

Efecto del glicerol como plastificante en películas de almidón de maíz modificado

The Effect of Glycerol as a Plasticizer in Modified Corn Starch Films

<https://doi.org/10.5281/zenodo.10045595>

AUTORES: Luis Alberto Cedeño Sares^{1*}
Gabriela Armijos Cabrera²
Daniel Arias-Toro³
Verónica Patricia Bravo Bravo⁴

DIRECCIÓN PARA CORRESPONDENCIA: lcedeno@utmachala.edu.ec

Fecha de recepción: 09 / 06 / 2023

Fecha de aceptación: 27 / 09 / 2023

RESUMEN

En esta investigación se determina el efecto del glicerol como plastificante en la obtención de películas biodegradables a base de almidón de maíz comercial modificado por acetilación. Los almidones se modificaron con tiempos de reacción entre 30 y 60 minutos, manteniendo constante el volumen del Anhídrido Acético como agente modificante y la temperatura de reacción; se evidenció que la modificación afectó significativamente la composición en carbohidratos, cenizas, humedad y fibras ($p < 0,05$) y afectó menos las proteínas ($p > 0,05$). En las propiedades funcionales se observaron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre los almidones. Se verificó, mediante análisis termogravimétrico, que el almidón nativo tiene mayor pérdida de peso en comparación con los almidones acetilados con tiempo de reacción diferentes. El almidón con alto grado de sustitución (GS= 0,021) se empleó en la elaboración de películas, a través del método Casting, para ello se empleó un diseño experimental de tipo factorial 2^3 , con concentraciones de almidón modificado de 2%, 4% y 6 % p/v y glicerol en concentraciones de 1%, 3% y 5 % p/v. Los resultados de las variables de respuesta (% Solubilidad y % Humedad), se interpretan a través del análisis estadístico ANOVA, pudiendo observar en el diagrama de Pareto y el gráfico de Superficie de respuesta, que, a mayor porcentaje de glicerol, las películas experimentan un

^{1*} Universidad Técnica de Machala; <https://orcid.org/0000-0002-4251-358X>; lcedeno@utmachala.edu.ec

² Universidad Técnica de Machala; <https://orcid.org/0000-0001-8391-3048>; gvarmijos@utmachala.edu.ec

³ Universidad Técnica de Babahoyo; <https://orcid.org/0000-0002-8167-2196>; dariast@utb.edu.ec

⁴ Universidad Técnica de Machala; <https://orcid.org/0000-0002-6175-0484>; vbravo@utmachala.edu.ec

incremento en la interacción con el almidón de maíz modificado ($p < 0.05$); caso contrario con la concentración de almidón de maíz modificado ($p < 0.05$). El modelo de regresión determinado para, %Humedad y %Solubilidad arrojan un R^2 ajustado de 97,1201 %, y 95,7232 %, respectivamente, por lo que cumplen con las condiciones necesarias para garantizar la obtención óptima del producto.

Palabras clave: *almidón, acetilación, películas, propiedades físicas*

ABSTRACT

In this research, the effect of glycerol as a plasticizer in the production of biodegradable films based on modified commercial corn starch by acetylation is determined. Starches were modified with reaction times ranging from 30 to 60 minutes, while keeping the volume of acetic anhydride as the modifying agent and the reaction temperature constant. It was observed that the modification significantly affected the composition in terms of carbohydrates, ash, moisture, and fibers ($p < 0.05$), while it had a lesser impact on proteins ($p > 0.05$). Significant differences ($p < 0.05$) in functional properties were observed among the starches. Through thermogravimetric analysis, it was verified that native starch had a greater weight loss compared to acetylated starches with different reaction times. Starch with a high degree of substitution ($DS = 0.021$) was used in the production of films through the casting method, employing a 2^3 factorial experimental design with modified starch concentrations of 2%, 4%, and 6% w/v and glycerol concentrations of 1%, 3%, and 5% w/v. The results of the response variables (% Solubility and % Moisture) were interpreted through ANOVA statistical analysis. It was observed in the Pareto chart and response surface plot that a higher percentage of glycerol leads to an increase in the interaction with modified corn starch ($p < 0.05$), whereas the concentration of modified corn starch had the opposite effect ($p < 0.05$). The regression models for % Moisture and % Solubility yielded adjusted R-squared values of 97.1201% and 95.7232%, respectively, meeting the necessary conditions for ensuring optimal product production.

Keywords: *starch, acetylation, films, physical properties*

INTRODUCCIÓN

Existe una creciente demanda global de energía de combustibles fósiles para usos no energéticos, especialmente para la producción de plásticos provenientes del petróleo, a pesar de que se han investigado intensamente alternativas a estos plásticos aún no se ha logrado desarrollar un proceso que pueda reemplazar estos productos a una escala comercialmente viable (Singh et al., 2022).

La producción de plástico es una parte esencial de la economía mundial que ha aumentado exponencialmente con aproximadamente 9,2 mil millones de toneladas estimadas producidas entre 1950 y 2017. Ahora, cada año aproximadamente de 8 a 11 millones de toneladas de residuos plásticos son descargados en los océanos. El uso del plástico es variado, pero la industria del envasado

representa el 47%. El reciclaje y la economía circular se consideran clave para resolver el problema del plástico (Williams y Rangel-Buitrago 2022).

Los desechos plásticos procedentes de fuentes a base de combustibles fósiles, incluidos los materiales de envasado de un solo uso, se están acumulando continuamente en vertederos y filtrándose en el medio ambiente; según el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA, 2023) la contaminación plástica podría duplicarse para 2030, lo que representa un gran desafío para el medio ambiente y los esfuerzos globales de gestión de residuos plásticos. El uso de plásticos a base de biológicos, como sustituto biodegradable de los plásticos a base de petróleo, podría ser una opción viable para combatir este problema, lo que podría resultar en emisiones de carbono y uso de energía mucho más bajos en comparación con los plásticos convencionales, como ventajas adicionales (Rajvanshi et al., 2023).

En los últimos años, la mayor fracción de la contaminación es proveniente de materiales derivados del petróleo, entre estos tenemos a los materiales de empaques que se producen en diferentes industrias cuyos componentes son: poliestireno, polietileno, polipropileno y el tereftalato de polietileno (Lema et al., 2021); por lo que se ha generado producción creciente y uso excesivo de materiales PETS para embalaje, lo que ha llegado a contaminar cada escondite del planeta, estos materiales tardan en degradarse o descomponerse en 100 y hasta 1.000 años. En la actualidad, se desea impulsar el diseño de materiales que sean amigables para el ambiente a base de polímeros de fácil degradación, cuyos componentes mayoritarios sean: gomas, almidones, quitosano, carrageninas, proteínas, etc., proporcionando una alternativa viable a los polímeros convencionales principalmente por su biodegradabilidad, que reduce el impacto ambiental, entre estos el almidón, que es una fuente principal de carbohidratos debido a que se encuentra en mayor abundancia en la naturaleza.

Los gránulos de los almidones están conformados por dos polímeros de glucosa como: amilopectina, componente macromolecular de estructura ramificada que representa del 70 al 80% de la composición, por otro lado, la amilosa, polisacárido lineal de unidades de glucosa unidas a través de enlaces glucosídicos, que representa del 20 al 30 % de la composición (Li, et al., 2016), las proporciones de ambos polímeros varían en base al origen botánico del mismo. Sin embargo, la poca estabilidad del almidón nativo constituye una limitante para su aplicación industrial, entre estas se encuentran las películas y films biodegradables, siendo necesario la modificación del almidón, con la finalidad de mejorar sus diversas propiedades mecánicas, y así potencializar su aplicación en la elaboración de biopelículas. Según investigadores, la modificación química del almidón consiste en cambios estructurales e introducción de nuevos grupos funcionales en las cadenas del polisacárido con el objetivo de variar sus propiedades fisicoquímicas, entre estos tenemos a los almidones

acetilados, productos de hacer reaccionar anhídrido acético (AA) con el almidón nativo, en condiciones básicas a pH 8-8,5, empleando hidróxido de sodio como catalizador (Cedeño et al, 2021). El presente trabajo investigativo, se orienta a la elaboración de biopelículas, utilizando como materia prima el almidón de maíz comercial que previamente, será sometido a una modificación química por acetilación, ensayando los posibles cambios que susciten en su composición proximal y propiedades funcionales, el almidón de mayor grado de modificación será sometido a elaboración de películas, evaluando las propiedades físicas de las películas obtenidas: solubilidad y contenido de humedad.

METODOLOGÍA

Caracterización fisicoquímica del almidón de maíz nativo y acetilado

En la tabla 1, se presentan los métodos empleados en el procedimiento de caracterización fisicoquímica del almidón nativo y del almidón después del proceso de acetilación.

Tabla 1.

Métodos empleados en la determinación de las características fisicoquímicas del almidón.

N°	Determinación	Método
1	Porcentaje de humedad	AOAC 925.10
2	Determinar la ceniza	AOAC 923.03
3	Porcentaje de fibra	WEENDE
4	Contenido de proteína	DUMAS
5	Grasa contenida en el almidón	AOAC 203.06
6	Porcentaje de carbohidratos	AOAC 2017.16-2017

Obtención de almidón acetilado

Se inició dispersando 40 g de almidón nativo en 200 ml de agua destilada, esta dilución se procede a agitar magnéticamente durante 30 min. Terminado el tiempo se ajustó el pH a 8,0 usando NaOH 0,5 M como catalizador. Luego se añadió lentamente por goteo 10 mL de anhídrido acético a la mezcla manteniendo un rango de pH de 8,0 a 8,5. Pasado el tiempo de reacción, se bajó el pH a 4,5 con HCl 0,5 M. El almidón se filtró y se lavó el residuo retenido en el papel filtro cuatro veces con agua destilada. El residuo se traspasó a la centrifuga marca Corning LSE durante 10 min a 2500 rpm. Por último, se secó en la estufa durante 24 horas a 40°C (Würzburg, 1964).

Determinación de grupos acetilos y grado de sustitución

Se pesó una muestra de 1 g de almidón en base seca (bs) y se dispersó en 50 mL de agua destilada en un vaso de precipitación. Se añadieron tres gotas de indicador de fenolftaleína, seguido se tituló con NaOH 0,1 N hasta obtener un color rosa permanente. Luego se agregaron 25 mL de NaOH 0,45 N y se agitó vigorosamente durante 40 minutos. Las muestras saponificadas fueron tituladas con HCl 0,8 N utilizando fenolftaleína como indicador hasta la desaparición del color rosa, de la misma manera fue valorado el blanco usando almidón nativo (Smith, 1967).

El porcentaje de aceto se determinó tomando en cuenta el volumen del HCl 0,8 N consumido como se muestra en la ecuación (1), donde N es la normalidad del ácido clorhídrico empleado, 0,043N representa el miliequivalente del grupo aceto.

$$\% \text{ Aceto} = \frac{[mL \text{ blanco} - mL \text{ muestra}] * N \text{ HCl} * 0,043 * 100}{\text{gramos de la muestra (bs)}} \quad (1)$$

El grado de sustitución (GS) fue calculado por medio de la ecuación (2), donde el valor 162 representa el peso molecular de la unidad anhídrido glucosa.

$$\text{Grado de sustitución (GS)} = \frac{162 * \% \text{ Aceto}}{4300 - (42 * \% \text{ Aceto})} \quad (2)$$

Determinación de las propiedades funcionales

Se empleó la metodología de Colussi et al., (2014) con algunas modificaciones; se pesó 1 g de almidón en base seca en una balanza analítica RADWAG ASR 220.R2 PLUS, que se depositó en un tubo de centrífuga (previamente llevado a peso constante). A continuación, se adicionaron 25 mL de agua destilada a 60°C. La suspensión se calentó en un baño a 60°C durante 30 minutos, y se agitó a los primeros 10 minutos de iniciado el proceso. Luego, la solución fue llevada a una centrifugadora marca Corning LSE a 2500 rpm durante 15 minutos. Se extrajo el sobrenadante (almidón soluble) y se determinó el volumen total (V). De inmediato una muestra de 10 mL del sobrenadante se colocó en una caja Petri (previamente llevada a peso constante) y fue secada en un horno a 70°C durante 16 horas. Por último, se registró el peso de la caja Petri con el material soluble y del tubo de centrífuga que contenía el gel (almidón insoluble).

Índice de Absorción de Agua (IAA)

$$IAA = \frac{\text{Peso del gel (g)}}{\text{Peso de la muestra (g bs)}} \quad (3)$$

Índice de Solubilidad del almidón (ISA)

$$ISA = \frac{\text{Peso de solubles (g)} * \frac{\text{Volumen del sobrenadante (mL)}}{10}}{\text{Peso de la muestra (g bs)}} \quad (4)$$

Poder de Hinchamiento (PH)

$$PH = \frac{\text{Peso del gel (g)}}{\text{Peso de la muestra (g bs)} - \text{Peso de solubles (g)}} \quad (5)$$

Análisis Termogravimétrico (TGA)

En el análisis de termogravimétrico, se procede a usar un analizador térmico (STARE SYSTEM TGA2 METTLER TOLEDO) para ello se pesan 2 mg de muestra (almidón) en un crisol de cerámica tarado, posteriormente se debe colocar el crisol con la muestra en una bandeja de platino calentándolo de 25 °C a 550 °C, teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Finalmente, cada muestra es examinada con una atmósfera de nitrógeno con velocidad de flujo de 10 mL/min. Las curvas fueron proyectadas en un monitor con un software METTLER STARE Default DBV14.00 (Qin et al., 2016).

Preparación de las películas de almidón

En una balanza analítica se pesan (2, 4 y 6 % p/v) de almidón modificado por acetilación con grado de sustitución de 0,02 y se procedió a diluir con agua destilada mediante agitación constante de 700 rpm, hasta 70 °C; seguido, se procedió a incrementar su temperatura hasta alcanzar 80 °C manteniendo agitación constante durante 5 minutos. Luego se añadió el glicerol (1, 3 y 5 % p/v), los componentes deben homogenizarse por dispersión a 1250 rpm durante 30 segundos usando homogeneizador. Las películas fueron desarrolladas por el método Casting, por lo cual se pesaron 65 g de solución filmogénica en un molde antiadherente y por último se secó en una estufa a 60 °C durante 24 horas, las películas obtenidas se mantuvieron en un desecador a 25 °C y una humedad relativa controlada del 0% (Solano-Doblado, et al., 2018).

Determinación de porcentaje de solubilidad

Las películas almacenadas en el desecador deben alcanzar una humedad relativa correspondiente, para ser posteriormente recortadas en un tamaño de cuadros de 2 x 2 cm y colocándolos en un crisol o capsula de porcelana, luego se ubicó en una estufa aproximadamente a 60 °C durante 24 horas; a continuación, fueron retiradas y enfriadas dentro de un desecador durante 1 hora para luego ser pesadas en una balanza analítica. Se procedió a sumergirlas en 80 mL de agua destilada dejándolas durante 24 horas a 25 °C, luego del tiempo concluido se retira para ser filtradas con papel filtro y ser colocadas nuevamente en la estufa a 60 °C durante 24 horas, con la finalidad de ser pesada y obtener el peso final de la materia que fue soluble en agua (Zamudio-Flores et al., 2015).

$$\%Solubilidad = \left(\frac{\text{Peso inicial de la película (g)} - \text{Peso final de la película (g)}}{\text{Peso inicial de la película (g)}} \right) * 100 \quad (6)$$

Determinación de porcentaje de humedad

Para la determinación de contenido de humedad de las películas elaboradas se usó una balanza analítica, pesando 0,15 g de muestra films que fueron colocadas en capsulas de porcelana con la finalidad de ser sometidas al proceso de secado en una estufa regulando la temperatura a 105 °C a 24 horas, después con la balanza analítica se determinó el peso final de la muestra (Indrianti et al., 2018).

Los resultados obtenidos son expresados en porcentaje de humedad aplicando la ecuación

$$(\%)Humedad = \frac{m1-m2}{m2-m} * 100 \quad (7)$$

Donde: m1= peso capsula + peso inicial de la muestra (g); m2= peso capsula + peso muestra seca (g); m= peso de la capsula de porcelana (g)

RESULTADOS Y DISCUSIONES**Efecto de la acetilación en la característica química del almidón de maíz.**

En la reacción de acetilación, se evidenció que el tiempo de reacción afectó el porcentaje de acetilo y grado de sustitución ($p < 0,05$), revelando una tendencia al incremento de estas dos variables a medida que se acrecienta el tiempo de reacción, tal como se registra en la Tabla 2. Resultados similares fueron reportados por (Min et al., 2017), en donde estudiaron las propiedades del almidón de maíz con alto grado de sustitución, comprobando que el incremento en el tiempo de reacción incrementa los valores del porcentaje de acetilo y grado de sustitución; por otro lado, Salcedo-Mendoza et. al, (2016) demostró que el incremento del tiempo de reacción acrecienta el porcentaje de acetilo y grado de sustitución en el almidón de yuca y ñame, esto se debe a que a medida que incrementa el tiempo de reacción más grupos acetatos se irán incorporando a la matriz del almidón nativo; así mismo Cedeño-Sares et al, (2021), reportó que el tiempo de reacción es significativo al momento de incorporar grupos acetatos en la molécula de almidón de banano variedad Cavendish AAA.

Tabla 2.

Porcentaje de acetilo y grado de sustitución a diferentes tiempos de reacción

Tiempo de reacción	%Acetilo	Grado de Sustitución
0 min	0 ^a	0 ^a
30 min	0,364±0,030 ^b	0,014±0,001 ^b
60 min	0,565±0,026 ^c	0,021±0,001 ^c

Media aritmética de tres repeticiones ± error estándar; medias en una columna con diferente letra son significativamente diferentes ($p \leq 0,05$)

Efecto de la Acetilación en la composición proximal del almidón de maíz

Se puede evidenciar que la reacción de acetilación provoca cambios en la composición proximal de los almidones de maíz comercial, tal como se reporta en la Tabla 3; con relación al porcentaje de humedad, se registró que el incremento del tiempo de reacción provoca una disminución en su contenido ($p < 0,05$); al comparar almidones nativos y acetilados con mayor tiempo de reacción se registró un porcentaje de humedad del $11,58 \pm 0,07\%$ y $10,91 \pm 0,21\%$ respectivamente; Mario Torres-Becerril et al., (2017) y Bello-Pérez et al., (2002), reportaron situaciones similares con almidones acetilados de malanga y plátano. En lo relacionado a la composición del porcentaje de grasa, fibra y cenizas, el tiempo de reacción provoca una disminución en sus contenidos ($p < 0,05$), lo que concuerda con Bello-Pérez et al., (2002), Lawal (2004), Rincón et al., (2007), Olayinka et al., (2013), evidenciando que las degradaciones que sufre el almidón durante el proceso de modificación, provoca una disminución de estos componentes en la molécula; sin embargo, el contenido de proteínas no registró cambios significativos ($p > 0,05$), lo que concuerda con Bello-Pérez et al., (2002), pero es contrario a lo reportado por Rincón et al., (2007), en estudios de modificación por acetilación en almidón de fruto de pan, por lo que en estos tipos de almidones con diferentes tiempos de reacción, sus porcentajes de proteínas disminuyeron ($p < 0,05$), demostrando que a más de las degradaciones propias del proceso de acetilación, el origen botánico del almidón es otra variable que influye en esta reacción. Con relación al contenido de carbohidratos, el proceso de modificación provocó un incremento en sus valores ($p < 0,05$), concordado con lo reportado por Yadav y Patki (2015) en estudios comparativos de almidón nativo y acetilado de garbanzo.

Tabla 3.

Composición proximal del almidón nativo y acetilados.

Tiempo de reacción	Humedad (%)	Proteína (%)	Grasa (%)	Ceniza (%)	Fibra (%)	Carbohidrato (%)
0 min	$11,580 \pm 0,07^a$	$1,060 \pm 0^a$	$0,028 \pm 0^a$	$0,160 \pm 0,05^a$	$1,290 \pm 0,09^a$	$85,797 \pm 0,13^a$
30 min	$11,100 \pm 0,10^b$	$1,076 \pm 0,12^a$	$0,023 \pm 0^b$	$0,090 \pm 0,01^b$	$1,137 \pm 0,05^a$	$86,030 \pm 0,65^a$
60 min	$10,913 \pm 0,21^b$	$1,073 \pm 0,18^a$	$0,017 \pm 0^c$	$0,040 \pm 0,03^b$	$0,553 \pm 0,16^b$	$87,387 \pm 0,26^b$

Media aritmética de tres repeticiones \pm error estándar; medias en una columna con diferente letra son significativamente diferentes ($p \leq 0,05$)

Efecto de la acetilación en las propiedades funcionales de los almidones.

El proceso de acetilación afecta las propiedades funcionales del almidón de maíz comercial, en la Tabla 4 se puede evidenciar que el almidón nativo de maíz registra valores de porcentaje de poder hinchamiento de $2,5022 \pm 0,001$ %, índice de solubilidad en agua de $0,0058 \pm 0,0001$ e índice de absorción en agua $2,6949 \pm 0,001$, valores que se incrementan con la acetilación, a medida que se acrecienta el tiempo de reacción ($p < 0,05$) obteniendo valores del porcentaje de poder hinchamiento $4,0489 \pm 0,002$ %, índice de solubilidad en agua de $0,00189 \pm 0,0002$ e índice de absorción en agua $4,0334 \pm 0,005$ en almidones expuestos a 60 minutos de reacción; en relación al índice de absorción de agua, concuerda con Huamani et al., (2020), Gonzales y Pérez (2002), quienes evidencian que en condiciones similares a las estudiadas, causa alteraciones entre los almidones acetilados, esto es debido a la incrustación de grupos acetilos en la molécula, consiguiendo impedir la unión de cadenas de almidón con la finalidad de agrandar la hidratación y acceso de agua, ampliando los valores de índice de absorción del agua en los almidones modificados; situación similar suscita con el porcentaje de poder hinchamiento, debido a que la reacción promueve la incrustación de grupos acetilos sustituyentes que inmovilizan moléculas de agua por medio de puentes de hidrogeno en los gránulos de almidón, consiguiendo el acceso a las áreas amorfas (Lawal, 2004; Sindhu et al, 2021). El índice de solubilidad en agua también fue afectado, Sulbarán et al, (2018) y Ayucitra (2012) llegan a establecer que los aumentos de solubilidad son debido a la mayor atracción de moléculas de agua y rupturas de enlaces de hidrógeno, produciendo mayor movilidad en las cadenas, provocando una reorganización estructural que debilita los gránulos de almidón después de la acetilación. Esto mejora la lixiviación de la amilosa del gránulo y, por lo tanto, aumenta la solubilidad del almidón.

Tabla 4.

Índices de absorción de agua, solubilidad en agua y poder de hinchamiento de los almidones nativos y acetilados

Tiempo de reacción	PH (%)	ISA (g de soluble/ g de la muestra)	IAA (g de gel/ g de muestra)
0 min	$2,5022 \pm 0,001^a$	$0,0058 \pm 0,001^a$	$2,6949 \pm 0,001^a$
30 min	$3,6370 \pm 0,001^b$	$0,0121 \pm 0,0010^b$	$3,5915 \pm 0,0003^b$
60 min	$4,0489 \pm 0,002^c$	$0,0189 \pm 0,0002^c$	$4,0334 \pm 0,0005^c$

Media aritmética de tres repeticiones \pm error estándar; medias en una columna con diferente letra son significativamente diferentes ($p \leq 0,05$). PH: poder de hinchamiento; ISA: índice de solubilidad en agua; IAA: índice de absorción en agua.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta valoración analítica facilita identificar los cambios en la estabilidad térmica del almidón nativo con respecto al almidón acetilado, en la Figura 1 muestra los resultados obtenidos por el análisis TGA en almidón nativo y acetilados con diferentes tiempos de reacción (30 minutos y 60 minutos), la muestra inicial 2,063 mg de cada almidón. La deshidratación de los almidones acetilados y el nativo corresponde a la primera etapa teniendo como temperatura inicial 25 °C y final 279 °C, esta etapa libera moléculas de agua físicamente absorbidas; la descomposición corresponde a la segunda etapa, donde los grupos hidroxilos forman uniones éter; en el almidón nativo y modificado la descomposición inició a 279 °C y terminó en 325 °C, sin embargo, cuando la temperatura alcanza los 550 °C se produce el calentamiento adicional que provoca la carbonización y formación de cenizas en los almidones modificados y nativo. En almidón nativo se toman pérdidas de peso de 0,09 mg en comparación con los almidones acetilados a 30 minutos y 60 minutos que son de 0,1128 mg y 0,192 mg respectivamente; las descomposiciones del almidón nativo y acetilados fueron pesos menores, indicando que, cuando se llega a la etapa dos, los almidones nativos van a tener mayor pérdida de peso a diferencia de los almidones acetilados; caso similar, reportó Liu et al., (2021) en almidones de maíces cerosos nativos y acetilados, indicando que existe más pérdida de peso en almidones nativos que en acetilados, llegando a alcanzar a 600 °C en la etapa de formación de cenizas. Colussi et al., (2014) indican que en almidones acetilados disminuyeron la longitud de la cadena de glucosa a causa de la hidrólisis parcial de la molécula; por ende, los almidones acetilados van a tener temperatura de descomposición más baja, pues la presencia de grupos acetilo incrementa los espacios entre cadenas, facilitando el proceso de transferencia de calor, reduciendo la temperatura de inicio de descomposición.

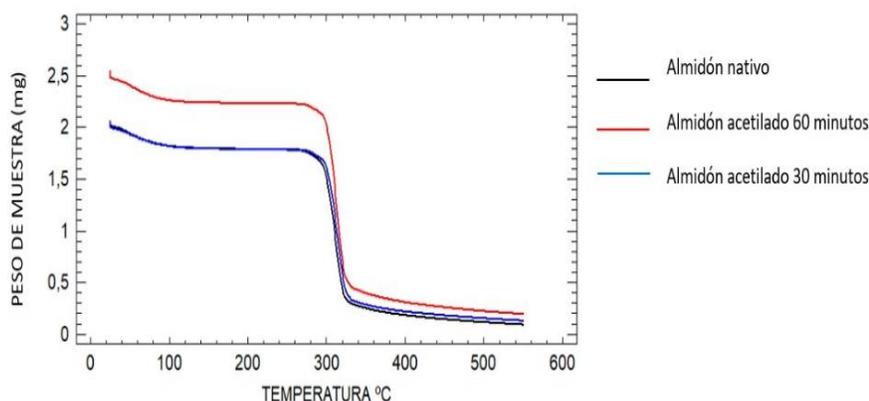


Figura 1. Análisis Termogravimétrico de almidón nativo y almidones acetilados

Análisis de propiedades físicas de las películas

Con la finalidad de valorar las propiedades físicas de las películas obtenidas se planteó un diseño experimental 2³ ejecutado en 2 bloques con un orden completamente aleatorizado, se generaron 18 tratamientos, los valores se registran en la Tabla 5, donde se observa como variables de respuesta a los porcentajes de humedad y porcentaje de solubilidad por tratamiento junto a los valores medios y el error estándar para cada variable de los tratamientos obtenidos.

Tabla 5.

Propiedades físicas de películas.

Tratamientos	Almidón Modificado % (p/v)	Plastificante % (p/v)	Humedad %	Solubilidad %
1	2	3	53,79±0,0023 ^h	60,84±0,039 ^d
2	4	1	34,32±0,0021 ^c	40,74±0,038 ^b
3	6	3	17,76±0,0025 ^b	28,11±0,035 ^b
4	6	1	9,02±0,0021 ^a	20,95±0,035 ^a
5	6	5	30,14±0,0024 ^d	45,02±0,032 ^c
6	4	3	37,53±0,0023 ^f	47,3±0,037 ^c
7	4	5	38,25±0,0025 ^f	49,18±0,036 ^c
8	2	1	48,58±0,0023 ^g	52,38±0,036 ^c
9	2	5	57,01±0,0026 ⁱ	66,40±0,038 ^d
10	6	3	17,61±0,0022 ^b	29,11±0,034 ^b
11	4	5	38,94±0,0023 ^f	49,19±0,036 ^c

12	4	3	37,77±0,0022 ^f	47,11±0,037 ^c
13	2	3	53,96±0,0022 ^h	59,85±0,035 ^d
14	2	1	48,56±0,0024 ^g	55,34±0,038 ^c
15	2	5	57,93±0,0026 ⁱ	65,95±0,039 ^d
16	4	1	35,32±0,0024 ^c	40,74±0,037 ^b
17	6	5	28,25±0,0025 ^c	45,01±0,037 ^c
18	6	1	10,42±0,0023 ^a	20,96±0,039 ^a

Media aritmética de tres repeticiones ± error estándar; medias en una columna con diferente letra son significativamente diferentes (p<0,05)

El porcentaje de almidón modificado (A) y glicerol (B) adicionado en la formulación de las películas, afecta el contenido de humedad y solubilidad, así como también su combinación (AB) (p<0,05), tal como se evidencia en la Tabla 6, las cifras muestran el valor de la significancia estadística, un valor de (p>0,05) es no significativo.

Tabla 6.

Significancia estadística de los efectos de las variables independientes sobre las variables de respuesta

FUENTE DE VARIACIÓN	VARIABLES DE RESPUESTA	
	HUMEDAD	SOLUBILIDAD
	%	%
A:Almidon modificado	0,0000	0,0000
B:Glicerol	0,0000	0,000
AB:	0,0194	0,0185
AA:	NS	NS
BB:	NS	NS

En el diagrama de Pareto de la Figura 2 se demuestra el comportamiento de los componentes de la formulación en las propiedades físicas de las películas obtenidas.

Con relación al porcentaje de humedad en las películas obtenidas, se pudo determinar que el incremento en la concentración del componente almidón modificado en la formulación de la película, disminuye su contenido de humedad (p<0,05), Zamudio-Flores et al., (2015) declaran que esto es debido al carácter hidrofóbico de los grupos esteres ingresado durante la reacción de modificación; el contenido de glicerol en la formulación incrementa el porcentaje de humedad en la películas, así

mismo su interacción con el almidón modificado ($p < 0,05$); Bertuzzi et al., (2007) manifiestan que, cuando el contenido de plastificante alcanza del 10-12 % en almidón, el contenido de humedad de las películas aumenta, esto se debe a un incremento de la concentración del plastificante que conduce a una red más suelta, como resultado aumenta la opacidad de la película y la absorción de agua. Por otro lado, Hazrol et al., (2021) manifestaron que en el estudio de películas de almidón de maíz a las que se adicionaron concentraciones de sorbitol y glicerol como material plastificante, se evidenció que el glicerol acrecentó el porcentaje de humedad en las películas obtenidas; situación contraria con el porcentaje de sorbitol debido que a los grupos hidroxilo pertenecientes al glicerol tienen fuerte atracción a las moléculas de agua permitiendo que las películas formadas con glicerol tengan la capacidad de retener fácilmente agua dentro la matriz dando como resultados enlaces de hidrogeno. Por lo tanto, el glicerol actúa como agente retenedor de agua, mientras que el sorbitol actúa como agente resistente al agua.

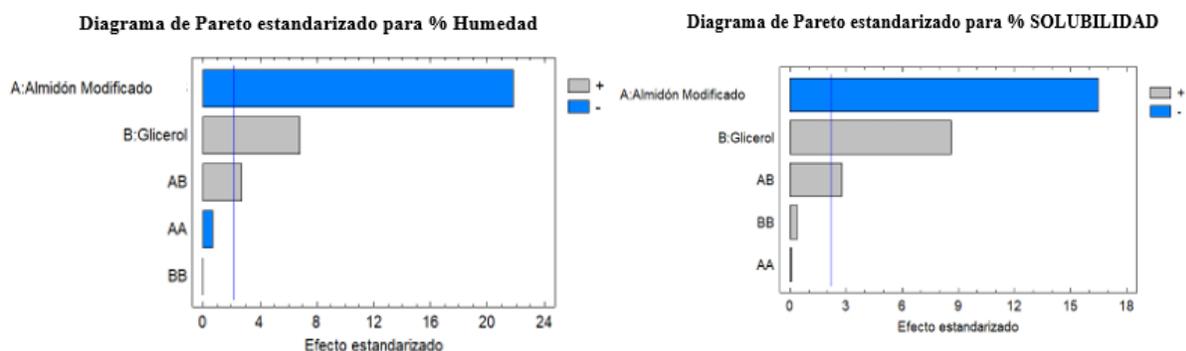


Fig. 2. Diagrama de Pareto estandarizado para variables de respuesta.

El porcentaje de solubilidad de las películas determina el comportamiento de la película en ambientes húmedos (Bustamante y Peralta, 2018); se pudo evidenciar que el incremento del porcentaje de almidón modificado disminuye el porcentaje de solubilidad ($p < 0,05$) en las películas, este comportamiento fue reportada por Zamudio-Flores et al., (2015) donde el contenido de solubilidad disminuye debido al carácter hidrófobo de los grupos esteres (-CO) que se introducen en la matriz del almidón, en sustitución de los grupos hidroxilos (-OH), este fenómeno químico suscita durante la reacción de modificación; caso contrario suscita con el porcentaje de glicerol y su interacción con el porcentaje de almidón modificado ($p < 0,05$), Matta et al., (2011) informan que este comportamiento del glicerol como plastificante es debido al carácter hidrofílico que presentan sus moléculas, pues al ser compatible con los biopolímeros de la superficie de la película, las moléculas de agua se introduce

con mayor facilidad en los espacios libres de la matriz. Islas-Hernández et al, (2020) determinó que en películas de almidón acetilado de harina de plátano con un 30 % de glicerol incrementó su solubilidad; por otro lado, Contreras (2021) reportó que un incremento en la concentración del porcentaje de glicerol en formulaciones de películas con almidones acetilados de camote, incrementa la solubilidad en las películas obtenidas. León-Leyva et al, (2018) reportó que el contenido de glicerol tuvo gran importancia en la solubilidad de las películas a base de almidón acetilado de maíz y gelatina, debido a que es una molécula hidrofílica.

Análisis de la Superficie de respuesta

El esquema de Superficie de respuesta estimada consiste en representar la interacción de los factores (porcentaje de almidón modificado y porcentaje de glicerol), mostrando la relación entre ellos y su efecto combinado en las variables de respuesta (porcentaje de Humedad y porcentaje de Solubilidad) en base al modelo ajustado. Los valores óptimos en relación a los componentes en la formulación que permiten minimizar el porcentaje de Humedad y el porcentaje de Solubilidad de las películas formuladas 6 % (p/v) de almidones modificados con un grado de sustitución de 0,02 y 1 % (p/v) de glicerol y dentro de los límites de esta investigación.

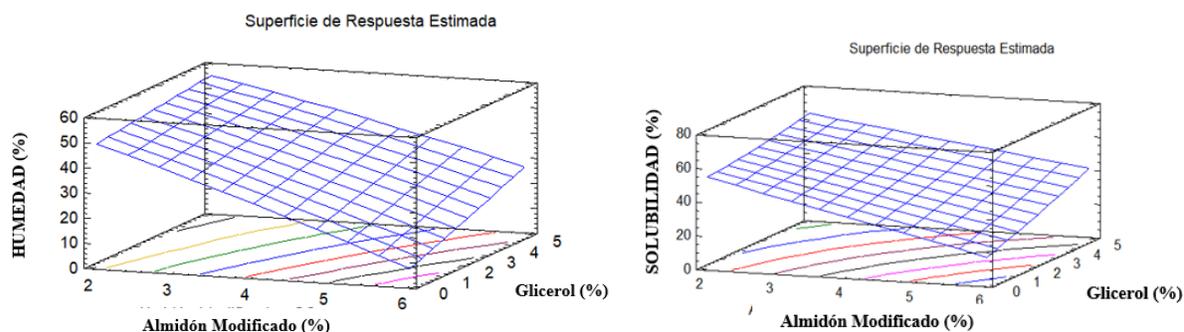


Fig. 3. Superficie de respuesta estimada para variable de respuesta: (a) %Solubilidad; (b) %Humedad

Análisis del modelo ajustado

En base a las ecuaciones del modelo ajustado de cada variable de respuesta: %Humedad, %Solubilidad visualizadas en la Tabla 7, se registran elevados valores de coeficientes de regresión R² ajustados, desde 95,7232 % para el %Solubilidad hasta 97,1201 para él % Humedad; es decir, que estos modelos podrían ser utilizados para diseñar películas a base de almidón acetilado de grado de sustitución de 0,2 y plastificante glicerol, en la cual sus propiedades físicas estarían dentro de los límites de trabajo de esta investigación.

Tabla 7.

Modelo ajustado para %Humedad y %Solubilidad

% HUMEDAD	%HUMEDAD = 67,6507 - 8,74406*Almidón Modificado + 0,0304167*Glicerol - 0,231042*Almidón Modificado^2 + 0,660937*Almidón Modificado*Glicerol + 0,000833333*Glicerol^2	
	R² = 97,9671 %	R² AJUSTADA= 97,1201 %
	<hr/>	
% SOLUBILIDAD	%SOLUBILIDAD = 73,334 - 9,58427*Almidón Modificado - 0,10625*Glicerol + 0,0289583*Almidón Modificado ^2 + 0,734063*Almidón Modificado *Glicerol + 0,150833*Glicerol^2	
	R² = 96,9811%	R² AJUSTADA= 95,7232%
	<hr/>	

CONCLUSIONES

Se determinó que a medida que incrementa el tiempo de reacción también incrementa el porcentaje de aceto y grado de sustitución; así como también provocó cambios (p<0,05) en las composiciones proximales de los almidones nativos y modificados.

En los análisis TGA se evidenció que el almidón acetilado tiene mayor pérdida de peso en comparación con los almidones nativos con tiempo de reacción diferentes, se obtuvo pérdida de peso de 0,09 mg con respecto al almidón nativo, mientras que los almidones acetilados con tiempo de reacción de 30 y 60 minutos son de 0,1128 mg y 0,192 mg.

La concentración de almidón acetilado con grado de sustitución de 0,02 y 1 % (p/v) de glicerol, afectan significativamente (p<0,05) las propiedades físicas de las películas obtenidas.

Los modelos matemáticos establecidos en esta investigación son propuestas para la formulación y elaboración de películas a base de almidón de maíz modificado por acetilación y glicerol, pues cumplen satisfactoriamente con los porcentaje de Solubilidad y porcentaje de Humedad, necesarios

para garantizar la obtención óptima del producto, según el uso que se quiera hacer a las mismas, lo cual permitiría acrecentar la información en el campo de películas biodegradables y potenciar el empleo de esta fuente de almidón

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AOAC (2012). Official methods of analysis Washington, DC: Association of Official Analytical Chemists
- Ayucitra, A. (2012). Preparation and Characterization of Acetylated Corn Starches. *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, 3 (3), 156–159. <https://doi.org/10.7763/IJCEA.2012.V3.178>.
- Bello-Pérez, L., Contreras, S., Romero, R., Solorza, J., & Jiménez, A. (2002). Propiedades químicas y funcionales del almidón modificado de plátano *Musa paradisiaca* L. (Var. Macho). *Agrociencia*, 36(2), 169–180.
- Bertuzzi, M., Armada, M., & Gottifredi, J. (2007). Physicochemical characterization of starch-based films. *Journal of Food Engineering*, 82 (1), 17-25. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.12.016>.
- Bustamante, R., & Peralta, M. (2018). Caracterización de biopolímero obtenido a partir de leche de vaca y almidón de yuca [Universidad de Guayaquil]. In Universidad de Guayaquil, Facultad de Ingeniería Química. <http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/28021>
- Cedeño-Sares, L. A., Díaz-Torres, R., Casariego-Año, A., Arias-Toro, D., & Yáñez-Romero, M. (2021). El Efecto de la acetilación sobre propiedades físicas del almidón de Banano (*M. Sapientum* L.) variedad Cavendish. *Cumbres*, 7(1), 9-20. <https://doi.org/10.48190/cumbres.v7n1a1>
- Colussi, R., Zanella, V., Mello, S., Levien, N., Almeida, F., Marques, R., Zavareze, A., & Guerra, A. (2014) Structural, morphological, and physicochemical properties of acetylated high-, medium-, and low-amylose rice starches, *Carbohydrate Polymers*, Volume 103, Pages 405-413 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.070>.
- Contreras, R., (2021). Desarrollo de una película a partir de almidón acetilado de camote morado como potencial alternativo en el desarrollo de biopelículas para el recubrimiento de alimentos. Tesis de maestría. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/jspui/bitstream/DGB_UMICH/6401/1/FQFB-M-2021-0349.pdf
- González, Z., & Pérez, E. (2002). Effect of Acetylation on Some Properties of Rice Starch. *Starch - Stärke*, 54 (3–4), 148–154. <http://dx.doi.org/10.17268/sci.agropecu.2020.03.10>

- Hazrol, M., Sapuan, S., Zainudin, E., Zuhri, M., & Wahab, N. (2021). Corn Starch (*Zea Mays*) Biopolymer Plastic Reaction in Combination with Sorbitol and Glycerol. *Polymers* 2021, 13 (2), 242. <https://doi.org/10.3390/polym13020242>.
- Huamani, A., Ponce-Ramírez, J., & Málaga-Juárez, J. (2020). Optimización del proceso de cocción de quinua utilizando el diseño 3k y la función de deseabilidad: Grado de gelatinización, índice de absorción de agua, índice de solubilidad y desprendimiento de cotiledones. *Scientia Agropecuaria*, 11(3), 381-390. <https://dx.doi.org/10.17268/sci.agropecu.2020.03.10>
- Indrianti, N., Pranoto, Y., & Abbas, A. (2018). Preparation and Characterization of Edible Films Made from Modified Sweet Potato Starch through Heat Moisture Treatment. *Indones. J. Chem.* 18 (4), 679–687. <https://doi.org/10.22146/ijc.26740>
- Islas-Hernández, J., González-Soto, R., & Retana-Gervacio, R. (2020). Propiedades mecánicas y fisicoquímicas parciales de películas preparadas con harina de plátano verde acetilada. *Revista Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 5, 403-407.
- Lawal, O. (2004). Composition, Physicochemical Properties and Retrogradation Characteristics of Native, Oxidised, Acetylated and Acid-Thinned New Cocoyam (*Xanthosoma Sagittifolium*) Starch. *Food Chem*, 87(2), 205–218. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.11.013>.
- Lema, E., Manzo, N., Baque, L., & Moreira, M. (2021). Bioplásticos a partir de residuos del cacao, una alternativa para mitigar la contaminación por plástico. *Ing. E Innov*, 9 (1). <https://revistas.unicordoba.edu.co/index.php/rii/article/view/2407>
- León-Leyva, A. (2018). Desarrollo de Películas Comestibles a Base de Almidón Acetilado y Gelatina y Su Aplicación En Un Fruto Modelo, Universidad Autónoma de Sinaloa, Sinaloa, México.
- Li, H., Prakash, S., Nicholson, T., Fitzgerald, M., & Gilbert, R. (2016). The importance of amylose and amylopectin fine structure for textural properties of cooked rice grains, *Food Chemistry*, 196, 702-711. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.112>
- Liu, Q., Li, F., Ji, N., Dai, N., Xiong, L., & Sun, Q. (2021). Acetylated debranched starch micelles as a promising nanocarrier for curcumin, *Food Hydrocolloids*, Volume 111, 2021, 106253, ISSN 0268-005X, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106253>.
- Matta, M., Sarmiento, S., Sarantópoulos, C., & Zocchi, S. (2011). Propriedades de Barreira e Solubilidade de Filmes de Amido de Ervilha Associado Com Goma Xantana e Glicerol. *Polímeros*, 21 (1), 67–72. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000011>.
- Min, S., Hongbo, T., Yanping, L. (2017). Synthesis, Characterization and Properties of Acetylated High-Amylose Corn Starch. *Cellul. Chem Technol*, 51 (9–10), 929–938. [https://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT9-10\(2017\)/p.929-938.pdf](https://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT9-10(2017)/p.929-938.pdf)

- Olayinka, O., Adebawale, K., Olu-Owolabi, I. (2013). Physicochemical Properties, Morphological and X-Ray Pattern of Chemically Modified White Sorghum Starch. (Bicolor-Moench). J. Food Sci. Technol., 50 (1), 70–77. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0233-3>.
- PNUMA, programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. (2023). Turning off the Tap. Obtenido de:
https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/42277/Plastic_pollution.pdf?sequence=4
- Qin, y., Liu, C., Jiang, S., Xiong, L., Sun, Q. (2016). Characterization of starch nanoparticles prepared by nanoprecipitation: Influence of amylose content and starch type. Industrial Crops and Products, 87, 182-190. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.038>.
- Rajvanshi, J., Sogani, M., Kumar, A., Arora, S., Syed, Z., Sonu, K., Gupta, N., & Kalra, A. (2023). Perceiving biobased plastics as an alternative and innovative solution to combat plastic pollution for a circular economy. Science of The Total Environment, 874 (20 May), 162441. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162441>
- Rincón, A., Rached, L., & Aragoza, F. (2007). Efecto de la acetilación y oxidación sobre algunas propiedades del almidón de semillas de Fruto de pan (*Artocarpus altilis*). Arch. Latinoam. Nutr., 57(3), 287–294.
- Salcedo-Mendoza, J., Rodríguez-Lora, M., & Figueroa-Flórez, J. (2016). Efecto de la acetilación en las propiedades estructurales y funcionales de almidones de yuca (*Manihot esculenta Crantz*) y ñame (*Dioscorea alata* cv. Diamante 22). Revista Mexicana de Ingeniería Química, 15 (3), 787-796. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62048168010>
- Sindhu, R., Devi, A., & Khatkar, B. (2021). Morphology, Structure and Functionality of Acetylated, Oxidized and Heat Moisture Treated Amaranth Starches. Food Hydrocoll., 118, 106800. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106800>.
- Singh, N., Ogunseitán, O., Wong, M., & Tang, Y. (2022). Sustainable materials alternative to petrochemical plastics pollution: A review analysis. Sustainable Horizons, 2, 100016. <https://doi.org/10.1016/j.horiz.2022.100016>
- Smith, R. (1967). Characterization and Analysis of Starch. Starch Chem. Technol, 2, 569–635.
- Solano-Doblado, L., Alamilla-Beltrán, L., & Jiménez-Martínez, C. (2018). Películas y recubrimientos comestibles funcionalizados. TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas, 21(Supl. 2), 30-42. <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2018.0.153>
- Sulbarán, A., Matiz, G., & Baena, Y. (2018). Acetilación del almidón de millo (*Pennisetum glaucum*) y evaluación de su aplicación como posible excipiente. Rev. Colomb. Cienc. Quím.-Farm., 47 (2), 255–276. <https://doi.org/10.15446/rcciquifa.v47n2.73969>.

- Torres-Becerril, M., Carmona, R., Aguirre, A. (2017). Obtención y caracterización estructural y funcional de almidón acetilado de malanga (*Colocasia esculenta Schott*). *Rev. Mex. Cienc. Agríc.*, 6 (4), 905–912. <https://doi.org/10.29312/remexca.v6i4.629>
- Williams, A., & Rangel-Buitrago, N. (2022). The past, present, and future of plastic pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 176(March), 113429. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113429>
- Würzburg, O. (1964). *Methods in Carbohydrate Chemistry: Starch*. Acad. Press, 236–249
- Yadav, D., & Patki, P. (2015). Effect of Acetyl Esterification on Physicochemical Properties of Chick Pea (*Cicer Arietinum L.*) Starch. *J. Food Sci. Technol.*, 52(7), 4176–4185. <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1388-5>.
- Zamudio-Flores, P., Ochoa-Reyes, E., Ornelas-Paz, J., Tirado-Gallegos, J., Bello-Pérez, L., Rubio-Ríos, A., & Cárdenas-Felix, R. (2015). Caracterización fisicoquímica, mecánica y estructural de películas de almidones oxidados de avena y plátano adicionadas con betalaínas. *Agrociencia*, 49(5), 483-498. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-31952015000500002&lng=es&tlng=es