculas de almidón, que resultó en el incremento de puentes de hidrógeno [48]. Las fotos del MEBA de los almidones acetilados claramente revelaron que a mayor porcentaje de acetilo y por consiguiente mayor GS, se obtienen más gránulos fusionados. Por otra parte, se observó como se inició un ligero daño gradual y superficial en el gránulo producto de la modificación. Como todo material, las propiedades físico-químicas y funcionales del almidón y sus productos dependen de su naturaleza y estructura [49,50], por lo cual fue de carácter relevante, caracterizar morfológicamente esta macromolécula proveniente del plátano macho como posible materia prima para la industria.

3.4. Difracción de Rayos X (RX).

Los espectros de difracción de rayos X evidencian la estructura parcialmente cristalina del almidón. Los gránulos de almidón analizados presentaron una mezcla entre los índices de cristalinidad del tipo A y B, también referido como tipo C, resultados que concuerdan con los reportados por Jane *et al.* [45] para almidón de plátano. En la Figura 5, se observaron los difractogramas del almidón nativo y los modificados utilizando el nivel de 0,05 de NaOH. Se apreció como la acetilación alteró el patrón de difracción del almidón nativo conforme el GS se incrementó. El patrón se caracterizó por presentar picos de fuerte intensidad para los ángulos 2-Theta: 17.5°, 20.1° y 26.1°.

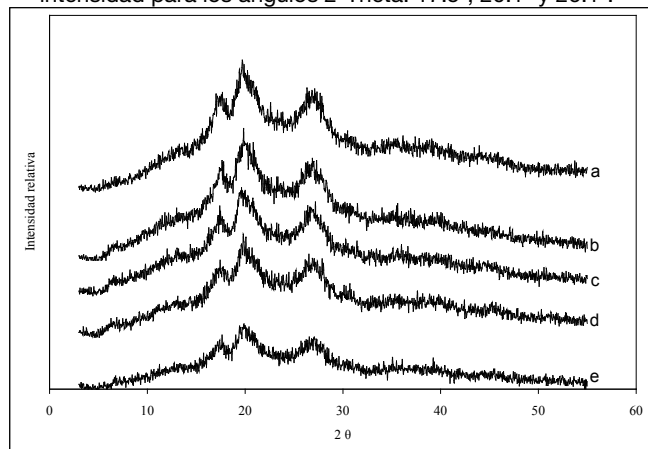


Figura 5.- Patrón de difracción de Rayos X de muestras de almidón nativo (a) y acetilado, con GS de 0,32 (b), 0,38 (c), 0,45 (d) y 0,56 (e), usando nivel de 0,05 de NaOH.

Las similitudes entre los patrones de difracción de RX de almidón nativo y acetilado, indicaron que los grupos acetilo entraron principalmente en las regiones amorfas (amilosa) del gránulo de almidón. El pico observado en el ángulo 2-Theta: 5.8° no es observado en los almidones Tipo A. Trazas de patrón de difracción B fueron observados por la amplitud de un pico pequeño en el ángulo 2-Theta: 17.6°, aunque fue más evidente en el ángulo 2-Theta: 19° y 26°, picos característicos del patrón tipo B. Es importante mencionar que los almidones acetilados con GS de 0,2 a 0,6 mantienen su cristalinidad tal como se puede apreciar en la Figura 5 y las propiedades que presentaron se caracterizaron en que fueron insolubles en agua pero con un alto grado de hinchamiento. Todas estas diferencias

indicaron que el almidón de plátano es una mezcla de los patrones de difracción A y B. Resultados similares han sido reportados por Lii *et al.* [44], Jane *et al.* [45] y Faisant *et al.* [51]. En los almidones acetilados, los picos mostraron diferentes intensidades cuando las condiciones de la modificación química fueron cambiando, específicamente en lo que respecta al nivel de catalizador adicionado a la reacción (Figura 6). Los picos subsecuentemente manifestaron menores intensidades cuando el GS progresivamente aumentó, lo que se atribuyó a la diferencia en la estructura granular del almidón, que se ve afectada por la introducción de los grupos acetilo dentro de la molécula del almidón [52].

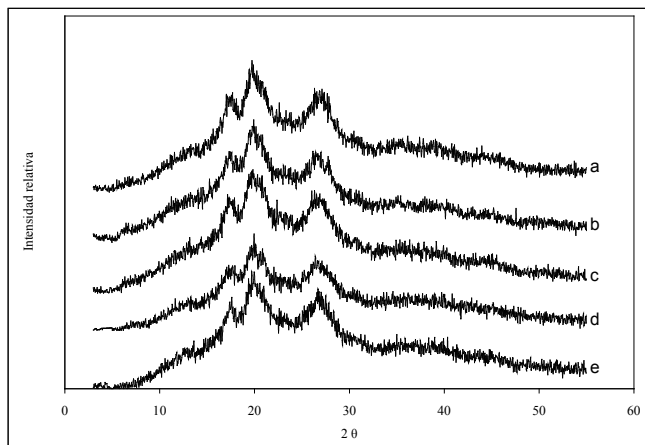


Figura 6.- Patrón de difracción de Rayos X de muestras de almidón nativo (a) y acetilado, con GS de 0,69 (b), 0,83 (c), 0,97 (d) y 1,05 (e), usando nivel de 0,1 de NaOH.

4. CONCLUSIONES

Este trabajo tuvo como objetivo la modificación química del almidón con anhídrido acético, variando la concentración del catalizador con el fin de obtener un material biodegradable para su potencial aplicación en diversas industrias. En este estudio se obtuvieron almidones modificados utilizando el proceso de acetilación y el cual fue llevado a cabo en forma sencilla y económica, implicando un alto grado de eficiencia con un bajo costo. Los tiempos de reacción fueron optimizados considerablemente para la obtención de los almidones acetilados. Esto a escala industrial es muy representativo ya que se pueden procesar más lotes de almidones modificados en menores tiempos. El GS varió de 0.32 a 1.05, respectivamente, de acuerdo a las condiciones de reacción. Lo cual convierte al almidón modificado en una materia prima útil para aplicaciones técnicas así como también como aditivo o polímero base en la industria química, debido principalmente a su carácter hidrofóbico producto de la acetilación. Los patrones de difracción de Rayos X mostraron en principio que el almidón nativo tiene un distintivo patrón tipo C y que después de la acetilación y conforme el GS aumenta, la estructura cristalina del almidón nativo gradualmente fue convertido a una estructura amorfa. La estabilidad térmica del almidón acetilado incrementó debido a la disminución en el número de grupos hidróxilo producto de la acetilación. Las fotomicrografías obtenidas por MEBA en las muestras de almidón nativo y acetilado, mostraron que algunos gránulos

de almidón se encuentran en forma individual y poseen forma irregular, la mayoría fueron ovalados, con un extremo truncado. El almidón nativo presenta superficies lisas y en los almidones acetilados la superficie podría llegar a ser áspera.

Estos estudios de modificación química del almidón se han ido incrementando principalmente hacia la búsqueda de nuevos productos aplicables en cada uno de los sectores de la industria química, debido a su propiedad biodegradable así como a la diversidad de propiedades que se pueden presentar según su modificación. Así mismo, se han realizado avances en las técnicas de caracterización que ayudan a entender la estructura y las propiedades de los almidones modificados.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Gerónimo Arámbula Villa y MC. Edmundo Gutiérrez Arias del CINVESTAV-Irapuato, México y a la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Zacatepec, México.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Laignel B, Bliard C, Massiot G, Nuzillard J M, *Carbohydrate Research*, **298**, 251 (1996)
2. Van den Koornhuysen N, Libessart N, Delrue B, Zabawinski C, Decq A, Iglesias A, Carton A, Preiss J, Ball S, *J. Biol. Chem.*, **271**, 16281 (1996)
3. Conn EE, Stumpf PK, Bruening G, Doi RH, "*Bioquímica Fundamental*". México: Ed. Limusa, 2000
4. Girke T, Tood J, Ruuska S, White J, Benning C, Ohlrogge J, *Plant Physiol*, **124**, 1570 (2000)
5. Lineback D R, Rasper V F, "Wheat Carbohydrates". En: Pomeranz Y (editor), *Wheat: Chemistry and Technology*. St. Paul Minnesota (EE.UU.): American Association of Cereal Chemists, Inc., 1998, p. 227-372.
6. Buléon A, Colonna P, Planchot V, Ball S, *Int. J. Biol. Macrom.*, **23**, 85 (1998)
7. Benavides C, "Quitina-Quitosa: Los polímeros del futuro". SENA-CDT -Regional Valle, Cali, Colombia. 2002, p. 6-61.
8. Fang J M, Fowler P A, Tomkinson J, Hill CAS, *Carboh. Polym.*, **50**, 429 (2002)
9. Gong Q, Wang L Q, Tu K, *Carboh. Polym.*, **64**, 501 (2006)
10. Lawal O S, Adebawale K O, Oderine R A, *African J. Biotech.*, **3**, 399 (2004)
11. Golachowski A, *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities, Food Science and Technology*, **6**, (2003) Available Online <http://www.ejpau.media.pl>
12. Fleche G, "Chemical modification and degradation of starch". En: Van Beynum G M, Roel J A (editores), *Starch Conversion Technology*. New York (EE.UU.): Marcel Dekker Inc., 1985, p. 73-99.
13. Taggart P, "Starch as ingredient: Manufacture and applications". En: Eliasson AC (editor), *Starch in food: structure, function, and applications*. New York (EE.UU.): CRC Press; 2004, p. 363-392.
14. Myers A M, Morell M K, James MG, Ball SG, *Plant Physiology*, **122**, 989 (2000)
15. Van Soest J J G, Vliegthart J F G, *Trends in Biotechnology*, **15**, 208 (1997)

16. Sagar A D, Merrill E W, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1647 (1995)
17. Aburto J, Alric I, Thiebaud S, Borredon E, Bikiaris D, Prinos J, Panayiotou C, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1440 (1999)
18. Neumann U, Wiege B, Warwel S, *Starch/Stärke*, **54**, 449 (2002)
19. Yu J G, Yang D Z, *Starch/Stärke*, **55**, 17 (2003)
20. Preiss J, "Plant starch synthesis". En: Eliasson AC (editor), *Starch in food: structure, function, and applications*. New York (EE.UU.): CRC Press; 2004, p. 3-56.
21. Wuzberg O B, Szymaski C D, *J. Agr. Food Chem.*, **18**, 997 (1970)
22. Díaz M M, Carreras C I, *Rev. Cubana Farm.*, **33**, 98 (1999)
23. Kaur L, Singh N, Sodhi N S, Gujral H S, *Food Chem.*, **79**, 177 (2002)
24. Xu Y, Miladinov V, Hanna M, *Cereal Chem.*, **82**, 336 (2005)
25. Thiebaud S, Tesis Doctoral. Toulouse, France. INP, 1996.
26. Jantas R, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2123 (1997)
27. Bayazeed A, Farag S, Shaarawy S, Hebeish A, *Starch/Stärke*, **50**, 89 (1998)
28. FAOSTAT, 2001
29. Flores-Gorosquera E, García-Suárez FJ, Flores-Huicochea E, Nuñez-Santiago MC, González-Soto RA, Bello-Pérez LA, *Acta Científica Venezolana*, **55**, 86 (2004)
30. Mark A M, Mehlreter C L, *Starch/Stärke*, **24**, 73 (1972)
31. Mark A M, Mehlreter C L, Process for making starch triacetates. Patent No.3795670. USA. 1974.
32. Wurzburg O B, "Acetylation". En: Whistler S, Wolfrom (editores), *Methods in carbohydrates chemistry*. EE.UU: Academic Press; 1964, p. 240.
33. Bertoft E, "Analysing starch structure". En: Eliasson A C (editor), *Starch in food: structure, function, and applications*. New York (EE.UU.): CRC Press., 2004, p. 57-96
34. Tessler M M, Billmers R L, *J. Environ. Polym. Degr.*, **4**, 85 (1996)
35. Xu Y X, Miladinov V, Hanna M A, *Cereal Chem.*, **81**, 735 (2004)
36. Tran T, Piyachomkwan K, Sriroth K, *Starch/Stärke*, **59**, 46 (2007)
37. Mormann W, Al-Higari M, *Starch/Stärke*, **56**, 118 (2004)
38. Miladinov V D, Hanna M A, *Ind. Crop. Prod.*, **11**, 51 (2000)
39. Khalil M I, Hashern A, Hebeish A, *Starch/Stärke*, **47**, 394 (1995)
40. Myllymäki V, Aksela R, Dissolution and delignification of lignocellulosic materials with ionic liquid solvent under microwave irradiation. WO Pat. 2005/017001 (2005)
41. Thiebaud S, Aburto J, Alric I, Borredon E, Bikiaris E, Prinos J, Panayiotou CJ, *Appl. Polym. Sci.*, **65**, 705 (1997)
42. Cyras B P, Vázquez A, Relación entre la estructura y las propiedades de películas de almidón químicamente modificado. INTEMA (CONICET). Universidad Nacional de Mar del Plata. (2003)
43. Kayisu K, Hood L F, *J. Food Sci.*, **46**, 1894 (1981)
44. Lii C Y, Chang S M, Young Y L, *J. Food Sci.*, **47**, 1493 (1982)
45. Jane J, Chen Y, Lee L F, Mc-Pherson A E, Wong KS, Radosavljevic M, Kasemsuwan T, *Cereal Chem.*, **76**, 629 (1999)
46. Zhang P, Whistler RL, BeMiller JN, Hamaker BR, *Carbohydr. Polym.*, **59**, 44 (2005)
47. Millán-Testa CE, Méndez-Montevalvo MG, Ottenhof M-A, Farhat IA, and Bello-Pérez LA, *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 495 (2005)
48. Singh N, Sandhu K S, Kaur M. *J. Food Engin.*, **63**, 441 (2004)
49. Mali S, Karam L B, Pereira L, Grossman M V, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **52**, 7720 (2004)
50. Mishra S, Rai T, *Food hydrocolloids*, **20**, 557 (2006)
51. Faisant N, Gallant D J, Bouchet B, Champ M, *Eur. J. Clin. Nutr.*, **49**, 98 (1995)
52. Singh V, Tiwari A, *Carbohydrate Research*, **343**, 151