

Influencia de la proporción de ácido esteárico en las propiedades de almidón modificado con ácido esteárico

Influence of the proportion of stearic acid on the properties of starch modified with stearic acid

Influência da proporção de ácido esteárico sobre as propriedades de amido modificado com ácido esteárico

Edwin A. Murillo¹

Forma de citar: Edwin A. Murillo, “Influencia de la proporción de ácido esteárico en las propiedades de almidón modificado con ácido esteárico”, *Respuestas*, vol. 22, no. 1, pp. 17-28, 2017.

Recibido:
Junio 8 de 2016

Aceptado:
Octubre 20 de 2016

Resumen

Antecedentes: Usualmente se han realizado modificaciones de almidón (Alm) con ácido esteárico (AE) en solución y empleando como catalizador persulfato de potasio. **Objetivo:** En este estudio se evaluó la influencia de la proporción de AE en las propiedades estructurales, térmicas, reológicas y morfológicas de muestras de Alm-AE obtenidas empleando el ácido p-toluensulfónico (p-TAS) como catalizador. **Metodología:** Las muestras de Alm-AE fueron preparadas usando un reómetro de torque. Las respectivas cantidades de Alm, AE y p-TAS (4 %), fueron llevadas al reómetro y mantenidas a 100 °C y una velocidad de agitación de 50 rpm. En todos los casos el tiempo de mezclado fue de 20 min. Las relaciones en peso de Alm:AE empleadas para obtener los materiales, fueron las siguientes: 70:30 (AE30), 60:40 (AE40) y 50:50 (AE50). **Resultados:** Se observó que después del incremento en el torque debido a la fusión del AE, se presentó otro aumento en éste, lo cual se atribuyó a la reacción de esterificación entre el Alm y el AE. El grado de esterificación incrementó con la cantidad de AE empleada en la preparación de los materiales. La modificación del Alm con el AE, causó una apreciable reducción de la cristalinidad de las muestras de Alm-AE. La muestra AE40, mostró el mayor comportamiento elástico. La muestra AE30 presentó el comportamiento más viscoso. **Conclusión:** Este estudio permitió obtener muestras de Alm-AE por un proceso en fundido y sin el uso de solventes orgánicos. La modificación del Alm con el AE, afecta las propiedades estructurales, térmicas y morfológicas de Alm.

Palabras clave: Almidón, ácido esteárico, propiedades.

Abstract

Background: usually have been realized modifications of starch (Alm) with stearic acid (AE) in solution and by employing as catalyzer potassium persulfate. **Objective:** In this study was evaluated the influence of the proportion of AE on the structural, thermal, rheological and morphological properties of the samples Alm-AE obtained employing p-toluenesulfonic acid as catalyzer. **Methods:** the samples Alm-AE were prepared by using a torque rheometer trade mark Thermo Scientific. The respective amounts of Alm, AE and p-TAS (4 wt%), were carried out to the rheometer and kept at 100 °C and to stirring rate of 50 rpm. In all cases the mix time was 20 min. The weight ratio of Alm-AE employed for obtaining the materials were the following: 70:30 (AE30), 60:40

¹Doctor en Ciencias Químicas,
Profesor e Investigador
Departamento de Química
edwinalbertomr@ufps.edu.co
ORCID 0000-0002-0617-2327
Universidad Francisco de Paula
Santander
Cúcuta-Colombia

(AE40) y 50:50 (AE50). **Results:** It was observed that after of the increasing on torque due to melting of AE, was presented another enhance in this, which was attributed to the esterification reaction between Alm and AE. Esterification degree increased with the AE amount employed in the preparation of the materials. The modification of the Alm with AE, caused an appreciable reduction of the crytallinity of the samples Alm-AE. The sample AE40, showed highest elastic behavior. The sample AE30 presented highest viscous behavior. **Conclusions:** this study allowed to obtain samples of Alm-AE by a molten process without use of organic solvents. The modification of Alm with AE, affect the structural, thermal and morphological properties of the Alm.

Keywords: starch, stearic acid, properties.

Resumo

Antecedentes: Geralmente tem-se realizado modificações do amido (Alm) com ácido esteárico (AE) em solução e empregando como catalizador persulfato de potássio. **Objetivo:** Neste estudo se avaliou a influência da proporção de AE nas propriedades estruturais, térmicas, reológicas e morfológicas de amostras de Alm-AE obtidas empregando o ácido *p*-toluenossulfônico (TsOH) como catalizador. **Metodologia:** As amostras de Alm-AE foram preparadas usando um reômetro de torque. As respectivas quantidades de Alm, AE e TsOH (4 %), foram levadas ao reômetro e mantidas a 100 °C a uma velocidade de agitação de 50 rpm. Em todos os casos o tempo de mistura foi de 20 minutos. As relações em peso de Alm:AE empregadas para obter os materiais, foram as seguintes: 70:30 (AE30), 60:40 (AE40) e 50:50 (AE50). **Resultados:** Observou-se que, após o aumento no torque devido à fusão do AE, outro aumento foi apresentado na mesma, o que foi atribuído à reação de esterificação entre Alm e AE. O grau de esterificação incrementou-se com a quantidade de AE empregada na preparação dos materiais. A modificação do Alm com o AE, causou uma apreciável redução da cristalinidade das amostras de Alm-AE. A amostra AE40, mostrou o maior comportamento elástico. A amostra AE30 apresentou o comportamento mais viscoso. **Conclusão:** Este estudo permitiu obter amostras de Alm-AE por um processo em fundido e sem o uso de solventes orgânicos. A modificação do Alm com o AE, afeta as propriedades estruturais, térmicas e morfológicas de Alm.

Palavras-chave: Amido, ácido esteárico, propriedades, TsOH.

1. Introducción

El Alm es un polisacárido hidrofílico, biodegradable, de bajo costo, pero tiene pobres propiedades mecánicas [1],[2]. A pesar de ello, este material ha surgido en la industria de empaques como un reemplazante de polímeros derivados de fuentes petroquímicas, los cuales no son biodegradables [3]. Este material también ha sido ampliamente empleado en la industria de alimentos, como formador de película y espesante [4]. El Alm, ha sido modificado para mejorar su funcionalidad, resistencia mecánica,

hidrofobicidad, resistencia a la cizalla, reducir la retrogradación y para emplearlo como agente compatibilizante [5]. En algunos estudios se han hecho modificaciones de Alm con algunas sustancias, tales como, óxido de propileno, anhídrido acético y anhídrido succínico, las cuales son derivados sintéticos [4,6]. Los residuos de estas sustancias, pueden permanecer en el material y ser transferidas a los alimentos, lo cual puede causar efectos nocivos para la salud [6]. Por lo tanto, el AE obtenido de fuentes renovables, el cual no es tóxico; ha surgido como una nueva alternativa para la modificación del Alm. En

la literatura se encuentran algunos reportes de estudios de modificaciones de Alm con AE (Alm-AE). Un Alm-AE, fue preparado empleando dimetil sulfóxido (DMSO) como solvente. La reacción entre el Alm y el AE, fue evidenciada por análisis infrarrojo (IR). El material obtenido fue empleado para compatibilizar mezclas de Alm y polietileno de baja densidad [7]. En otro estudio [8], se reportó la modificación de Alm con ácido oleico y AE en solución, el solvente empleado fue DMSO y como catalizador se empleó persulfato de potasio. La formación de los materiales fue verificada por análisis IR. Todos los materiales obtenidos, presentaron menor estabilidad térmica que el Alm. Los materiales fueron usados para la liberación controlada de medicamentos. En otra investigación, fueron obtenidas películas de Alm, glicerol y varios ácidos grasos (esteárico, palmítico y oleico [9]. La relación molar de Al-glicerol fue 1:0,25 y la de Al-ácidos grasos fue de 1:0,15. La temperatura de transición vítrea de las películas obtenidas con los ácidos grasos fue menor que la obtenida sin ellos. En otro estudio, Alm fue modificado con AE en solución empleando como solvente el DMSO, pero sin la presencia de un catalizador; todas las soluciones fueron transparentes y la cristalinidad de las muestras de Alm-AE fue menor que la del Alm [10].

El método que usualmente se emplea para modificar Alm con AE, utiliza solventes orgánicos, esto hace que no sea ambientalmente amigable. Además, comúnmente se ha empleado el persulfato de potasio como catalizador para las modificaciones en solución de Alm. La modificación en estado fundido ofrece un método más amigable con el medio ambiente. Además, de acuerdo a la revisión de la literatura no se han evidenciado estudios donde se evalúe el efecto de AE en las propiedades de los Alm-AE en estado fundido, empleando proporciones de AE entre 30 y 50 %, y usando ácido p-TAS como

catalizador. Por lo tanto, en este estudio se evaluará la influencia de la proporción de AE, en las propiedades estructurales, térmicas, reológicas y morfológicas de muestras de Alm-AE obtenidas empleando el ácido p-TAS como catalizador.

2. Materiales y Métodos

2.1 Materiales

El Alm de yuca, fue suministrado por la empresa Colombiana ALICO, con un porcentaje de amilosa del 17 % y de amilopectina del 83 %. El AE, p-TAS, hidróxido de potasio, fenolftaleína, xilol e isopropanol fueron proveídos por Sigma-Aldrich. La pureza de los reactivos fue superior al 97 %.

2.2 Preparación de los materiales

Las mezclas de Alm-AE fueron preparadas en un reómetro de torque marca Thermo Scientific. Las respectivas cantidades de Alm, AE y p-TAS (4 %), fueron llevadas al reómetro y mantenidas a una temperatura de 100 °C y una velocidad de agitación de 50 rpm. En todos los casos el tiempo de mezclado fue de 20 min. Las relaciones en peso de Alm:AE empleadas para obtener los materiales, fueron las siguientes: 70:30 (AE30), 60:40 (AE40) y 50:50 (AE50). La proporción del 20% de AE no fue considerada, ya que con esta proporción la mezcla presentaba una muy alta resistencia al mezclado, ya que la cantidad de AE no era suficiente para proporcionarle una viscosidad adecuada al material. La representación esquemática de la reacción que se llevó a cabo durante la modificación, es presentada en la Figura 1.

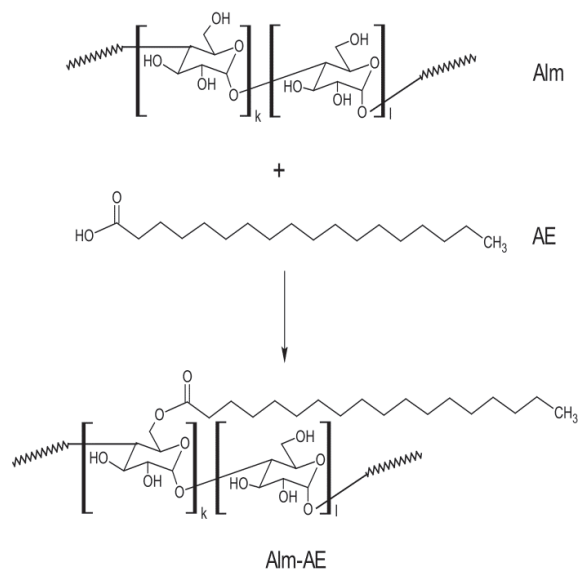


Figura 1. Representación esquemática de la reacción entre el Alm y el AE.

Fuente: Autor.

2.3 Caracterización de los materiales

Los análisis de valor ácido (VA), fueron realizados empleando la norma ASTM D 1639-90, esta metodología fue previamente reportada [11],[12]. Los análisis de IR, fueron realizados en un espectrómetro Perkin Elmer, modelo Spectrum One. En todos los casos se pesaron las mismas cantidades de muestra y de bromuro de potasio ultrapuro, y se obtuvieron unas pastillas, las cuales fueron llevadas al equipo, y se analizaron empleando 8 barridos y una resolución de 4 cm⁻¹. Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) fueron llevados a cabo en un equipo TA Instruments Q-100 a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, empleando una atmósfera de nitrógeno. Los análisis termogravimétricos (TGA) fueron hechos en un equipo TA Instruments Q-500, empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los análisis reológicos, se llevaron a cabo en un reómetro rotacional Malvern Kinexus, usando una geometría plato-plato de 20 mm de diámetro a una temperatura de 100 °C, bajo condiciones estáticas y dinámicas. Para el análisis bajo condiciones dinámicas, se empleó una deformación de 0,2 %. Los análisis de microscopia electrónica de barrido

(SEM) de las superficies criofracturadas de los materiales, fueron realizados en un microscopio JEOL JSM-6490LV, para ello las muestras se sometieron a un recubrimiento de oro mediante electrosputtering y los análisis se realizaron empleando una aceleración del voltaje del haz de 10 a 20 kV.

3. Resultados y análisis

La Figura 2 muestra el comportamiento reométrico de los materiales. A un tiempo mezclado de 1 min, se presenta un incremento del torque (Figura 2a), esto es debido a que inicialmente el AE no ha fundido y una vez se lleva a cabo este proceso, el torque se reduce. Alrededor de 10 min, se observa un aumento del valor del torque para las muestras AE40 y AE50, pero este fue mayor para la muestra AE50 (mayor cantidad de AE y posiblemente mayor grado de esterificación). Este comportamiento está relacionado con la presencia de la reacción de esterificación entre el Alm y el AE, lo cual aumenta la viscosidad, ya que incrementa el peso molecular de las cadenas y de igual manera su resistencia al mezclado. En el caso de la muestra AE30, el incremento del valor del torque fue el más bajo y este ocurrió a alrededor de 14 min. Esto se debió a la menor cantidad de AE utilizada para la preparación de esta muestra.

Las muestras exhibieron una reducción de la temperatura a un tiempo de mezclado entre 0 y 2,5 min. (Figura 2b), esto es atribuido al proceso de fusión del AE, el cual es endotérmico. Alrededor de 10 min, todas las muestras presentan otra disminución de la temperatura y luego un incremento de ésta, este comportamiento es acorde con el obtenido para el torque, lo cual es resultado de la reacción de esterificación entre el Alm y el AE.

El VA de las muestras Alm-AE fueron inferiores a los del AE (Figura 3a), esto es una indicación de que fue llevada a cabo la reacción de esterificación (Figura 1). Los VA de las

muestras Alm-AE, fueron muy similares, pero se observa un leve incremento con la cantidad de AE. La conversión de la reacción fue determinada relacionando el VA del AE con el de las muestras Alm-AE, para ello se empleó la misma metodología reportada para poliésteres polioles modificados [11]. La conversión de la reacción (Figura 3b), incrementó levemente con la cantidad de Alm, teniendo en cuenta que la cantidad de AE empleada en la preparación de las muestras, incrementó en

este sentido: $AE50 > AE40 > AE30$; esto indica que el grado de esterificación, aumentó con la cantidad de AE, ya que no se observaron grandes diferencias en la conversión de la reacción y ésta en todos los casos, fue mayor al 88 %. Además, con menor proporción de AE, el número de grupos ácidos de AE es bajo y la probabilidad de que queden grupos ácidos sin reaccionar es menor bajo las condiciones de preparación de los materiales.

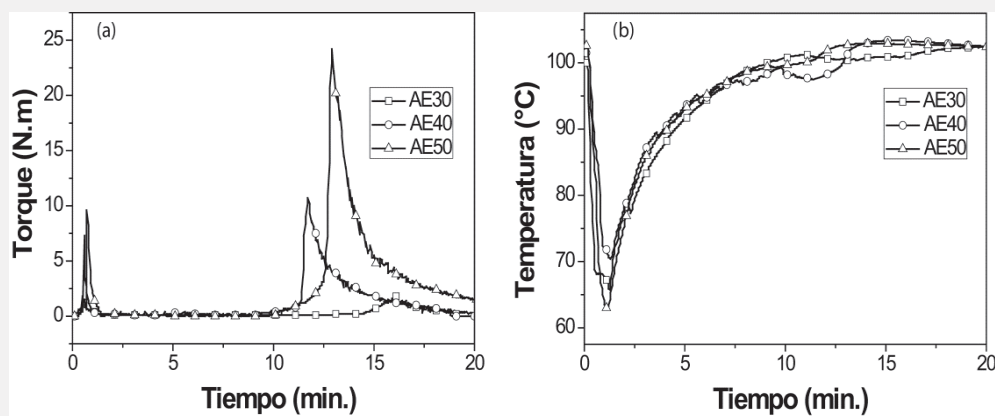


Figura 2. a) Torque vs tiempo y b) temperatura vs tiempo.

Fuente: autor

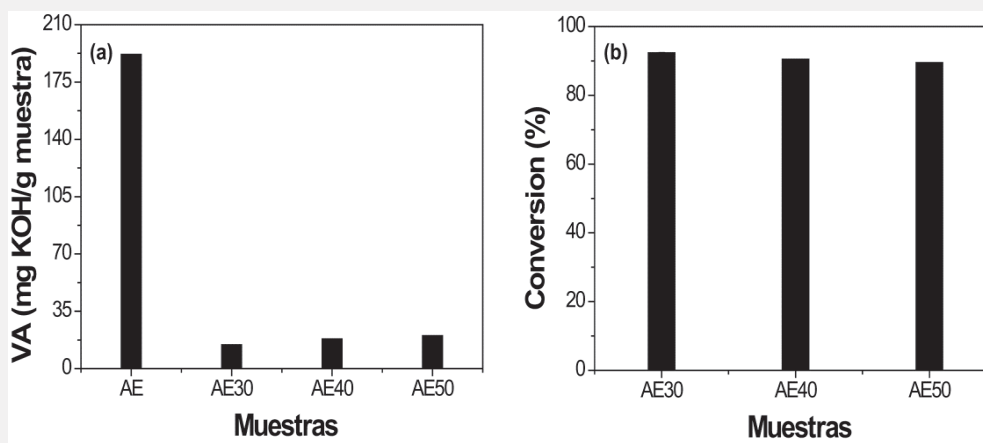


Figura 3. a) VA de las muestras y b) Conversión de la reacción.

Fuente: Autor

La Figura 4 presenta los espectro IR de las muestras. El Alm presenta picos característicos a 3400 cm^{-1} (estiramiento de grupos OH), 2935 cm^{-1} (estiramiento de CH_3 -), 1643 cm^{-1} (flexión de grupos OH) y 1161 cm^{-1} (vibración de enlaces C-O). El AE presentó

bandas características a 2853 y 2935 cm^{-1} , las cuales son debidas a estiramientos de $-\text{CH}-$, a 1700 cm^{-1} aparece una señal correspondiente a la vibración del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) (Figura 1). En la Figura 4, se puede observar que las muestras Alm-AE presentaron

algunos picos característicos de Alm y AE, pero la intensidad de estos es diferente. La señal de los grupos OH de las muestras Alm-AE, es menor que la del Alm, la señal de C=O (grupos ácidos) de las muestras Alm-AE es de menor intensidad que la del AE, además aparece un poco desplazada (1713 cm^{-1}); esta señal ha sido asignada a carbonilo de esteres y ácidos en mezclas de ácido esteárico, glicerol, Alm y poli(adipato de butileno-co-tereftalato) [13]. La señal debida a la flexión de los grupos OH que exhibió el Alm a 1643 cm^{-1} , presentó una disminución en las muestras de Alm-AE. La reducción de la intensidad de la señal de los grupos OH del Alm, el desplazamiento y reducción de la intensidad de la señal del grupo carbonilo, permiten evidenciar la formación de los Alm-AE, mediante reacción de esterificación (Figura 1). El mismo comportamiento fue observado para una muestra de Alm-AE obtenida en solución [7].

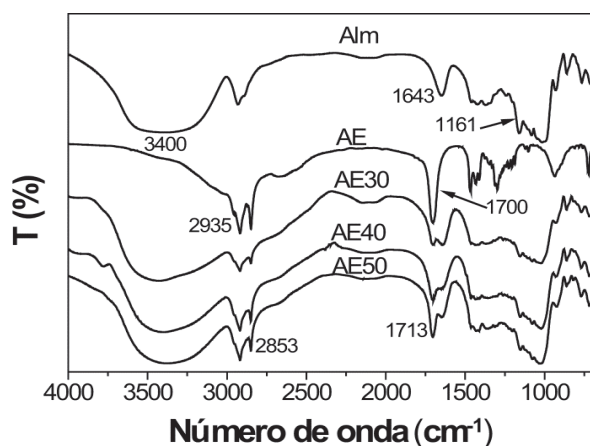


Figura 4. Espectros IR de las muestras.
Fuente: Autor

la muestra AE40 presentó una leve reducción en el empaquetamiento estructural. Los resultados de T_f permiten evidenciar que no hay una correlación entre ésta y la cantidad de AE empleada. La entalpia de fusión (ΔH_f) del AE fue muy superior a la de las muestras Alm-AE, esto indica que la cristalinidad del AE en las muestras disminuyó ostensiblemente y que esta incrementó con la cantidad de AE empleada. El Alm, no actúa como agente nucleante para el AE, ya que no se incrementó la ΔH_f del AE. Este resultado permite evidenciar una vez más que el AE reaccionó con el Alm. En un estudio de la modificación de Alm con AE, se observó que la ΔH_f de AE en las mezclas, es mucho menor que el reportado en la literatura [14]. Los resultados obtenidos por DSC, son principalmente debidos a las interacciones que posiblemente se llevaron a cabo entre las macromoléculas de Alm-AE.

La temperatura de descomposición térmica (T_d) del Alm y del AE fueron superiores a las de las muestras Alm-AE (Figuras 5b y 5c), esto es atribuido a la formación de esteres, los cuales tienen una baja energía de disociación. La T_d de los materiales fue muy similar e independiente del grado de esterificación, este resultado presenta una concordancia con los obtenidos del VA y de la T_f . En la Figura 5b, se observa una pequeña pérdida, alrededor de $150\text{ }^\circ\text{C}$ para las muestras Alm-AE, la cual puede estar relacionada con la pérdida de agua o descomposición térmica del p-TAS. Las muestras AE40 y AE50 presentaron una pequeña pérdida alrededor de $150\text{ }^\circ\text{C}$, la cual es debida a AE residual. En un estudio de la síntesis de nanopartículas entrecruzadas de Alm modificadas con AE [8], se observó una mayor T_d para los Alm-AE que para el Alm. La diferencia con los resultados obtenidos en este estudio, se atribuye al menor grado de modificación del Alm (1.4 %) obtenida por estos autores.

La Figura 5 presenta los termogramas de DSC (Figura 5a) y TGA (Figuras 5b y 5c). El Alm no exhibió una transición térmica, pero el AE y las muestras Alm-AE (Figura 5a) presentaron una temperatura de fusión (T_f). Los valores de T_f , se presentan en la Tabla I. Los valores de T_f de las muestras AE30 y AE50, fueron muy similares a los del AE, pero la T_f de la muestra AE40 fue inferior a la del AE; este comportamiento indica que solo

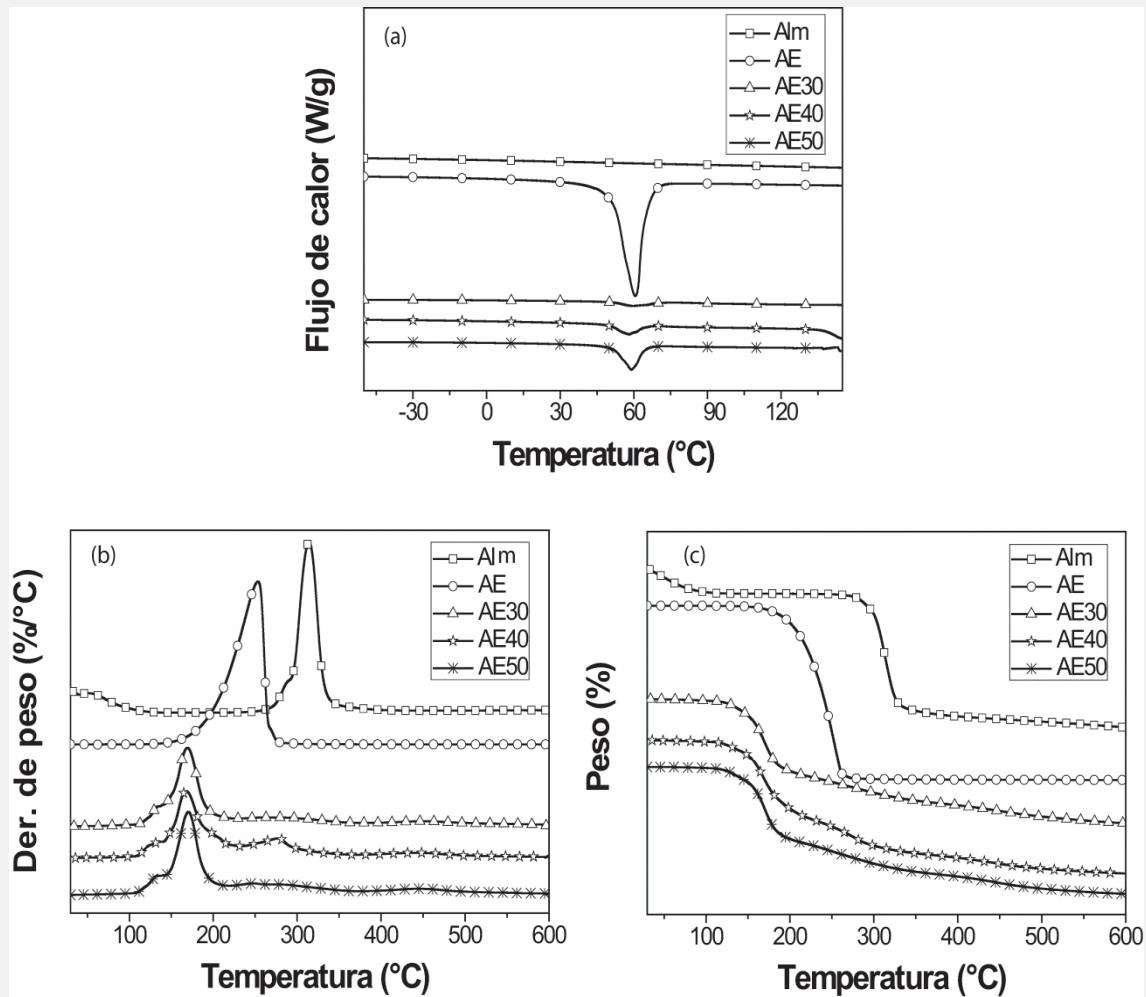


Figura 5. Termogramas de TGA y DSC de las muestras. a) Flujo de calor vs temperatura, b) Der. de peso vs temperatura y c) Peso vs temperatura

Fuente: Autor

Tabla I. Valores de T_g , T_f y ΔH_f de las muestras.

	Alm	AE	AE30	AE40	AE50
T_f (°C)	-	60,60	59,68	57,93	59,01
ΔH_f (°C)	-	165,30	6,35	12,23	28,68
T_d (°C)	314,3	186,87	136,54	136,00	135,4

Fuente: Autor

El comportamiento reológico de los Alm:AE, es presentado en la Figura 6. La Figura 6a, presenta el comportamiento reológico de las muestras bajo condiciones estáticas. Las muestras Alm-AE, presentaron un comportamiento reológico pseudoplástico. Además, a una velocidad de cizalla entre 10^{-1} y 10 s $^{-1}$, la viscosidad cinemática (η) se redujo al incrementar la cantidad de AE,

lo cual se debe a que en el mismo sentido incrementó el grado de esterificación y al haber mayor cantidad de AE, la fluidez será mayor (es un material cristalino y funde a la temperatura del proceso). Todas las muestras presentaron una reducción abrupta de η , pero para la muestra AE30, esta apareció a mayor velocidad de cizalla ($240,97$ s $^{-1}$), esta muestra fue obtenida con la mayor cantidad de Alm

y de acuerdo a los resultados, presenta una alta interacción de las cadenas a través de enlaces de hidrogeno de las macromoléculas de Alm, ya que presentó la mayor resistencia a la cizalla. En el caso de las muestras AE40 y AE50, la aparición de la inflexión para la muestra AE40 ocurrió a una menor velocidad de cizalla ($18,31 \text{ s}^{-1}$) que para la muestra AE50 ($47,13 \text{ s}^{-1}$), este resultado indica que la muestra AE50, presentó un mayor grado de interacciones y/o enmarañamiento que la muestra AE40.

El comportamiento reológico de los materiales bajo condiciones oscilatorias (Figura 6b), fue pseudoplástico, pero el orden seguido de viscosidad compleja (η^*) fue diferente al exhibido por h bajo condiciones estáticas (Figura 6a). Este comportamiento es debido a que bajo condiciones estáticas, ocurre una desestructuración total de la muestra, pero bajo condiciones oscilatorias, los análisis se hacen en la región viscoelástica lineal y la deformación de los materiales es totalmente elástica. La muestra AE40, presentó un incremento de η^* a una frecuencia angular de $64,05 \text{ s}^{-1}$. Esto se debe a la formación de una microestructura, la cual es capaz de deformarse elásticamente, este comportamiento, ya ha sido observado para dispersiones de Alm de yuca procesadas a diferentes temperaturas [15]. El incremento de η^* para las muestras AE30 y AE50, posiblemente aparece a mayor frecuencia angular que las empleadas en este estudio. La formación de la microestructura, ha sido asignada a la complejación de la amilosa con lípidos [16].

El comportamiento de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') con respecto a la frecuencia angular, es presentado en la Figura 6c. En el rango de frecuencia angular estudiado, el comportamiento de la muestra AE30 es principalmente viscoso, ya que solo a una frecuencia angular de $31,65 \text{ Hz}$, se presenta la transición de elástico a viscoso ($G' < G''$). La muestra AE40, presentó un comportamiento

elástico, ya que en todo el rango de frecuencia angular, G' fue mayor que G'' , esto corrobora la presencia de la microestructura, la cual es capaz de deformarse elásticamente. La transición de elástico a viscoso para la muestra AE50, apareció a $40,21 \text{ Hz}$. Por lo tanto, el orden en comportamiento elástico fue el siguiente: $AE40 > AE50 > AE30$, este comportamiento es independiente del grado de esterificación y de la cantidad de AE empleada, lo cual se atribuye a diferencias en varios aspectos tales como, grado de interacción entre las macromoléculas a través de enlaces de hidrogeno, arreglo u organización estructural y grado de formación de las microestructuras que se formaron.

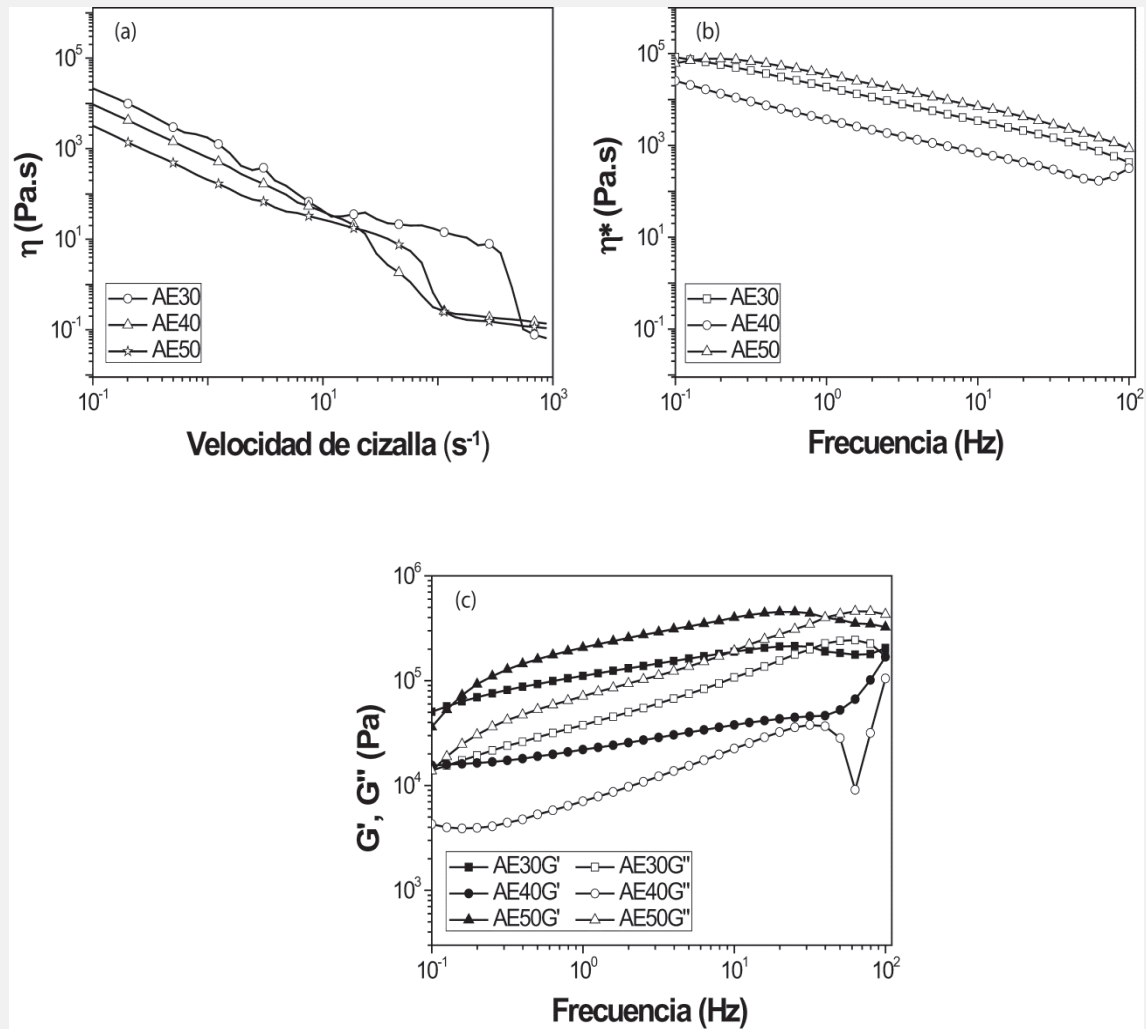


Figura 6. Comportamiento reológico de las muestras Alm-AE. a) η vs velocidad de cizalla, b) η^* vs Frecuencia y c) G' y G'' vs frecuencia.

Fuente: Autor

La figura 7 muestra las micrografías de las muestras obtenidas por análisis de SEM. Los gránulos de Alm redujeron su tamaño con respecto a los de Alm-AE y la morfología de las muestras presentó una mayor homogeneidad al incrementar el grado de esterificación y contenido de AE. Este resultado es una indicación de que el AE modificó la morfología del Alm, ya que la interacción entre las macromoléculas de Alm, fue reducida por la modificación de este con el AE, ya que el AE es una molécula hidrofóbica

y durante la modificación se reduce el número de grupos OH presentes en el Alm. En micrografías SEM de mezclas de Alm-glicerol-AE se observaron inhomogeneidades superficiales y con presencia de rugosidad [9]. En otro estudio de mezclas de Al-AE obtenidas en solución, se observaron gránulos de Alm en todas las micrografías, lo cual indica que la desestructuración del Alm es baja a diferencia de la modificación química [17].

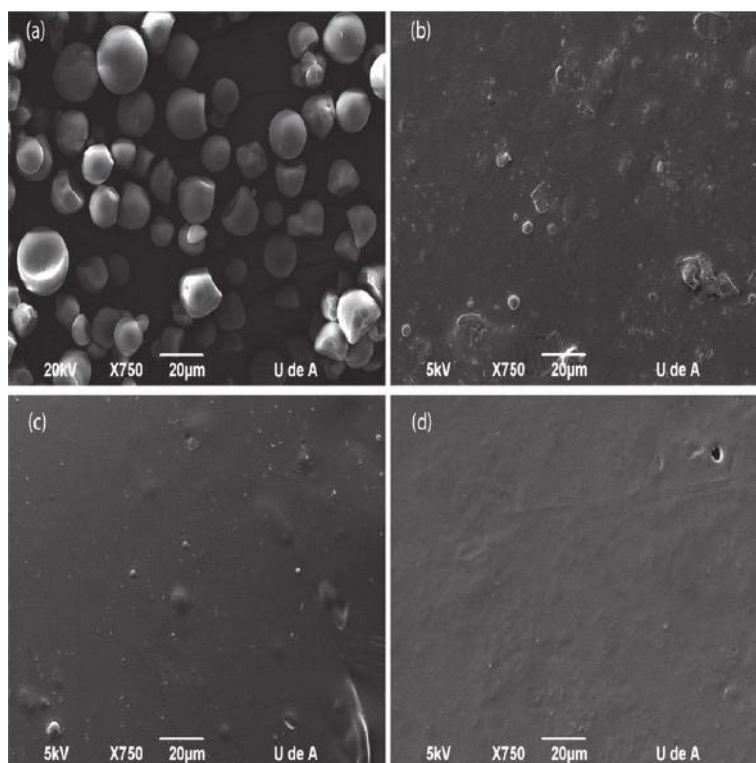


Figura 7. Micrografías de las muestras a) Alm, b) AE30, c) AE40 y d) AE50
Fuente: Autor

4. Conclusiones

La estabilización del torque alrededor de 20 min, indica que este es el tiempo requerido para la reacción. La reducción del VA exhibidos por las muestras con respecto al del AE, es una indicación de que gran parte del AE reaccionó. La muestra que mayor grado de modificación exhibió fue la AE50, ya que el porcentaje de conversión obtenido para esta muestra fue de $89,52 \pm 0,023 \%$ y para su preparación se empleó la mayor cantidad de AE (50 %). Por análisis IR, se observó que la intensidad de la absorción exhibida por el Alm a 3400 cm^{-1} (vibración de estiramiento de los grupos OH), fue menor en las muestras Alm-AE, lo cual indica que los grupos OH del Alm reaccionaron con el AE. La T_f del AE y la de las muestras Alm-AE, fueron muy similares, pero la ΔH_f de las muestras de Alm-AE fueron muy inferiores a la del AE, y ésta incrementó con el contenido de AE y grado de esterificación. La estabilidad térmica de las muestras Alm fue menor a las del AE y

Alm. Las muestras Alm-AE, presentaron un comportamiento principalmente pseudoplástico, y bajo condiciones estáticas la viscosidad se redujo con el incremento de la proporción de AE, lo cual se debe a que el AE le confiere más movilidad a las cadenas. Éste comportamiento fue independiente de la proporción de AE. Por análisis de SEM se pudo evidenciar que la muestra AE50, presentó la mayor homogeneidad y no exhibió gránulos de Alm, a diferencia de las otras muestras. Debido al alto grado de conversión obtenido en este estudio, las muestras de Alm-AE, pueden ser una gran alternativa para ser empleadas en la compatibilización de mezclas de Alm y polímeros hidrofóbicos.

5. Referencias

- [1] H. Chi, K. Xub, X. Wu, et al. "Effect of acetylation on the properties of corn starch" *Food Chemistry*, vol. 106, no. 3, pp. 923–928, 2008.

- [2] J. H. Yang, J. G. Yu and X. F. Ma. "Study on the properties of ethylenebisformamide and sorbitol plasticized corn starch (ESPTPS)". *Carbohydrate Polymers*, vol. 66, no. 1, pp. 110-116, 2006.
- [3] E. Vasiliadou, S. N. Raphaelides and E. Papastergiadis. "Effect of heating time and temperature on partially gelatinized starch fatty acid interactions" *LWT – Food Science and Technology*, vol. 60, no. 2, pp. 698-707, 2015.
- [4] Đ. Ačkar, J. Babić, A. Jozinović, et al. "starch modification by organic acids and their derivatives: a review". *Molecules*, vol. 20, no. 10, pp. 19554-19570, 2015.
- [5] J. Singh, L. Kaur and O. J. McCarthy. "Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications: a review". *Food Hydrocolloid*, vol. 21, no. 1, pp. 1-22, 2007.
- [6] T. V. D'Silva, J. R.N. Taylor, M. N, Emmambux. "Enhancement of the pasting properties of teff and maize starches through weteheat processing with added stearic acid". *Journal of Cereal Science*, vol. 53, pp. 192-197, 2011.
- [7] N. Khanonkon, R. Yoksana and A. A. Ogalec. "Effect of stearic acid-grafted starch compatibilizer on properties of linear low density polyethylene/thermoplastic starch blown film". *Carbohydrate Polymers*, vol. 137, pp. 165–173, 2016.
- [8] C. K. Simi and T. E. Abraham. "Hydrophobic grafted and cross-linked starch nanoparticles for drug delivery". *Bioprocess Biosystems Engineering*, vol. 30, no.3, pp. 173–180, 2007.
- [9] A. Jiménez, M. J. Fabra, P. Talens and A. Chiralt. "Phase transitions in starch based films containing fatty acids. Effect on water sorption and mechanical behavior". *Food Hydrocolloids*, vol. 30, no.1, pp. 408-418, 2013.
- [10] J. Gao, Z. G. Luo and F. X. Luo. "Ionic liquids as solvents for dissolution of corn starch and homogeneous synthesis of fatty-acid starch esters without catalysts". *Carbohydrate Polymers*, vol. 89, pp. 1215–1221, 2012.
- [11] R. Mesias and E. A. Murillo. "Hyperbranched Polyester Polyol Modified with Polylactic Acid". *J. Appl. Polym. Sci*, vol. 132, pp. 41589-41597, 2015.
- [12] E. A. Murillo, P. P. Vallejo and B. L. López. "Effect of Tall Oil Fatty Acids Content on the Properties of Novel Hyperbranched Alkyd Resins". *J. Appl. Polym. Sci*, vol. 120, no. 6, pp. 3151-3158, 2011.
- [13] M. M. Nobrega, J. B. Olivato, C. M. Müller and F. Yamashita. "Biodegradable Starch-Based Films Containing Saturated Fatty Acids: Thermal, Infrared And Raman Spectroscopic Characterization". *Polímeros*, vol. 22, no. 5, pp. 475-480, 2012.
- [14] S. akuzawa, S. Sawayama and A. Kawabata. "Selectivity and Thermal Properties of Various Starches Incorporating Free Fatty Acids". *Biosci. Biotech. Biochem*, vol. 59, no. 9, pp. 1605-1608, 1995.
- [15] M. Rao and J. Tattiyakul. "Granule size and rheological behavior of heated

tapioca starch dispersions”. *Carbohydr. Polym*, vol. 38, pp. 123-132, 1999.

- [16] F. J. Rodríguez, B. A. Ramsay, and B. D. Favis. Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. *Carbohydr. Polym*, 58, 139-147. (2004).
- [17] P. Liu, S. Sun, H. Lu, H. Hou and H. Dong. “Effect of the ways of adding stearic acid on properties of sweet potato starch and sweet-potato-starch-based films”. *Starch/Stärke*, vol. 68, no. 1-2, pp. 76–83, 2016.