

INFLUENCIA DE LA ACETILACION Y MORFOLOGÍA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN.

Ma. Martha Sandoval Arreola¹⁴
Ariana Patricia Ceballos Huerta¹⁵
Luis Enrique Flores Sotelo¹⁶
Gerardo Ortiz Rodríguez¹⁷

RESUMEN.

Se obtuvieron películas delgadas a partir de un almidón de *Solanum tuberosum* (papa) y de *Ipomea batata* (camote morado) nativo y modificado con el fin de comparar la influencia de la acetilación en sus propiedades mecánicas. La extracción del almidón se realizó siguiendo la metodología desarrollada por Aparicio, (2003) y la acetilación química con el método de Huang *et al.* (2007). El grado de sustitución logrado para la papa fue de 0.5 ± 0.1 , mientras que para el de camote fue de 0.64 ± 0.07 . Las películas se obtuvieron con mezclas de almidón y glicerol como plastificante para el almidón nativo y acetilado. Se realizaron pruebas mecánicas de tensión bajo la norma NMX-E-082-CNCP-2010. Los resultados de las pruebas mecánicas muestran que en el caso del almidón de papa las propiedades mecánicas evaluadas disminuyen con la acetilación, mientras que en el almidón de camote se incrementaron sustancialmente. Todas las películas muestran un comportamiento plástico sin punto de fluencia con propiedades mecánicas menores en comparación con el Ptereftalato de polietileno convencional.

Fecha de recepción: 06 de julio, 2017.

Fecha de aceptación: 09 de agosto, 2017.

¹⁴ Profesora de la carrera de Ingeniería Química en el Instituto Tecnológico de Lázaro Cárdenas, Mich. Perteneciente al Tecnológico Nacional de México. sandoval_129@live.com.

¹⁵ Profesora de la carrera de Ingeniería química del Instituto Tecnológico de Lázaro Cárdenas, Mich. Perteneciente al Tecnológico Nacional de México ariana.ceballos88@gmail.com.

¹⁶ Alumno del noveno semestre de la carrera de Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Lázaro Cárdenas Mich.

¹⁷ Profesor de la carrera de Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Lázaro Cárdenas Mich. Perteneciente al Tecnológico Nacional de México.gor_leon@yahoo.com.

INTRODUCCIÓN.

Actualmente la acumulación de residuos plásticos constituye un problema ambiental debido a que pueden permanecer sin alteración alguna por periodos de 100 a 500 años. En la búsqueda de una solución a la contaminación originada por derivados de hidrocarburos, investigaciones actuales se han enfocado en el desarrollo de nuevos materiales que puedan degradarse en menor tiempo, dando origen al concepto de plástico biodegradable. En este sentido algunos biopolímeros como la celulosa, el almidón y las proteínas de origen animal se están utilizando desde la década de los 70's hasta la fecha para la creación de estos bio plásticos.

El almidón nativo es un polisacárido depositado en gránulos formados por cantidades variables de amilosa y amilopectina dependiendo de la fuente de extracción, se puede extraer de semillas, raíces o fruto de la planta. La obtención de películas del gránulo de almidón se obtiene gracias a la acción de un plastificante, resultando un nuevo tipo de material emergente conocido como almidón termoplástico (TPS) (Acosta y Villada, 2006b, Villada, 2008).

Un termoplástico es un material formado por polímeros que han sido modificados estructuralmente con un calentamiento lento en presencia de plastificantes (Bastioli, 2001) y se encuentran unidos por fuerzas de Van der Waals formando estructuras lineales o ramificadas; Para que un almidón nativo se pueda procesar y formar un material bioplástico es necesario romper y fundir la estructura semi-cristalina original (Van Soest *et al.*, 1996a).

Las desventajas que se tienen en el desarrollo de los termoplásticos obtenidos a partir de almidones nativos son su alta higroscopicidad en ambientes húmedos (Avérous y Boquillon, 2004), debido al carácter hidrofílico de los grupos funcionales OH presentes en la amilosa; de igual manera, presentan disminución en la flexibilidad cuando se usan almidones de alto contenido de amilosa en comparación con almidones de alto contenido de amilopectina (Van Soest *et al.*, 1996b); por último las películas obtenidas son muy frágiles, esto debido a la baja temperatura de transición vítrea.

En la búsqueda de TPS con mejores propiedades mecánicas (Avérous y Boquillon, 2004; Gáspár *et al.*, 2005), la modificación química ha sido uno de los campos de interés y consiste en la adición de grupos químicos que reaccionan directamente con los grupos hidroxilo del almidón. Las reacciones de modificación química más comunes utilizan reactivos como éter, ésteres, ácidos orgánicos, oxidantes e hidrolisis, (Peñaranda *et al.*, 2008) o bien por alteración de la estructura inicial. La modificación se mide por el grado de sustitución alcanzado, indicado por el promedio del número de sustituciones por unidad de anhidro glucosa en el almidón. El máximo grado de sustitución (GS) es 3, debido a que se presentan tres grupos hidroxilo disponibles por unidad de anhidro glucosa (Miladinov y Hanna, 2000). El número de grupos acetilo incorporados en la molécula depende de la concentración del reactivo, tiempo de reacción, pH y la presencia de catalizador (Betancur-Ancona *et al.*, 1997).

La modificación química antes de la termo plastificación reduce la sensibilidad al agua y mejora las propiedades mecánicas en los materiales TPS (Gáspár *et al.*, 2005). En la presente investigación se usaron dos almidones de características morfológicas y químicas diferentes (papa y camote) para estudiar la influencia de la acetilación y la morfología en las propiedades mecánicas de las películas del termoplástico obtenido.

JUSTIFICACIÓN

La búsqueda de materias primas para la fabricación de materiales biodegradables ha incluido el uso de polímeros de origen natural como el almidón, que en su forma nativa no cumple con las características requeridas para generar películas con características físicas y químicas adecuadas. Para el área de envoltura, por lo que es necesario buscar alternativas que permitan mejorar sus propiedades. En la industria alimenticia, la modificación química es una práctica común para la mejora de sus propiedades viscoelásticas, sin embargo existen pocos estudios que indiquen la influencia de la modificación química en las propiedades mecánicas de los termoplásticos que se elaboran a partir de ellos.

Se sabe que con la modificación química la temperatura de gelatinización en los almidones modificados baja en aproximadamente 5-10 grados y se incrementa su estabilidad a la retrogradación, por lo que de acuerdo a esto, se podría suponer que con la modificación química se puede obtener una mejora en las propiedades mecánicas de las películas termoplásticas.

Sin embargo es necesario considerar la influencia de otras propiedades como la relación amilosa/amilopectina de los almidones y su morfología en la calidad de las películas termoplásticas obtenidas, por lo que en esta investigación se seleccionaron dos almidones que difieren en el tamaño de gránulo de almidón para estudiar la posible influencia de estos en las propiedades mecánicas de las películas obtenidas

METODOLOGÍA.

Para el desarrollo de esta investigación se utilizaron dos almidones procedentes de distinto origen, que difieren en su morfología, el almidón de papa con gránulos de gran tamaño y el de camote con una granulometría menor, misma que fue constatada vía microscopía electrónica de barrido. Las variables a considerar para comparar el cambio obtenido por la modificación química de los almidones son sus propiedades mecánicas, específicamente módulo de Young, % de elongación y tensión, comparando cada uno con su almidón nativo. Las condiciones de la experimentación para ambos almidones fueron idénticas en cuanto a temperatura, tiempo de reacción, concentración de los reactivos y pH. Las técnicas usadas en la experimentación son las siguientes:

Extracción del almidón de papa y camote.

Para la obtención del almidón se utilizó papa blanca y camote comercial, se siguió el método de extracción en húmedo (Aparicio, 2003). Se pesaron, lavaron y picaron 10 kilogramos de camote, en porciones pequeñas de aproximadamente 2 cm. El agua de lavado se preparó disolviendo ácido cítrico en agua purificada en proporción 1:2 (g/L). Los pequeños trozos se molieron en una licuadora de alta velocidad hasta su desintegración total, la mezcla obtenida se filtró con manta de cielo para retirar la materia orgánica y la fibra, se sedimentó por un tiempo de 4 horas y se procedió a decantar del líquido sobrenadante. El almidón obtenido se secó en una estufa de laboratorio a 40°C por 24 horas. El almidón seco se molió en mortero y se tamizó con una malla 100. El almidón obtenido se guardó en frascos reactivos para su posterior acetilación en un lugar seco. Para el almidón de papa se repite la misma técnica.

La modificación química por acetilación.

Se mezclan 33 g. de almidón en 45 mL de agua con agitación durante una hora. Después del tiempo transcurrido se agregaron 11.6 mL de anhídrido acético gota a gota agitando continuamente, manteniendo el pH en un intervalo de 8.0-8.3 lo cual se logra añadiendo por goteo una solución de hidróxido de sodio al 3%. Una vez terminada la adición del anhídrido acético, la solución se mantuvo en agitación durante 10 minutos para promover la reacción. Posteriormente, se ajustó el pH de la mezcla a 4.5 con HCl 0.5 M, para finalizar la reacción la mezcla se lavó 3 veces, la primera con alcohol etílico al 96% y dos más con agua destilada. El líquido sobrenadante se eliminó y se procedió a secar durante 24 h. a 40°C en una estufa de laboratorio. Una vez seco, se molió y tamizó en malla número 100 para obtener la granulometría adecuada (Huang *et al.*, 2007). Este procedimiento se siguió para ambos almidones.

Determinación de los grupos acetilos y grado de sustitución.

Se colocó 1 g. de almidón acetilado en un matraz Erlenmeyer de 250 mL añadiendo 50 mL de etanol al 75% y se calentó en un baño maría a 50°C por 30 min. Al finalizar el tiempo se enfrió a temperatura ambiente. Ya frío, se coloca en una parrilla de calentamiento con agitación magnética y se le agregan 40 mL de KOH (0.5M) y unas gotas de fenolftaleína. Se tituló con HCl 0.5 M. El mismo procedimiento se realizó en el almidón nativo para utilizarlo como muestra testigo. Para el cálculo del porcentaje de grupos acetilo y el grado de acetilación se usó la ecuación 1 y 2.

$$\%Acetilación = \frac{[mL(\text{testigo}) - mL(\text{muestra})] (\text{normalidad del ácido})(0.043)(100)}{\text{peso de la muestra (g, base seca)}} \quad \text{Ecuación 1}$$

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

Determinación de la morfología de los almidones.

Las micrografías fueron tomadas en un microscopio electrónico de barrido con capacidad elemental marca JEOL EDS System 6010 LA. La muestra de almidón se espolvoreo sobre una cinta conductora de cobre de doble adhesión, la cual se fijó previamente en porta objetos especial de aluminio del microscopio. El estudio se realizó en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).

El equipo utilizado para la determinación de los espectros de los almidones nativos fue un espectrofotómetro de infrarrojo de transformada de Fourier marca Shimadzu modelo IRAffinity-1 y el espectrofotómetro marca Bruker modelo tensor 27. La muestra fue preparada en pastillas de KBr a una relación del 5% y sistema de reflectancia total atenuada a 25 ± 2 °C. Se recolectaron 40 escaneos para cada muestra, en un rango de 400 a 4700 cm⁻¹.

Elaboración de películas plásticas.

Las películas plásticas fueron elaboradas usando almidón nativo y almidón modificado. En un vaso de precipitados de 250 mL se colocaron 150 mL de agua, 9 gramos de almidón y 5 mL glicerol como plastificante. El vaso de precipitados con la mezcla se colocó en una parrilla de calentamiento con agitación magnética constante hasta que alcanzó su temperatura de gelatinización. Se retiró y se dejó enfriar a temperatura ambiente, posteriormente se vertió en un molde de vidrio para llevarla a la estufa de secado a una temperatura de 50°C por aproximadamente 24 h. Una vez transcurrido el tiempo se procedió a recortar las probetas de acuerdo a la norma mexicana, NMX-E-082-CNCP-2010, con las medidas estandarizadas para materiales flexibles.



Figura 1. Probetas para prueba mecánica de tensión

Pruebas mecánicas.

Las 5 probetas de película de los materiales, fueron evaluadas en un equipo de pruebas mecánicas SINTECH® en el Laboratorio de Pruebas Mecánicas Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la Universidad Nacional Autónoma de México, (UNAM), ubicado en Juriquilla, Qro., obteniendo los valores de resistencia a la tensión, el módulo de elástico y el porcentaje de elongación. Se les realiza el test estándar de tensión para películas delgadas a una velocidad de 50 mm /min y una velocidad de E-modulus de 5 mm/min. Como se muestra en las figura 2 y 3.



Figura 2. Película Termoplástica

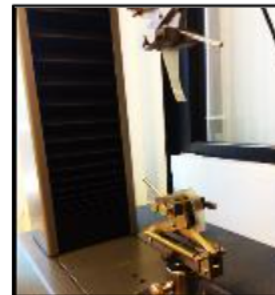


Figura 3. Ruptura de la película termoplástica

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Porcentaje de grupos acetilos y grado de sustitución.

Los resultados del porcentaje de acetilos (GA) y grado de sustitución (GS) obtenidos se presentan en la Tabla 1, donde se observaron ligeras variaciones tanto en grado de sustitución como en grupos acetilo. En investigaciones anteriores se modificó el almidón de papa con anhídrido acético al 2.5-5% obteniendo valores de GA entre 0,66 y 1,96%, (Takahiro *et al.*, 2009), que es un valor inferior al obtenido en esta investigación, dato congruente si se toma en cuenta que aquí se utilizó anhídrido acético puro. Otras investigaciones han realizado variaciones tanto en la concentración como en la fuente del almidón: reportaron en almidón de cebada modificado con anhídrido acético al 24% se reportaron valores de GA de entre 0,9 y 2,7%, (Bello *et al.*, 2010). Para el almidón de maíz modificado con anhídrido acético al 8%. Se reportó valores de GA de 2,16 a 5,29% (Ayucitra, 2012).

Tabla 1. Grupos acetilo (GA) y grado de sustitución obtenido del almidón de papa.

| Muestra | Grado de acetilación, % | Grado de sustitución |
|-----------------------------|-------------------------|----------------------|
| Almidón de camote acetilado | 14.67 ± 1.04 | 0.64 ± 0.07 |
| Almidón de papa acetilado | 13.52 ± 1.02 | 0.45 ± 0.05 |

Morfología de los gránulos de almidón.

La forma predominante de los gránulos del almidón de papa mostrada por microscopia electrónica de barrido es una estructura ovalada cuyo tamaño que varía de 40 a 66 μm , (Figura 4 y 5), valor que se encuentra dentro del rango reportado (Vargas *et al.*, 2016); en menor proporción se observan gránulos esféricos de menor tamaño entre 5 y 10 μm . La apariencia exterior es una superficie lisa, compacta, sin porosidad y muestran gránulos resistentes sin fracturas. Después de la acetilación se observan cambios muy ligeros, (Figura 6), aunque en su mayoría conservaron su forma, si bien se detectó la presencia de varias zonas fundidas donde los gránulos perdieron su forma (Figura 7). A respecto, Singh *et al.*, (2004b) reportaron la influencia de la concentración de anhídrido acético produciendo zonas fundidas y explican que la fusión del gránulo después de la acetilación se atribuye a la introducción de grupos hidrofílico en la molécula de almidón.

De las micrografías se puede observar que los gránulos pequeños fueron más afectados que los gránulos de mayor tamaño, por lo que podemos inferir que los almidones con gránulos pequeños son más susceptibles a la acetilación. En cuanto al almidón de camote se observa en las micrografías una superficie densa con porosidad, formas predominantemente esféricas con aplastamientos y aparecen muchos gránulos incompletos, al parecer son gránulos quebrados, lo que indica fragilidad del gránulo; el tamaño promedio de los gránulos enteros oscila entre 10 y 25 μm , los fragmentos muestran valores de 2 a 5 μm , coincidiendo con lo reportado con el valor promedio ya reportado de 12.4 μm (Hernández-Medina *et al.*, 2007). En el almidón acetilado de camote se observó crecimiento y cambios de forma en la superficie de algunos gránulos (figura 8 y 9).

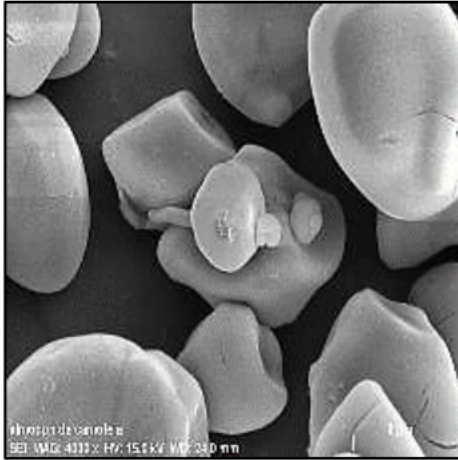


Figura 4. Almidón de camote nativo. 4000X

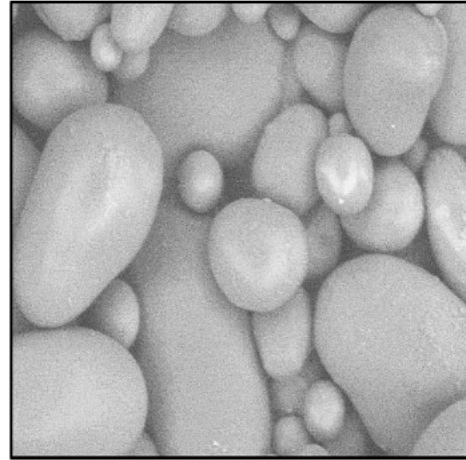


Figura 5. Almidón de papa nativo. 4000X



Figura 6. Gránulos de almidón de papa acetilado. 1500X

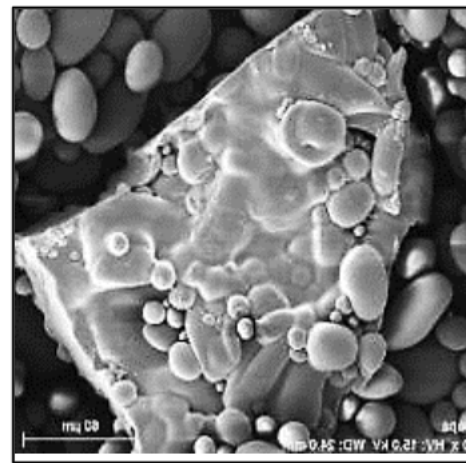


Figura 7. Gránulos fundidos del almidón de papa acetilado. 1500X

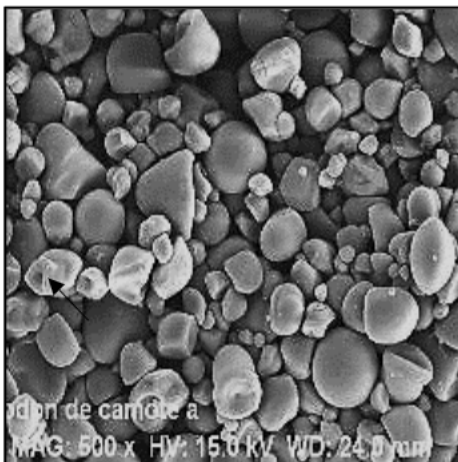


Figura 8. Almidón de camote acetilado. 500X



Figura 9. Almidón de camote acetilado. 1500X

Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

El análisis de FTIR se realizó para comprobar si la reacción de acetilación se llevó a cabo tomando de referencia el almidón nativo. En la figura 10 se presentan los espectrogramas del almidón nativo de la papa y el camote, donde se observan los estiramientos de los principales grupos característicos del almidón (Mano *et al.*, 2003). Los espectrogramas para los almidones acetilados se observan en la figura 11, donde se detectaron bandas en el intervalo entre $900 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ que corresponden al estiramiento del grupo C-O. La señal a 1226 cm^{-1} corresponde específicamente al estiramiento de los grupos acetilo C-O (Colthup *et al.*, 1990). Incrementándose en la muestra acetilada, lo que indica que se introdujeron algunos grupos acetilo.

Se observa también una disminución en las señales correspondientes a las vibraciones por estiramientos ($3000-3900 \text{ cm}^{-1}$) y a las vibraciones por doblamiento (1650 cm^{-1}) del grupo O-H debido a la introducción de los grupos acetilo en el almidón, corroborando que se realizó la acetilación en el almidón. En la señal a 1732 cm^{-1} se observó un incremento, en comparación con el almidón nativo. Esta señal es característica de los modos vibracionales en los grupos carbonilo presentes en el almidón acetilado (Xu *et al.*, 2004; Xu y Colthup *et al.*, 1990). La señal a 2950 cm^{-1} correspondió a los estiramientos CH de la unidad de anhidra glucosa de la molécula de almidón (Xu *et al.*, 2004).

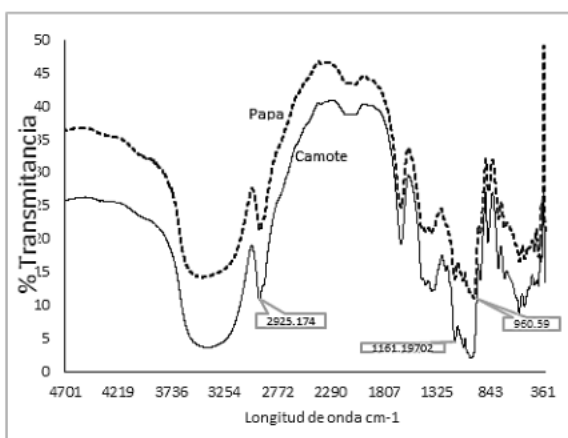


Figura 10. Almidón nativo

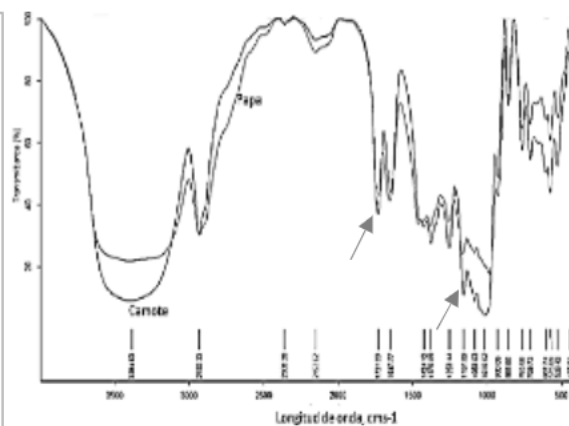


Figura 11. Almidón acetilado

Pruebas mecánicas.

Los resultados obtenidos en el ensayo de tensión para películas delgadas se muestran en las figuras 12, 13, 14 y 15. Los resultados promedio de tensión obtenidos para el almidón nativo de papa fueron: $1.136 \pm 0.316 \text{ MPa}$ y de elongación $23.16 \% \pm 3.6$, mientras que en el almidón acetilado se obtuvieron 0.79 ± 0.088 y $23.04 \% \pm 1.819$. El efecto encontrado en el almidón acetilado ha sido un descenso de la tensión soportada por las películas que fueron realizadas con almidón acetilado, mientras que la elongación permanece sin alteración.

En el caso del almidón de camote se obtuvieron resultados para el almidón nativo de $1.87 \pm 0.1 \text{ MPa}$ de tensión y $35.01 \pm 2.1 \%$ de elongación mientras que en el almidón acetilado de camote estos resultados fueron 2.44 ± 0.2 y $44.78 \pm 5 \%$ respectivamente.

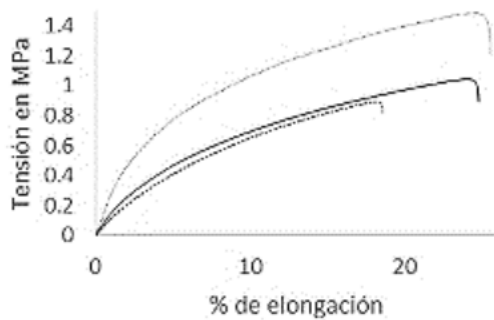


Figura 12. Pruebas de tensión en películas de almidón de papa nativo

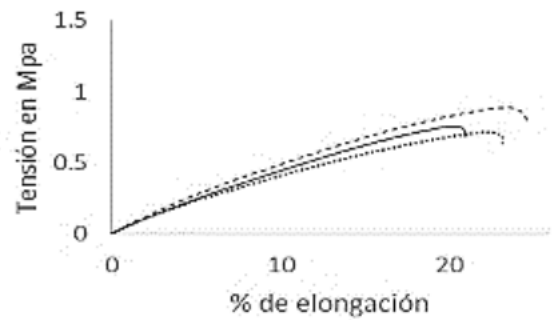


Figura 13. Pruebas de tensión en películas con almidón de papa acetilado

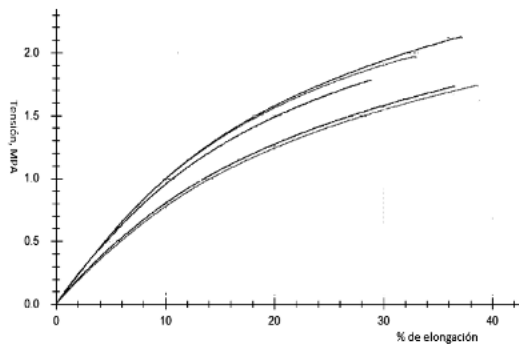


Figura 14. Pruebas de tensión en películas de almidón de camote nativo

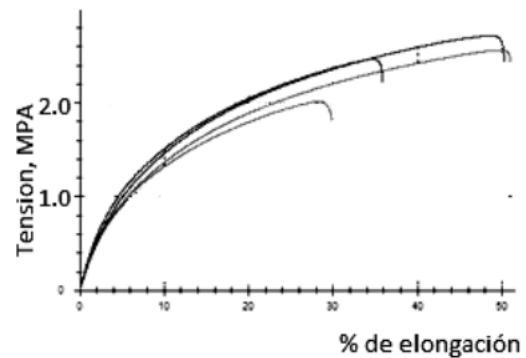


Figura 15. Pruebas de tensión en películas con almidón de camote acetilado

CONCLUSIONES Y/O RECOMENDACIONES.

Las películas obtenidas corresponden en su comportamiento a un termoplástico (TPS) aún sin las propiedades adecuadas para ser un buen sustituto de Polietileno. La acetilación se llevó a cabo en algunos gránulos del almidón de papa, afectando sus propiedades mecánicas. A pesar de que la elongación se mantuvo, ésta ocurrió a una menor tensión, valor que corresponde a la carga aplicada por sección en la probeta (MPa), lo que indica una pérdida de sus propiedades mecánicas en el almidón de papa, sin embargo en el almidón de camote se observa mayor acetilación sin zonas fundidas con un ligero incremento en sus propiedades mecánicas, la posible influencia de la morfología del gránulo en el comportamiento mecánico de las películas podría ser el origen de este resultado, por lo que se sugiere el seguimiento de esta investigación implementando los análisis térmicos diferenciales para un mayor soporte de los resultados obtenidos.

El uso de la modificación química de los almidones de manera directa resulta una alternativa poco probable para la obtención de un TPS útil para la industria del empaçado, debido a que si bien si se mejoran sus propiedades en general, no se alcanzan las características adecuadas de un termoplástico para empaçado. Sin embargo, se sugiere el uso de otros materiales, como las poli olefinas o poliésteres para generar productos termoplásticos con propiedades mecánicas mejoradas ideales para empaçado con propiedades competitivas con los productos actuales.

BIBLIOGRAFÍA.

- Acosta, H., H.S. Villada y P.A. Prieto, (2006b); Envejecimiento de almidones termoplásticos agrios de yuca y nativos de papa por Microscopía de fuerza atómica, Rev. Inf. Tecnol, ISSN: 0718-0764 (en línea) 17 (3), 71-78.
- Aparicio, M. (2003) Caracterización fisicoquímica de los almidones nativos y modificados de yuca (*Manihote sculenta* Crantz), camote (*Ipomea batata* Lam) y plátano (*Musa Cavendish*). Tesis doctoral. Instituto Tecnológico de Veracruz, México.
- Averous L., Boquillon N. (2004). "Biocompuestos base de almidón plastificado: comportamientos térmicos y mecánicos". Los polímeros de hidratos de carbono. Vol. 56 N ° 2 pp. 111-122
- Ayucitra, A., (2012). Preparation and Characterisation of Acetylated Corn Starches. International Journal of Chemical Engineering and Applications 3 (3): 156-159.
- Bastioli, C; Global status- production of biobased packaging, Starch/Stärke: 53 (8), 351-355 (2001).
- Bello-Pérez L. A. y Román-Gutiérrez A. D. (2010). Acetilación y caracterización del almidón de cebada. Revista Latinoamericana de Recursos Naturales 6 (1): 32-43.
- Betancur-Ancona, D., Chel-Guerrero, L. y Canizares-Hernández E. (1997). Acetylation and characterization of Canavalia ensiformis starch. Journal of Agricultural and Food Chemistry 45, 378-382.
- Chung Wai, Ch., y Solarek, D. Modification of starches. (2009). Starch 3Ed, p. 629-655. (2009)
- Colthup, N., Daly, L.H. y Wiberley, S.E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. (1990). Pp. 254-309. Academic Press. USA.
- Gáspár, M. y otros cuatro autores, (2005), Reducing water absorption in compostable starch-based plastics, Polym. Degrad. Stabili: 90 (3), 563-569.
- Hernández-Medina M., Torruco-Uco J.G., Chel-Guerrero L., Betancur-Ancona D. (2008). Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México, Ciencia y Tecnología de los alimentos. ISSN 0101-2061
- Huang, J., Schols, H.A., Klaver, R., Jin, Z., Sulmann, E., Voragen, A.G.J. (2007), Characterization of differently sized granule fraction of yellow pea, cowpea and chickpea starches after modification with acetic anhydride and vinyl acetate. Carbohydrate polymers, 67:11-20.
- Mano, J.F., Koniarova, D. y Reis, R.L. (2003). Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. Journal of Materials Science. Materials in Medicine 14(2), 127135.
- Peñaranda C.O.I; Perilla P.J.E.; Algecira E.N.A., (2010). Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos A review of using organic acids to chemically modify starch. Revista Ingeniería. 28 No. 3, Diciembre de 2008 (47-52) 47
- Prieto-Méndez, J.; Trejo, C. Prieto, F.; Méndez, M.; Bello, L.; Román, A., (2010). Acetilación y caracterización del almidón de Cebada. Revista Latinoamericana de Recursos Naturales 6 (1): 32-43.
- Singh, J.; Kaur, L.; Singh, N., (2004). Effect of Acetylation on Some Properties of Corn and Potato Starches. Starch/Stärke 56: 586-601.
- Singh, N.S. y Singh, N. (2005). Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. Journal of Food Engineering 70, 117-127

Takahiro, N.; Yamauchi, H.; Arachchige, H.; Wickramasinghe, M.; Yamamoto, K. 2009. Effect of Low Level of Starch Acetylation on Physicochemical Properties of Potato Starch. *Food Science and Biotechnology* 18(1): 118 -123.

Van Soest, J.J.G. y otros tres autores, (1996^a); *Bioplastic, Ind. Crops and Prod*: 5(1), 11-22.

Van Soest, J.J.G. y otros tres autores; Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity, (1996b). *Carbohydr. Polym*: 29 (3), 225-232.

Vargas, G.; Martínez Z, P. y Velezmoro, C. (2016). Propiedades funcionales de almidón de papa (*Solanum tuberosum*) y su modificación química por acetilación. *Scientia Agropecuaria* [online]. vol.7

Villada H.S., Acosta H.A. y Velasco R.J. (2008) Investigación de Almidones Termoplásticos, Precursores de Productos Biodegradables. *Información Tecnológica – Vol. 19 N° 2 – 2008*

Xu Y., Miladinov, V., Hanna, M.A., (2004). Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution. *Cereal Chemistry*, 81 (6): 735-740.