



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

CAMPUS TUXTEPEC

Terra uberrima, mens aperta.

Bøu Lo-tama, chí jí jú

T E S I S

para obtener el grado de:

Licenciado en Ciencias Químicas

Tema:

**Copolimerización del almidón con la
policaprolactona por calorimetría diferencial
de barrido**

Presenta:

Noé Francisco Mendoza Morales

Dr. Aurelio Ramírez Hernández

Asesor de tesis



Universidad del Papaloapan

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca a 10 de marzo del 2023

UNPA/LCQ/103/2023

Asunto: Autorización de impresión de tesis

Lic. Yesenia Barrientos Arenal
Jefa de Servicios Escolares
Universidad del Papaloapan
P R E S E N T E

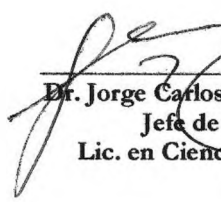

Con base en el dictamen de la comisión revisora, se autoriza la impresión del trabajo de tesis presentado por el egresado de la Licenciatura en Ciencias Químicas **NOÉ FRANCISCO MENDOZA MORALES** y que lleva por título "Copolimerización del almidón con la policaprolactona por calorimetría diferencial de barrido" para su presentación y defensa por parte del egresado y así obtener el título de Licenciado en Ciencias Químicas, toda vez que cumple satisfactoriamente con la reglamentación establecida para tal fin.

Sin otro asunto en particular me despido cordialmente agradeciendo la atención a la presente.

Atentamente

terra uberrima, mens aperta

Ou Lo-tama, chí jí jú


Dr. Jorge Carlos Conde Acevedo
Jefe de Carrera
Lic. en Ciencias Químicas



Vo.Bo. M.C. Héctor López Arjona
Vicerréctor Académico
Universidad del Papaloapan


UNPA
terra uberrima, mens aperta
Ou Lo-tama, chí jí jú
VICE-RECTORIA
ACADEMICA

C.c.p. Dr. Aurelio Ramírez Hernández. Director de tesis. Para su conocimiento.
C.c.p. Noé Francisco Mendoza Morales. Tesista egresado. Para su conocimiento
C.c.p. Archivo

OAXACA

Campus Loma Bonita
Av. Ferrocarril S/N. Col. Ciudad Universitaria, Loma Bonita, Oaxaca C.P. 68400
Tel/Fax: 01 281 872 92 30

www.unpa.edu.mx

Campus Tuxtepec
Circuito Central N° 200. Col. Parque Industrial C.P. 68301
Tel/Fax: 01 287 875 9240



Universidad del Papaloapan

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca a 10 de marzo del 2023

UNPA/LCQ/104/2023

Asunto: Designación de sinodales

C. Noé Francisco Mendoza Morales
Pasante de la carrera de Licenciatura en Ciencias Químicas
PRESENTE


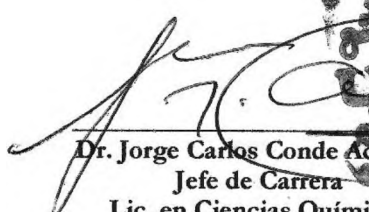
Por este medio le informo la propuesta de la jefatura de carrera de los profesores investigadores que fungirán como sinodales en el examen de defensa de tesis para obtener el título de Licenciado en Ciencias Químicas.

El jurado del examen profesional estará compuesto por los siguientes profesores investigadores:


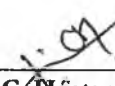
Presidente: Dra. Roxana Martínez Pascual
Secretario: Dr. Alejandro Aparicio Saguilan
Vocal: Dr. Aurelio Ramírez Hernández
Primer Suplente: Dra. Delia Esther Paramo Calderón
Segundo Suplente: Dr. Lucio Abel Vázquez León

Sin otro asunto en particular me despido cordialmente agradeciendo la atención a la presente.

Atentamente
Terra uberrima, mens aperta
Béu Lo-tama, chí jí jú



Dr. Jorge Carlos Conde Acevedo
Jefe de Carrera
Lic. en Ciencias Químicas



Vo.Bo. M.C. Héctor López Arjona
Vicerrector Académico
Universidad del Papaloapan

VICE-RECTORIA
ACADEMICA

C.c.p. Dr. Aurelio Ramírez Hernández. Director de tesis. Para su conocimiento.
C.c.p. Noé Francisco Mendoza Morales. Tesista egresado. Para su conocimiento
C.c.p. Archivo

Prefacio

La elaboración de la presente tesis se hizo como requisito para obtener el grado académico de Licenciado en Ciencias Químicas en la Universidad del Papaloapan, *Campus Tuxtepec* y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta universidad ni en ninguna otra.

Dicha tesis contiene los resultados obtenidos en la investigación realizada durante el periodo comprendido de enero a noviembre 2022, en el laboratorio de Alimentos de la universidad. Esta investigación estuvo bajo la dirección del Dr. Aurelio Ramírez Hernández, profesor investigador, adscrito a la referida universidad.

Agradecimientos

A mis padres, Noé y Rocío por todo el apoyo emocional y material para continuar con mis estudios universitarios, las enseñanzas y paciencia que me brindaron, por confiar en mí, gracias por el amor tan grande que me han dado porque no importan las condiciones en las que me encuentre siempre me lo demuestran, los quiero mucho.

A mi hermana Diana por siempre hacerme reír y enojar, por animarme a continuar con mis estudios, te admiro por ser tan dedicada y perseverante, yo sé que cumplirás todos tus sueños, te quiero demasiado.

A mi novia Martha, quien ha sido una gran compañera en este camino. Gracias por tu amor, comprensión y motivación en los momentos más difíciles,

A mi asesor el Dr. Aurelio Ramírez por su orientación, paciencia y sabiduría en el desarrollo de este proyecto. Su guía y consejos me han ayudado a finalizar exitosamente este proyecto de investigación.

A todos mis compañeros de clase y colegas en especial a Rodrigo y Martha quienes hicieron que este camino lleno de estrés fuera más llevadero y agradable.

Al Dr. Alejandro Aparicio por todo su apoyo y orientación durante la elaboración de este proyecto.

A mis profesores que a lo largo de estos 5 años fueron parte fundamental de mi formación académica, cada uno contribuyó con su conocimiento, experiencia y dedicación para que yo pudiera obtener este logro. Quiero agradecerles por las horas que han dedicado a explicar temas complejos, por su capacidad de inspirar y motivar a sus estudiantes y por su compromiso con nuestra educación. Cada uno de ustedes ha dejado una huella indeleble en mi formación y en mi vida.

Le dedico el resultado de este trabajo a mis padres Rocío Morales y Francisco Mendoza, ustedes son mi inspiración para continuar con mis logros.

“No podemos elegir los tiempos que nos toca vivir, lo único que podemos hacer es decidir qué hacer con el tiempo que se nos ha concedido”

El señor de los anillos

J. R. R. Tolkien

Contenido

Índice de Figuras	1
Índice de Tablas	4
Resumen	5
1. Introducción	6
2. Marco teórico	7
2.1. Los polímeros	7
2.2 Policaprolactona (PCL)	10
2.3 Almidón	13
2.3.1 Características morfológicas	13
2.3.2 Estructura química	14
2.4 Sistema térmico diferencial	24
2.5 Reología	28
3. Antecedentes	31
4. Justificación	33
5. Hipótesis	34
6. Objetivo general	35

6.1	Objetivos particulares	35
7.	Metodología	36
7.1	Calorimetría diferencial de barrido	36
7.2	Análisis del perfil de viscosidad	39
7.2.1	Preparación de la muestra	39
8.	Resultados y discusión	40
8.1	Síntesis mediante DSC	40
8.1.1	Activación del catalizador por calentamiento	40
8.1.2	Síntesis del copolímero injerto almidón-g-PCL	44
8.1.3	Comprobación de la síntesis del copolímero injerto de almidón-g-PCL	49
8.2	Caracterización del copolímero injerto mediante FTIR	54
8.3	Análisis del perfil de viscosidad	58
8.3.1	Proceso de perfil de viscosidad de almidón-g-PCL	58
8.4	Entalpía de reacción	62
9.	Conclusiones	64
10.	Perspectivas	66
	Referencias	67

Índice de Figuras

Figura 1 Representación de diferentes estructuras poliméricas. _____	7
Figura 2. Reacción de síntesis de policaprolactona. _____	10
Figura 3. Mecanismo de reacción de síntesis de policaprolactona mediante apertura de anillo por un catalizador aniónico. _____	11
Figura 4. Mecanismo de reacción de síntesis de policaprolactona mediante apertura de anillo por un catalizador catiónico. _____	11
Figura 5. Estructura de amilosa. _____	15
Figura 6. Estructura de amilopectina. _____	17
Figura 7. Modelo de cluster para la estructura de la amilopectina. _____	19
Figura 8. Representación esquemática del análisis térmico diferencial (DTA) clásico. ____	26
Figura 9. Representación esquemática del análisis térmico diferencial (DTA). _____	26
Figura 10. Representación esquemática del calorímetro diferencial de barrido (DSC). ____	26
Figura 11. Esquema de los pasos para la metodología en DSC. _____	37
Figura 12 Esquema representativo de los procesos para la síntesis del copolímero en el DSC. _____	38
Figura 13. Termograma de activación del catalizador heptamolibdato de amonio en almidón de mango. _____	40
Figura 14. Termograma de activación del catalizador heptamolibdato de amonio en almidón de malanga. _____	41
Figura 15. Termograma de activación del catalizador heptamolibdato de amonio en almidón de maíz. _____	41
Figura 16. Termograma de activación del catalizador heptamolibdato de amonio en almidón de yuca. _____	42

Figura 17. Termograma de activación del catalizador heptamolibdato de amonio en almidón de plátano macho. _____	42
Figura 18. Termograma de la copolimerización en almidón de mango con ξ -caprolactona. _____	44
Figura 19. Termograma de la copolimerización en almidón de malanga con ξ -caprolactona. _____	45
Figura 20. Termograma de la copolimerización en almidón de maíz con ξ -caprolactona.	45
Figura 21. Termograma de la copolimerización en almidón de yuca con ξ -caprolactona.	46
Figura 22. Termograma de la copolimerización en almidón de plátano macho con ξ -caprolactona. _____	46
Figura 23. Termograma de comprobación de la temperatura de fusión de la PCL en el almidón de mango. _____	49
Figura 24. Termograma de comprobación de la temperatura de fusión de la PCL en el almidón de malanga. _____	50
Figura 25. Termograma de comprobación de la temperatura de fusión de la PCL en el almidón de maíz. _____	50
Figura 26. Termograma de comprobación de la temperatura de fusión de la PCL en el almidón de yuca. _____	51
Figura 27. Termograma de comprobación de la temperatura de fusión de la PCL en el almidón de plátano macho. _____	51
Figura 28. Espectro del copolímero almidón de mango-g-PCL a la temperatura de copolimerización de 140°C. _____	54
Figura 29. Espectro del copolímero almidón de malanga-g-PCL a la temperatura de copolimerización de 140 °C. _____	55
Figura 30. Espectro del copolímero almidón de maíz-g-PCL a la temperatura de copolimerización de 140 °C. _____	55

Figura 31. Espectro del copolímero almidón de yuca-g-PCL a la temperatura de copolimerización de 140 °C. _____	56
Figura 32. Espectro del copolímero almidón de plátano macho-g-PCL a la temperatura de copolimerización de 140 °C. _____	56
Figura 33. Perfil de viscosidad del almidón de mango: nativo y modificado por su copolimerización con la PCL. _____	58
Figura 34. Perfil de viscosidad del almidón de malanga: nativo y modificado por su copolimerización con la PCL. _____	59
Figura 35. Perfil de viscosidad del almidón de maíz: nativo y modificado por su copolimerización con la PCL. _____	59
Figura 36. Perfil de viscosidad del almidón de yuca: nativo y modificado por su copolimerización con la PCL. _____	60
Figura 37. Comparación de prueba reológica en almidón nativo y modificado mediante la copolimerización de tipo injerto de plátano macho. _____	60

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades de los componentes del almidón. -----	14
Tabla 2. Características generales de las fuentes botánicas de almidón. -----	21
Tabla 3. Cantidades de reactivos pesadas en la cápsula de aluminio. -----	36
Tabla 4. Condiciones programadas para la síntesis del copolímero injerto almidón-g-PCL. -----	37
Tabla 5. Proceso para la caracterización del copolímero injerto mediante la técnica de formación de pastas utilizando un reómetro (marca TA instruments modelo HR-2). -----	39
Tabla 6 Temperaturas de activación del catalizador en las cinco fuentes de almidón. ----	43
Tabla 7 Resultados de las señales observadas durante el proceso 2. -----	47
Tabla 8. Temperaturas de fusión del producto de copolimerización de las cinco fuentes de almidón. -----	52
Tabla 9 Entalpías de reacción de almidón-g-PCL de diferentes fuentes de almidón. -----	62

Resumen

En este trabajo se llevó a cabo la copolimerización *in situ* tipo injerto del almidón con ξ -caprolactona por medio del equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) utilizando cinco fuentes de almidón y un catalizador de heptamolibdato de amonio, variando las temperaturas de copolimerización y manteniendo el tiempo constante. El análisis de las transiciones de fase observadas en los termogramas obtenidos después de la copolimerización permitieron comprobar la síntesis del copolímero injerto almidón-g-PCL, este resultado se comprobó mediante espectroscopía de infrarrojo y una caracterización reológica utilizando el método de formación de pastas donde se encontró que hay un efecto en las viscosidades de los almidones modificados con respecto a los almidones nativos.

Las entalpías de la copolimerización fueron determinadas a partir de los termogramas.

1. Introducción

La química de polímeros durante los últimos 50 años ha marcado un gran impacto facilitando la vida de las personas, tan solo después de la segunda guerra mundial se desarrollaron diversos polímeros como las fibras, plásticos, elastómeros, adhesivos y resinas, debido al amplio campo de utilidades que puede brindar un polímero por sus propiedades de dureza, resistencia, ligereza y manejabilidad entre otras. Estas propiedades pueden aplicarse para elaborar recubrimientos de cables, envases para alimentos y telas.

La mayoría de polímeros utilizados en la industria son sintetizados dentro de un laboratorio o fábrica, pero existen polímeros que se encuentran disponibles en la naturaleza como el almidón, el cual tiene un alto potencial para competir en la elaboración de películas biodegradables que pueden beneficiar a la industria del empaque, en este sentido, es necesario llevar a cabo modificaciones químicas en este polímero natural debido a que presenta desventajas fisicoquímicas frente a los polímeros sintéticos, por lo que es necesario caracterizar ciertas modificaciones para determinar por ejemplo su entalpía de reacción y el efecto que tendría en sus propiedades reológicas, para contribuir en la generación de conocimientos sobre este polímero natural y potencializar sus aplicación como plástico biodegradable.

Por esta razón, en este trabajo de investigación se propone obtener algunos parámetros cinéticos de la copolimerización injerto de almidón con policaprolactona como lo es la entalpía de reacción y analizar su comportamiento reológico.

2. Marco teórico

2.1. Los polímeros

Un polímero es una macromolécula, conformada por pequeñas unidades que se repiten, denominadas monómeros. Una macromolécula (makros = largo; molécula = molécula pequeña) está compuesta de un gran número de átomos (Caroline, 2011). La IUPAC trata los términos de macromolécula y polímero como sinónimos, pero debe tenerse en cuenta que un polímero es siempre una macromolécula, pero no siempre el caso contrario, como ejemplo una enzima que está compuesta por cientos o miles de unidades α -aminoácidos con una secuencia no repetitiva, es una macromolécula y no un polímero molecular. El número de unidades repetitivas, n , es llamado grado de polimerización (DP) (Wakker, 1997). Si representamos un monómero con la letra R, un polímero compuesto por ese monómero tendría la estructura:



Existen diferentes arreglos estructurales como se muestra en la **Figura 1**.

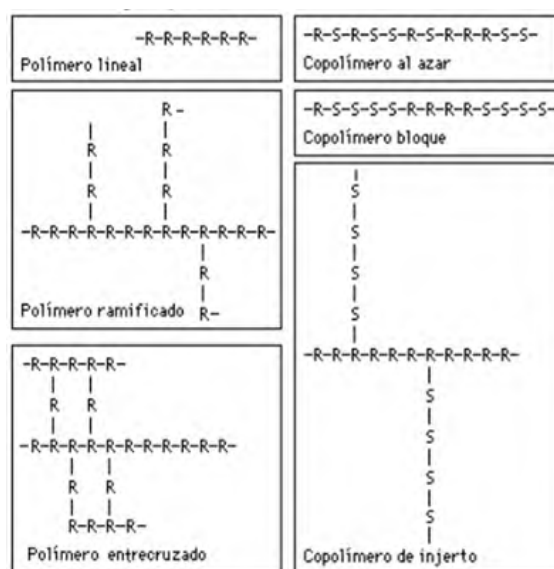


Figura 1 Representación de diferentes estructuras poliméricas. R y S representan diferentes monómeros (Billmeyer F. W., 1975).

Un polímero formado a partir de un solo tipo de monómero es llamado homopolímero, si dos o más monómeros son empleados, el producto es un copolímero. Las unidades monoméricas de un copolímero pueden tener diferente conformación espacial, algunas de estas presentan, una distribución al azar, alternado, en bloque y ramificada (**Figura 1**) (Billmeyer E. , 1978).

Los polímeros pueden ser naturales, artificiales o sintéticos. Son polímeros naturales (biopolímeros) la mayoría de las sustancias orgánicas presentes en la materia viva, como las proteínas, la madera, la quitina, el caucho y las resinas. Los polímeros sintéticos son químicamente más sencillos que la mayoría de los biopolímeros, ya que las unidades monoméricas que se utilizan tienden a ser moléculas pequeñas y sencillas (Billmeyer E. , 1978).

Por otra parte, existen una gran cantidad de polímeros biodegradables tanto sintéticos como naturales pero la gran mayoría tiene costos elevados de obtención, esto ha impulsado en los últimos años la síntesis de biopolímeros con el fin de aprovechar sus propiedades y a la vez reducir sus costos de producción. La aplicación de estos polímeros biodegradables en medicina ha llegado a ser unos de los principales desafíos de los científicos y esto es por sus propiedades de biodegradabilidad y biocompatibilidad, además de ser elásticos, flexibles o rígidos (Calhoun, 2006).

Según el comportamiento térmico de los polímeros estos suelen clasificarse en:

- Polímeros termoplásticos
- Polímeros termoestables

Los polímeros termoplásticos son aquellos que se pueden ablandar y fundir varias veces sin cambios apreciables en su composición química, mientras que los polímeros termoestables o semirrígidos son polímeros no deformables que no se pueden fundir y su estructura química se ve afectada al calentarlos a altas temperaturas (Calhoun, 2006).

Cuando los polímeros son sometidos a calentamiento pueden presentar cambios en sus propiedades físicas y mecánicas a unos valores de temperatura característicos, denominados temperaturas de transición, de las cuales resaltan la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión (Shankelford, 2005).

2.2 Policaprolactona (PCL)

La policaprolactona es un polímero sintético resultante de la reacción de apertura de anillo de la ϵ -caprolactona (**Figura 2**). Este polímero en la última década se ha vuelto objeto de investigación debido a sus propiedades de biodegradación por organismos vivos (bacterias y hongos), pero no son biodegradables en animales o cuerpos humanos debido a la falta de enzimas, por estas razones se ha aumentado el uso de este polímero en implantes biomédicos como implantes en huesos y algunos tejidos (Akbari, 2014).

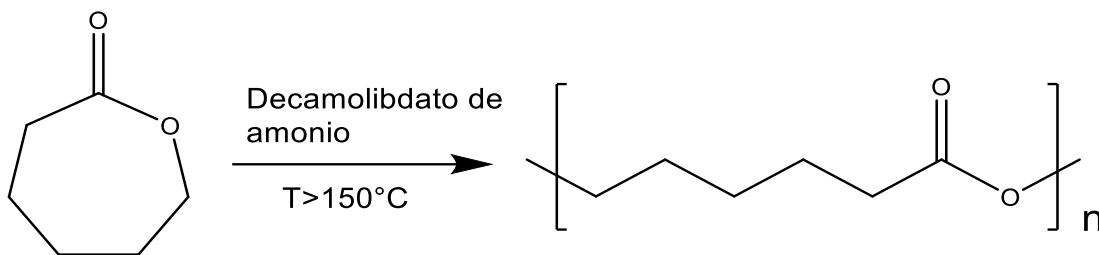


Figura 2. Reacción de síntesis de policaprolactona (Aurelio Ramírez A. A., 2016).

El mecanismo de la reacción de síntesis de la policaprolactona puede llevarse a cabo de diferente manera dependiendo el catalizador que sea empleado, en la **Figura 3 y 4** se muestran dos diferentes mecanismos.

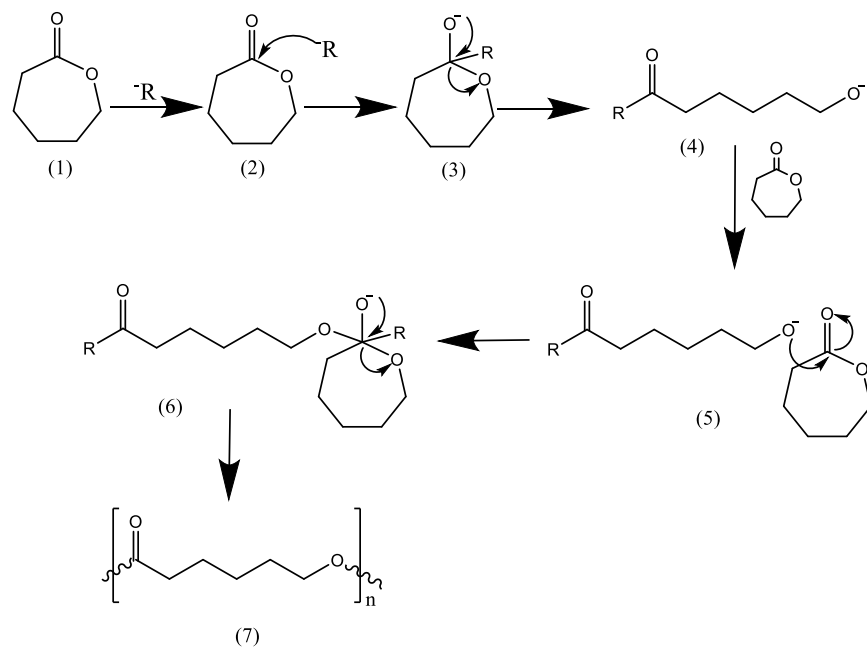


Figura 3. Mecanismo de reacción de síntesis de policaprolactona mediante apertura de anillo por un catalizador aniónico (César Augusto, 2019). (2) el catalizador aniónico comienza con un ataque nucleofílico al carbono del grupo carbonilo, deslocalizando un par de electrones al oxígeno, (3) el par de electrones regresa a la posición inicial formando un doble enlace y hace que el enlace sencillo que hay entre el oxígeno del ciclo y el carbono de carbonilo se rompa, (4) el oxígeno con carga negativa es el que comienza el ataque nucleofílico repitiendo los pasos (2) y (3) con n veces de monómeros.

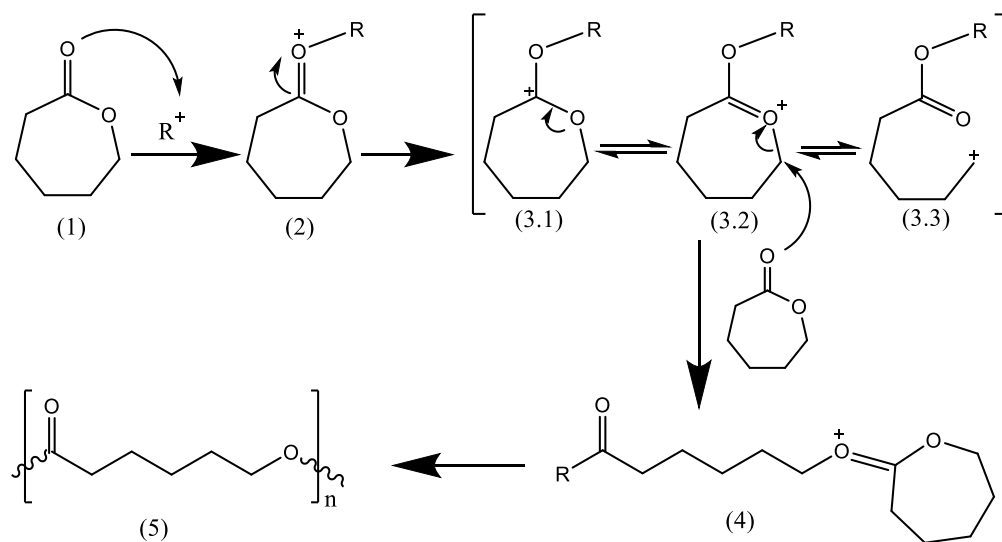


Figura 4. Mecanismo de reacción de síntesis de policaprolactona mediante apertura de anillo por un catalizador catiónico (César Augusto, 2019). (2) un par libre del oxígeno interacciona con la carga positiva del catalizador dejando una carga positiva sobre el oxígeno, (3.1-3.3) la carga positiva se transfiere al oxígeno del anillo, pero al ser menos estable prefiere romper en enlace con el carbono dejando a este con carga positiva, (4) una molécula de monómero interacciona con este carbono positivo y comienzan los pasos 1-3 para obtener la estructura (5) con n veces de monómero.

La policaprolactona (PCL) es un polímero semicristalino, con una estructura similar al polietileno. Su temperatura de fusión varía de 57 °C (Masa molar= 14000 g/mol) a 60 °C (Masa molar=55000 g/mol) y una temperatura de transición vítrea de -60 °C. El grado de degradación, el grado de cristalinidad y la morfología varían con el peso molecular (Goulet, 1990).

La biodegradabilidad y la no toxicidad de la PCL son de gran interés para la liberación de fármacos. Sin embargo, su alta cristalinidad ha enfocado su estudio de copolimerización con el objetivo de controlar su velocidad de biodegradación y su cristalinidad. La PCL es un biopolímero, que puede usarse en saturaciones de heridas, en piel artificial y prótesis. De igual manera la alta biocompatibilidad de este polímero lo ha caracterizado para su elaboración de manera industrial. Por ejemplo, se ha buscado generar empaques para alimentos en conjunto con el almidón (Lui, 2000; Avérous L., 2000), debido a que al ser combinados se ven mejoradas las características biodegradables de la policaprolactona y la permeabilidad al vapor de agua del almidón, dos propiedades de importancia para la formulación de empaques alimenticios (Rodríguez, 2015).

Por tales motivos la PCL presenta gran demanda y ha demostrado tener ventajas comparada con plásticos convencionales como lo son el polipropileno (PP) y el polietileno (PE), los cuales requieren cientos de años para degradarse completamente, mientras que PCL se degrada de manera natural en menos tiempo (E. Murray, 2015), sin embargo, se ha visto limitada la generación de este polímero debido a los costos altos de reactivos involucrados en la síntesis (Sigma Aldrich).

2.3 Almidón

El almidón es una molécula orgánica clasificada como un biopolímero que consta de numerosas unidades de glucosa con estructura lineal (amilosa) unida por enlaces α -(1-4) y estructuras ramificadas (amilopectina) unidos por enlaces α -(1-6), la cantidad de amilosa en almidones depende de la fuente de donde se obtenga, por lo regular se encuentra de 18% a 28% (López, 1999).

Las propiedades de los almidones varían en función de la fuente de la cual provienen, y las distintas aplicaciones se han asociado principalmente a la composición y estructura química del almidón. En la siguiente sección se mencionan las características fisicoquímicas de los gránulos de almidón y se asocian con algunas propiedades útiles para su aplicación industrial.

2.3.1 Características morfológicas

El almidón se presenta en forma granular mayoritariamente. Los gránulos de almidón varían en tamaño, forma y cristalinidad según el origen de los cultivos (Ramos, 2016). Se reporta que los gránulos de almidón se pueden encontrar en 5 formas diferentes: esférica, ovalada, poligonal, lenticular e irregular.

Existen diversos factores que influyen sobre las diversas morfologías que puede presentar el almidón, entre ellos factores, biológicos, bioquímica del amiloplasto y fisiología de la planta (Du, 2014).

Los tamaños de los gránulos de almidón varían de 1 a 100 μm , pero se pueden clasificar como gránulos grandes ($> 25 \mu\text{m}$), medianos (10 - 25 μm), pequeños (5 - 10 μm) y muy pequeños ($< 5 \mu\text{m}$). Se considera que los gránulos de almidón pequeños tienen una mayor solubilidad y capacidad de absorción en agua; esto quiere decir que el diámetro o el tamaño de la partícula de almidón puede afectar significativamente las propiedades funcionales permitiendo obtener resultados favorables en función a su aplicación (Jiménez, 2016).

2.3.2 Estructura química

El almidón es una molécula de poli-D-glucosa unida por enlaces glucosídicos (Huerta et al., 2018). Hay dos tipos de moléculas en el almidón: la amilosa y la amilopectina. En la **Tabla 1** se muestran algunas características de estos dos componentes.

Tabla 1. Propiedades de los componentes del almidón.

Propiedad	Amilosa	Amilopectina
Estructura molecular	Esencialmente lineal	Ramificada
Longitud promedio de cadena	10^3	20-25
Grado de polimerización	10^3	10^4 - 10^5
Estabilidad en solución acuosa	Retrograda fácilmente	Estable
Propiedades de película	Fuerte	Quebradiza

(Biliaderis, 1992)

2.3.2.1 La amilosa

Es considerado un polímero lineal formado por unidades de D-glucosa donde predominan los enlaces α -(1,4) con pocas ramificaciones en enlaces α -(1,6), con un peso molecular aproximado de 10^5 - 10^6 Da y con un grado de polimerización variado dependiendo la fuente, además de presentar la capacidad de formar películas (Figura 5).

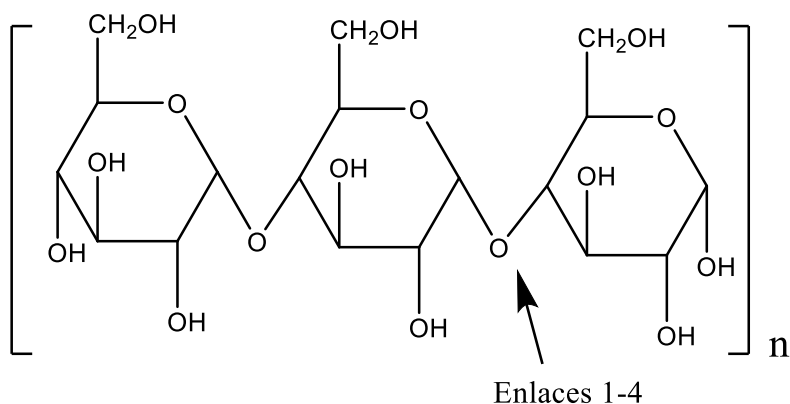


Figura 5. Estructura de amilosa (Gutiérrez, 2000).

La amilosa se caracteriza por una capacidad de enlazamiento de yodo del orden de 20 mg de yodo por 100 mg de amilosa y una longitud de onda de máxima absorción entre 620 y 640 nm (Gérard, 2001).

La formación de complejos entre la amilosa y los lípidos particularmente mono- y diglicéridos es una propiedad derivada de las hélices de amilosa. La formación e integridad estructural de los complejos amilosa-lípido están en función de varios factores que incluyen temperatura, pH, tiempo de contacto y/o mezclado entre el polímero de amilosa y la molécula huésped y la estructura del ácido graso o glicérido; el “complejo de inclusión” resultante, puede alterar las propiedades del

almidón. Estos complejos de amilosa pueden cambiar las temperaturas de gelatinización, alterar los perfiles de textura y viscosidad de las pastas resultantes y limitar la retrogradación (Thomas, 1999). Otra propiedad de la amilosa es su capacidad para formar geles después de que el gránulo ha sido cocinado, esta propiedad es evidente en el comportamiento de ciertos almidones, y sobre todo de aquellos que tienen un alto contenido de amilosa (40% plátano Honduras var. (Olatunde, 2017)), considerados como almidones gelificantes. La formación del gel es el resultado de la reasociación de los polímeros de almidón solubilizados después de la cocción y que puede ocurrir más rápidamente con las cadenas lineales de la amilosa. Por su contenido de amilosa, los almidones se pueden clasificar en almidones cerosos que tienen muy poca cantidad de amilosa (1-2 %), los normales que contienen entre 17-24 % de amilosa y los altos en amilosa que contienen 70 % o más de este polímero (Moore, 1984).

2.3.2.2 La amilopectina

Es un polímero altamente ramificado con cadenas cortas de enlaces α -(1,4) las cuales se ramifican por enlaces α -(1,6) y se presentan cada 25- 30 unidades de glucosa, su peso molecular aproximado se encuentra entre 10^7 - 10^9 Da (**Figura 6**). El arreglo de cada gránulo aplica un acomodo complejo con un crecimiento radial, en el que se altera una región amorfa y una región cristalina dando como resultado lo que se consideran como anillos de crecimiento. Este arreglo radial se puede observar en el fenómeno conocido como birrefringencia que se conoce también

como cruz de malta resultado de observar el gránulo en el microscopio de luz polarizada (Lineback, 1984).

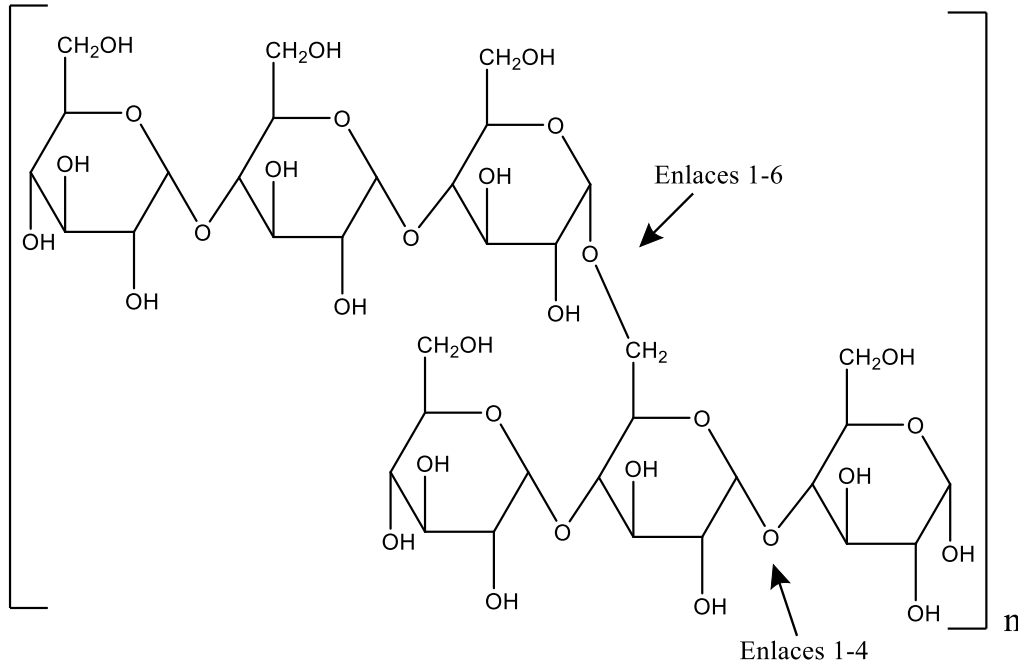


Figura 6. Estructura de amilopectina (Gutiérrez, 2000).

Los puntos de ramificación de amilopectina se encuentran localizadas cada 15-25 unidades lineales de glucosa. La amilopectina del almidón de papa es la única que posee en su molécula un grupo éster fosfato, unidos más frecuentemente en una posición O-6, mientras que el tercio restante lo hace en posición O-3. Dependiendo de la fuente, la amilopectina es el principal componente en la mayoría de los almidones (entre un 70-80 %), alcanzando en ciertos casos niveles de hasta un 98-99 % en los almidones tipo ceroso o "waxy". Debido a esto, la amilopectina, es quizás el componente que tiene mayor importancia en términos de las propiedades del almidón. En la **Tabla 1** se resumen las principales propiedades de la amilopectina. Su peso molecular es muy alto ya que algunas fracciones llegan a

alcanzar hasta 200 millones de Daltons. Aunque el peso molecular promedio de la amilopectina varía entre 106 y 108 Daltons, estas variaciones dependen del origen botánico del almidón, las condiciones del aislamiento de la amilosa y amilopectina, y al método usado para determinar el peso molecular. Debido al tamaño tan grande de esta molécula, se han originado problemas en su cuantificación lo que ha conducido al desarrollo de técnicas como la dispersión de la luz y la ultracentrifugación que aportan resultados más confiables (Lelievre, 1986; Thorn, 1990; Buchard, 1992). Se han realizado varios trabajos de investigación tratando de elucidar la estructura interna de este polímero en términos del número y arreglo de las ramificaciones, por lo que se han propuesto varios modelos estructurales siendo los de (Franch, 1972; Robin J. M., 1974), los más aceptados. Ambos proponen el arreglo de la amilopectina en una estructura de racimo o grupo denominado “Clusters” (**Figura 7**). Debido a esto, la amilopectina, es quizá el componente que tiene mayor importancia en términos de las propiedades del almidón. Debido a que la estructura y propiedades de la amilopectina contribuyen notablemente en la composición y funcionalidad del gránulo, esta molécula ha sido estudiada ampliamente en términos de su tamaño molecular, ramificación (esta no es al azar) y longitud de las cadenas internas y externas (Zobel, 1988; Thurn, 1985).

La ramificación dentro de la amilopectina no es al azar (Tompson, 2000; Manners, 1989). Por otra parte, la desramificación de la amilopectina con enzimas como la isoamilasa seguida por cromatografía de exclusión de tamaño o cromatografía de intercambio iónico de alta presión revelan una población bimodal de cadenas con dos principales poblaciones: Una fracción asociada con cadenas de menor tamaño

con un grado de polimerización (GP) ≈ 15 , compuesta principalmente por cadenas de tipo A- y pequeñas cadenas de tipo B-. El segundo grupo son cadenas largas con GP ≈ 45 está compuesto de cadenas de tipo B (Koizumi, 1991; Parker, 2001; Robin J. M. 19974; Hizukuri, 1985), en la literatura se ha propuesto un modelo para la amilopectina basado en la estructura de racimo o grupo ("cluster"). En este modelo (**Figura 7**) las cadenas A- y B- son lineales y tienen un GP promedio de 15 y 45, respectivamente (Lineback, 1984).

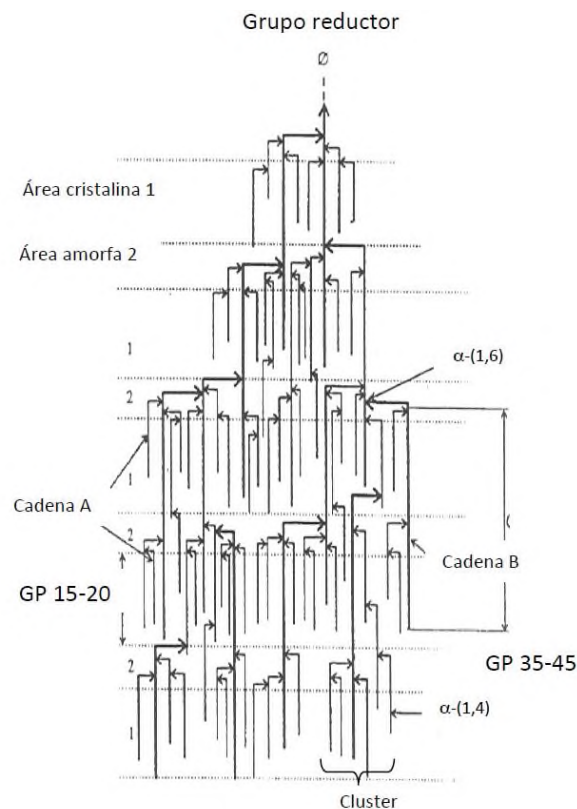


Figura 7. Modelo de cluster para la estructura de la amilopectina (Zobel, 1988).

La cadena B- forma la columna de la molécula de amilopectina y se extiende sobre dos o más racimos. Cada racimo contiene de dos a cuatro cadenas A- estrechamente asociadas. Un racimo completo tiene aproximadamente 9 nm de

largo. Los racimos asociados de cadenas A- son primeramente responsables de las regiones cristalinas dentro del gránulo.

Las áreas intercristalinas (amorfos) se presentan a intervalos de 0.6-0.7 nm y contienen la mayor cantidad de enlaces α -(1-6) siendo relativamente susceptibles a los agentes hidrolíticos (ácidos y enzimas) (Fennema, 2000).

La proporción de amilosa y amilopectina en el gránulo de almidón determina características reológicas y estructurales, esto puede afectar a la formación de geles y la retrogradación de amilosa y amilopectina en dispersiones acuosas que a su vez es de gran importancia para la industria alimentaria, ya que son las principales razones del deterioro de productos con alto contenido de almidón. Este deterioro se puede observar en el cambio de la textura del alimento durante la etapa de almacenamiento (Salinas Moreno & Pérez Herrera, 2003).

Las propiedades de gelatinización y retrogradación son dos fenómenos que ocurren con el gránulo de almidón al aumentar y descender su temperatura. La gelatinización ocurre cuando se calienta el almidón, generando un hinchamiento del gránulo, llega a un punto en el que el gránulo colapsa y las cadenas ramificadas de amilopectina se vuelven cadenas lineales de amilosa, teniendo un desorden estructural dentro del gránulo. Al disminuir la temperatura del gránulo colapsado comienza la retrogradación, que es la etapa de reorganización del gránulo de almidón. Este efecto de retrogradación hace que la viscosidad aumente con

respecto a la viscosidad de un gránulo de almidón gelatinizado (Judith Prieto M., 2009).

Fuentes de almidón

En la naturaleza se encuentran diferentes fuentes de almidón, las cuales se clasifican principalmente en tubérculos (yuca, papa, malanga, etc), frutas (mango, plátano, etc.), leguminosas (frijol, chícharo, etc.) y cereales (maíz, arroz, trigo, etc.), pero también se encuentran en los tallos, hojas e incluso en el polen. En esta investigación se eligieron 5 fuentes botánicas de almidón, en la **Tabla 2** se muestra algunas características como lo es el contenido de amilosa y el tamaño de gránulo que se tiene en cada una de estas fuentes.

Tabla 2. Características generales de las fuentes botánicas de almidón.

Fuente	Porcentaje amilosa (%)	Tamaño de gránulo (μm)
Mango	31	8-20
Plátano macho	32	10-40
Malanga	24	6-11
Yuca	23	12-16
Maíz	25	10-13

(Whistler, 2009) (Guo, 2018) (Marta, Cahyana, Djali, & Pramafisi, 2022)

Plátano macho (*Musa paradisiaca* L.)

Esta se originó en Asia meridional y se conoce en el mediterráneo desde el año 650 cuando la especie llegó a la Isla Canaria, en particular (*Musa paradisiaca* L.) pertenece a la familia de las musáceas teniendo dos variedades Cavendish (plátanos comestibles cuando están crudos) y M. Paradisiaca (plátanos machos o para cocer), botánicamente es una planta herbácea perenne gigante, se cosecha en climas cálidos, tropicales y en todas las estaciones del año, dependiendo de la variedad se puede obtener de 70-80% en peso seco de almidón en plátanos verdes (Zhang & Whistler, 2005).

Maíz (*Zea mays*)

Cultivo originario de Mesoamérica pertenece a las plantas *gramíneas*, actualmente es el cereal con el mayor volumen de producción (FAO), el contenido de almidón de esta cereal es de 60-70% (Liu, 2016), el cultivo requiere de temperaturas de 18 a 27 °C y buen suministro de agua para su ciclo vegetativo.

Yuca (*Manihot esculenta*)

Es un arbusto perenne de la familia de las *euforbáceas*, es originaria de centro América del sur y es cultivada en mayor parte en zonas tropicales y subtropicales, el mayor contenido de almidón se encuentra en la raíz de la planta (8-33%) (Atwijukire, 2019).

Mango (*Mangifera indica*)

Es una especie arbórea frutal perteneciente a la familia *Anacardiaceae*, prospera en regiones tropicales y subtropicales con temperaturas óptimas para su desarrollo de 24 a 27 °C, el mayor contenido de almidón de este fruto se encuentra en las semillas con alrededor de 60% (Ivanova Ruiloba).

Malanga (*Colocasia esculenta*)

Es una especie de plantas de la familia *aráceas*, crece en áreas de clima tropical y cálidos con temperaturas de 25 a 35 °C y altitudes de 0 a 100 metros sobre el nivel de mar, el mayor contenido de almidón se encuentra en las raíces es de 40-60% (Kaushal, 2015).

2.4 Sistema térmico diferencial

Bajo la denominación de Análisis Térmico diferencial se engloba al conjunto de técnicas basadas en la medida de la relación dinámica entre alguna propiedad de la materia y la temperatura. Entre ellas destacan las técnicas basadas en cambios de peso, como es la Termogravimetría (TG), las basadas en cambios de calor, como son el Análisis Térmico Diferencial (DTA) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), y las técnicas basadas en las propiedades mecánicas, como es el Análisis Termomecánico (TMA). Se trata de técnicas tanto cualitativas como cuantitativas cuando un material presenta un cambio de estado físico, por ejemplo, cuando presenta una fusión, o cuando reacciona químicamente, tiene a lugar una absorción o un desprendimiento de calor (Dodd J. W., 1987).

Los sistemas térmicos, la calorimetría diferencial de barrido, o DSC por sus siglas en inglés (differential scanning calorimetry), es una técnica experimental que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas (Wunderlich, 2005).

La técnica consiste en calentar dos recipientes a una rapidez constante. Cuando inicia el calentamiento de los dos recipientes, la computadora comienza a graficar la diferencia en el flujo de calor (Wunderlich, 2005).

La capacidad calorífica se puede calcular a partir de las ec.1 y ec.2 como se muestra en la ec.3

$$\frac{\text{calor}}{\text{tiempo}} = \frac{q}{t} = \text{flujo de calor} \quad (\text{ec. 1})$$

$$\frac{\text{incremento de temperatura}}{\text{tiempo}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{razón de calentamiento} \quad (\text{ec. 2})$$

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = c_p = \text{capacidad calorífica} \quad (\text{ec. 3})$$

En la actualidad los equipos de DSC cuentan con un portador más para poder utilizar alguna referencia y así se incremente la exactitud del análisis (Surinach, 1992).

Los sistemas térmicos diferenciales tienen la finalidad de registrar este cambio de calor, los cuales se pueden clasificar en tres tipos:

- a) DTA clásico
- b) DTA "boersma"
- c) DSC

En las **Figuras 8-10** siguientes se muestra la representación esquemática de los tres tipos de sistemas térmicos diferenciales.

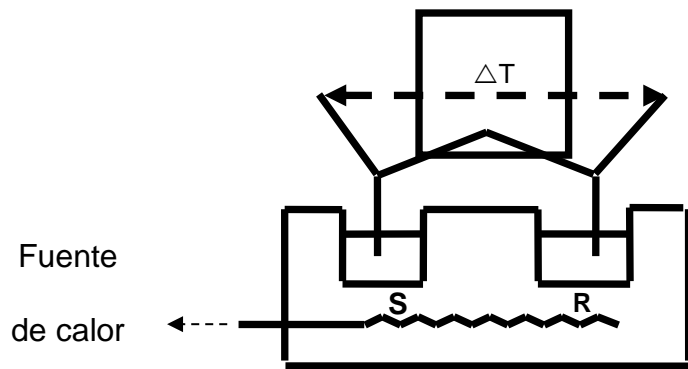


Figura 8. Representación esquemática del análisis térmico diferencial (DTA) clásico. S igual a muestra; R igual a referencia.

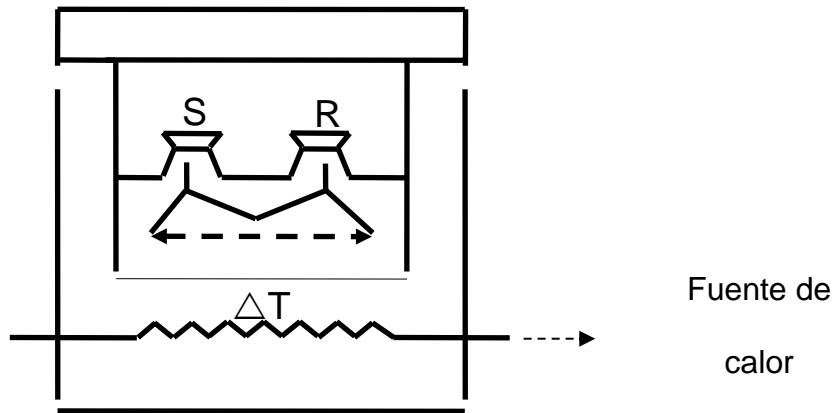


Figura 9. Representación esquemática del análisis térmico diferencial (DTA). S igual a muestra; R igual a referencia.

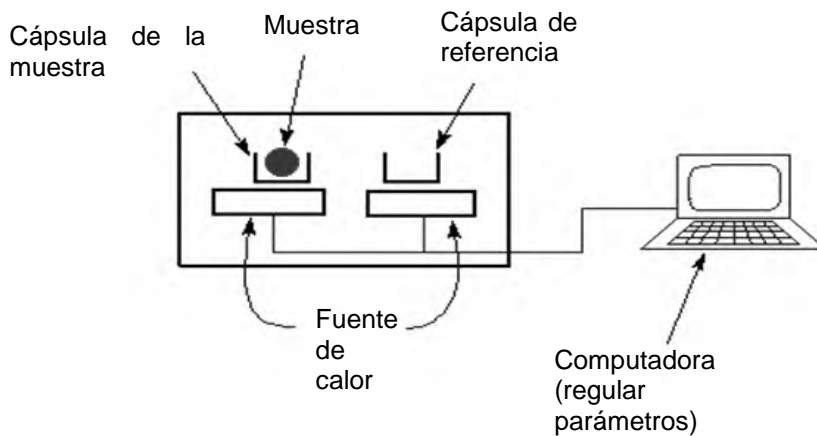


Figura 10. Representación esquemática del calorímetro diferencial de barrido (DSC). S igual a muestra, R igual a referencia.

La diferencia principal entre los esquemas DTA clásico y Boersma está en que el primero registra la diferencia de temperatura con un sensor introducido directamente en la muestra y la referencia. El segundo ya viene integrado en el porta muestra y referencia. Comparando los dos esquemas del DTA con el DSC, los primeros utilizan una sola fuente de calor y el segundo utiliza dos, uno para la muestra y otro para la referencia. Otra diferencia entre estos dos sistemas térmicos es que el área bajo la curva del cambio de fase en el termograma DSC es la entalpía y en los termogramas de DTA no representa directamente la entalpía (Dodd J. W., 1987).

2.5 Reología

La reología es la ciencia que estudia los resultados de la materia al aplicarle un esfuerzo-deformación, más particularmente, es el estudio de los fluidos al someterse a fuerzas tangenciales o de cizalla y axiales (María del Carmen Núñez S., 2001).

Existen varias razones fundamentales para justificar el estudio del comportamiento reológico de los materiales:

- a) Contribuye al conocimiento de su estructura, por ejemplo: existe cierta relación entre el tamaño y forma molecular de las sustancias en disolución y su viscosidad, así como entre el grado de entrecruzamiento de los polímeros y su elasticidad (Shenoy, 2013).
- b) En la industria se efectúan con frecuencia medidas reológicas sobre las materias primas y los productos en elaboración que son de gran utilidad para el control de los procesos (Steffe, 1996).
- c) Ayuda al diseño de las máquinas; es preciso que tolvas, tuberías y bombas se adecuen a las características de los productos con los que van a ser utilizados (Towler, 2021).

Algunos conceptos importantes de la reología son los siguientes:

Fuerza, esfuerzo y tensión; deformación; flujo y velocidad de deformación; módulo de Young.

Fuerza, esfuerzo y tensión. Una fuerza F se define en términos de su capacidad de producir una aceleración, pero también es un agente capaz de deformar un cuerpo. La fuerza no constituye, sin embargo, un criterio reológico útil. Si se sienta sobre una silla no pasara nada, pero si se hace sobre un alfiler, la fuerza o "carga" con que se presiona hacia abajo es la misma, pero el área sobre la que la presión se aplica es distinta; es, pues, mucho más útil considerar la relación fuerza área (F / A), cociente al que se denomina esfuerzo o tracción. La unidad de fuerza es el newton (N) y la de área el metro cuadrado, de ahí que el esfuerzo se mida en N/m^2 . La tensión se puede explicar mediante un cilindro de un material sólido, que es estirado en la dirección de su eje por una fuerza que tracciona; si se corta transversalmente al eje, se separará en dos partes y para que las superficies de corte vuelvan a tener contacto será preciso aplicar un esfuerzo igual al original. El cilindro se encontraba entonces en tensión o compresión. Al alargarse, el cilindro se contrae lateralmente, se estrecha, cambia de forma (Yang, 2002).

Deformación. Los materiales se deforman cuando sobre ellos actúa una fuerza, cuando se les somete a una tensión; ejemplo típico de deformación son el alargamiento y la compresión. Más útil resulta considerar la llamada deformación relativa o deformación unitaria que se define como el cambio de dimensión experimentada por cada unidad de esta. Estirando un alambre, si su longitud original L aumenta en l (su longitud final valdrá $L + l$), la deformación relativa será l / L y valdrá lo mismo en cualquier trozo del alambre (Von Karman, 1950).

Flujo y velocidad de deformación. Considerando la deformación de los líquidos, llamada flujo. Si se llenan dos embudos idénticos, uno con jarabe y otro con agua, al cabo de un rato ambos estarán vacíos; para observar las diferencias reológicas precisamos de un reloj. En los experimentos de elasticidad solo se considera la magnitud de la deformación, en los de viscosidad se determina la magnitud de la deformación dividida por el tiempo que esta tarda en producirse, en otras palabras, la velocidad de deformación. Al igual que los sólidos, los líquidos obedecen a una ecuación de estado, la de los líquidos establece la relación entre la tensión o esfuerzo y la velocidad de deformación. A la constante de la ecuación de estado de los sólidos se le denomina módulo de elasticidad mientras que a la de líquidos se le conoce como coeficiente de viscosidad (Larson, 2013).

3. Antecedentes

La búsqueda en obtener nuevos materiales con características biodegradables ha impulsado la investigación de copolimerizaciones de compuestos naturales y sintéticos como es el caso de la síntesis del copolímero injerto almidón-g-PCL, siendo este un copolímero de interés debido a sus aplicaciones individuales de cada polímero, por ejemplo el almidón se ha utilizado para obtener biopelículas (Salazar Garay, 2019; Peralta Guevara, 2022), mientras que la policaprolactona ha tenido un impacto para la biomedicina ya que ha servido como prótesis vascular (Silveira, 2016) y como acarreador de fármacos (Nasr, 2016; Qian, 2019). Al igual se ha estudiado el mecanismo de la polimerización de ξ -caprolactona, del cual momento se sabe que es un mecanismo de apertura de anillo descrito en la sección 2.2, Kowalski y colaboradores en 1998 investigaron la cinética de polimerización de la ξ -caprolactona usando un catalizador de $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ en tetrahidrofurano a 80°C.

La síntesis de homopolímero de la PCL fue llevada a cabo en un equipo DSC (Aurelio Ramírez & M., 2010), donde se utilizó un proceso de calentamiento hasta 150 °C seguido de un proceso isotérmico (150 °C), una vez terminada esta etapa se aplicó un enfriamiento durante un tiempo de 1 h hasta una temperatura ambiente (25 °C), al finalizar este tiempo una etapa de calentamiento a 100 °C para la comprobación de la síntesis. Utilizando esta metodología se obtuvo un rendimiento de 98%.

En la literatura se han descrito diferentes metodologías para la obtención de un copolímero tipo injerto entre almidón y policaprolactona, uno de ellos es descrito por

(Kweon, 2000) en el cual utilizó intermediarios de diisocianato, otra ruta de copolimerización fue propuesta por (Najemi, 2010) en la que utilizó como catalizador al N-metil-imidazol obteniendo un máximo de 55% de rendimiento de la reacción. En la literatura se ha reportado también mecanismos de copolimerización en una sola etapa obteniendo rendimientos del 87% a temperatura de 150°C o menores a esta (Aurelio Ramírez A. A., 2016). Cabe mencionar que, aunque ya se ha llevado a cabo la síntesis del copolímero injerto almidón-g-PCL no se encuentra reportada en la literatura el valor de la entalpía de reacción de esta síntesis, ni usado la técnica de calorimetría diferencial de barrido como medio de copolimerización.

Además, en las síntesis reportadas para este copolímero se han utilizado fuentes de almidón de maíz, papa y plátano macho, pero no se ha obtenido a partir de fuentes de almidón como malanga, mango y yuca.

4. Justificación

En la última década se ha vuelto de gran interés el estudio de copolímeros con características biodegradables por lo cual se ha buscado mejorar las síntesis de estos, como es el caso del copolímero injerto almidón-g-PCL, este copolímero es de gran interés por las características individuales que presentan sus homopolímeros. Hasta el momento no se ha reportado la entalpía de reacción entre la ξ -caprolactona y el almidon, además no sé ha utilizado en esta síntesis fuentes de almidón de malanga, mango y yuca, así como tampoco empleando un equipo de calorimetría diferencial de barrido como medio de copolimerización, ni analizado su formación de pasta.

5. Hipótesis

La policaprolactona interactuará químicamente con diferentes fuentes de almidón de manera in situ en el equipo DSC para obtener un copolímero injerto almidón-g-PCL. Esto permitirá analizar los cambios de entalpía de reacción y su relación con las fuentes botánicas de almidón. El copolímero obtenido tendrá un efecto en las propiedades reológicas del almidón.

6. Objetivo general

Desarrollar in situ la reacción de copolimerización de almidón de diferentes fuentes botánicas con ξ -caprolactona en el equipo DSC.

6.1 Objetivos particulares

1. Llevar a cabo la copolimerización de ξ -caprolactona con cada fuente botánica de almidón en el equipo DSC
2. Analizar los termogramas obtenidos y determinar la entalpía de reacción.
3. Caracterizar el copolímero almidón-g-PCL por FTIR.
4. Estudiar el perfil de viscosidad del copolímero almidón-g-PCL.

7. Metodología

Las cinco fuentes de almidón utilizadas en la presente investigación fueron: Plátano macho, mango, maíz, malanga y yuca, los cuales fueron proporcionados por el Dr. Alejandro A. S., profesor investigador de la universidad del Papaloapan.

7.1 Calorimetría diferencial de barrido

El almidón se pesó en una cápsula de aluminio de aproximadamente 1 mm de diámetro y se le añadió a esta el catalizador (heptamolibdato de amonio) y el monómero (ξ -caprolactona); las masas utilizadas se indican en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Cantidades de reactivos pesadas en la cápsula de aluminio.

Peso de almidón (mg)	Volumen de ξ - Caprolactona (μ L)	Peso del catalizador (mg)
1	7	1.8

Una vez que los reactivos se encontraban dentro de la cápsula se pasó a sellar con una tapa de aluminio utilizando una prensa mecánica para encapsular la muestra y se mantuviera sellada. Posteriormente las cápsulas se colocaron en el automuestreador del equipo de DSC (modelo 2500) para llevar a cabo la copolimerización (**Figura 11**).

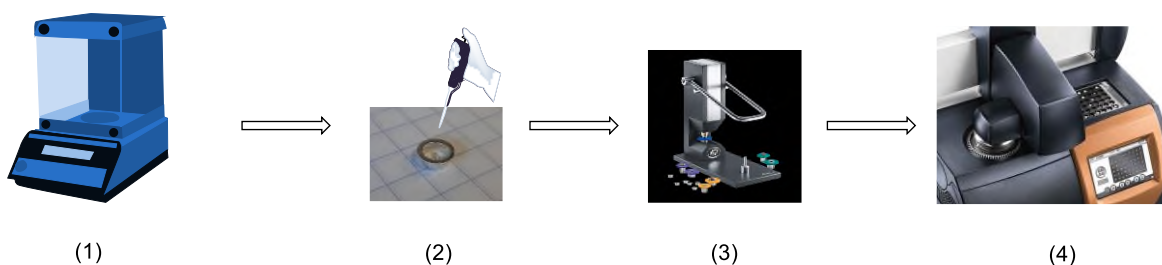


Figura 11. Esquema de los pasos para la metodología en DSC. (1) pesar las cantidades de almidón y catalizador (2) agregar la cantidad de monómero (3) sellar la cápsula de aluminio (4) programar el auto muestreador y los procesos descritos en la **Tabla 4**.

En el software del equipo se asignaron etiquetas de las cápsulas y se programó la secuencia con la se introdujeron al equipo. En **la Tabla 4** y **Figura 12** se indican los procesos programados en el equipo a los cuales se sometieron los reactivos.

Tabla 4. Condiciones programadas para la síntesis del copolímero injerto almidón-g-PCL.

Exp	Proceso I			Proceso II			Proceso III	Proceso IV		
	Ti (°C)	Tf (°C)	Vel. (°C/min)	Ti (°C)	Tf (°C)	t (min)	Tf. (°C)	Ti (°C)	Tf (°C)	Vel. (°C/min)
1	25	160	10	140	140	180	-10	-10	100	10
2	25	160	10	150	150	180	-10	-10	100	10
3	25	160	10	160	160	180	-10	-10	100	10

Ti, temperatura inicial; Tf, temperatura final Vel., velocidad de calentamiento. Exp, experimento. t, tiempo

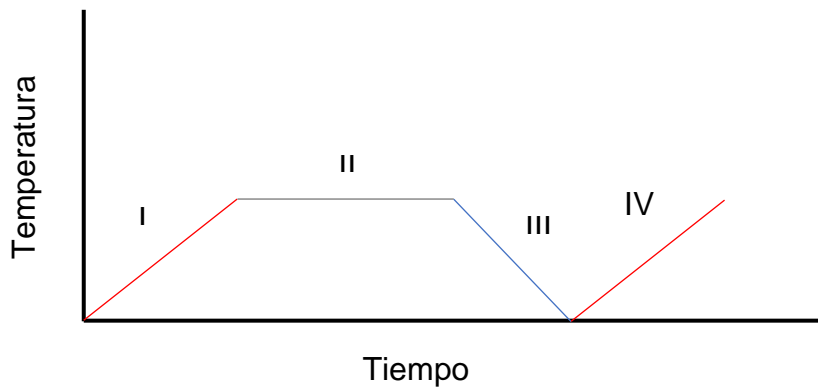


Figura 12 Esquema representativo de los procesos para la síntesis del copolímero en el DSC.

El termograma resultante en la etapa IV (**Figura 12**) se utilizó para comprobar la obtención del copolímero injerto almidón-g-PCL.

Al terminar los procesos de reacción se analizó su termograma y las cápsulas se guardaron para que el producto fuera caracterizado por FTIR.

7.2 Análisis del perfil de viscosidad

7.2.1 Preparación de la muestra

Se preparó una disolución acuosa al 10% (p/v) para cada uno de los almidones de diferentes fuentes botánicas. Las disoluciones fueron almacenadas en frascos con tapa, y se agitaron hasta tener una suspensión homogénea.

Se realizó la calibración del reómetro (marca TA instruments modelo HR-2) de acuerdo con el estudio a aplicar. Una vez calibrado, se programaron los parámetros de la dinámica como muestra la **Tabla 5**, y se añadieron 30mL de la disolución previamente preparada en el porta muestra del equipo. Se comenzó la dinámica y se esperó a que terminara para limpiar el porta muestra con agua destilada y secarlo, una vez seco el porta muestra y el aspa se procedió a nuevamente iniciar la misma dinámica pero modificando los nombres del archivo de salida dependiendo de la fuente de almidón a estudiar.

Tabla 5. Proceso para la caracterización del copolímero injerto mediante la técnica de formación de pastas utilizando un reómetro (marca TA instruments modelo HR-2).

Calentamiento		Cocción		Enfriamiento	
Temp.	Vel. Calentamiento	Temp.	Tiempo de Calentamiento	Temp.	Vel. Calentamiento
30-90 °C	15 °C/min	90 °C	10 minutos	90-30 °C	30 °C/min

8. Resultados y discusión

8.1 Síntesis mediante DSC

Los resultados de la síntesis de copolimerización de cinco diferentes fuentes botánicas de almidón con ξ -caprolactona utilizando el equipo de calorimetría diferencial de barrido.

8.1.1 Activación del catalizador por calentamiento

En los termogramas de las **Figuras 13-17** se muestra el proceso I (calentamiento) de acuerdo con la metodología propuesta para la síntesis del copolímero iniciada a una temperatura ambiente (25 °C) hasta 160 °C.

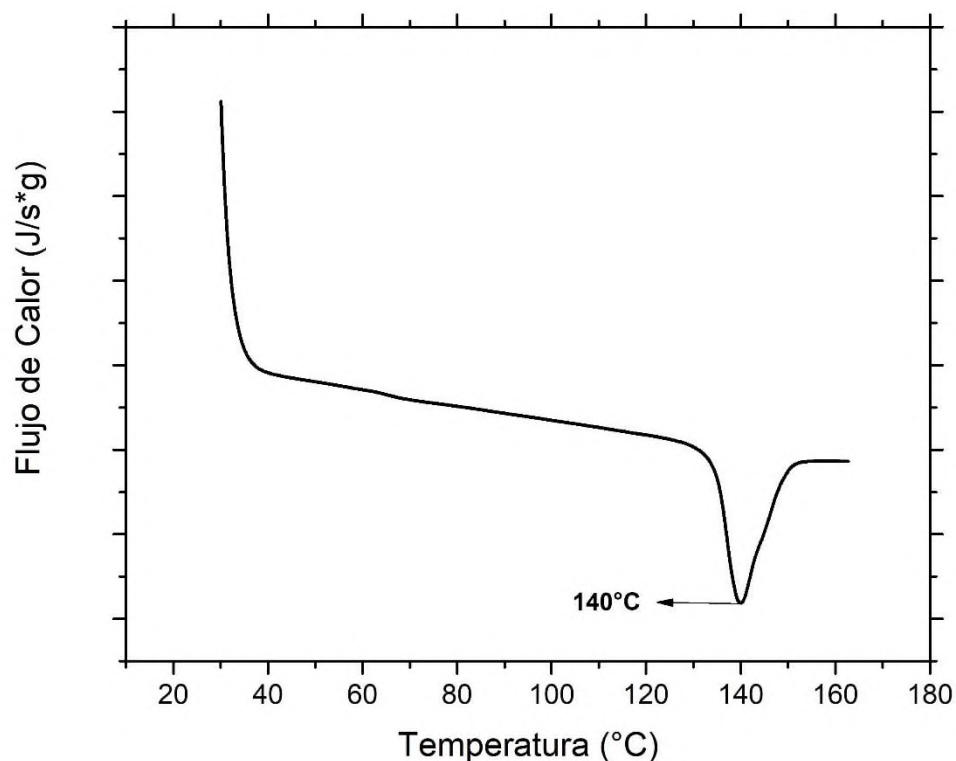


Figura 13. Termograma de activación del catalizador heptamolibdato de amonio en almidón de mango y ξ -caprolactona de 25 a 160 °C, velocidad de calentamiento 10 °C/min.

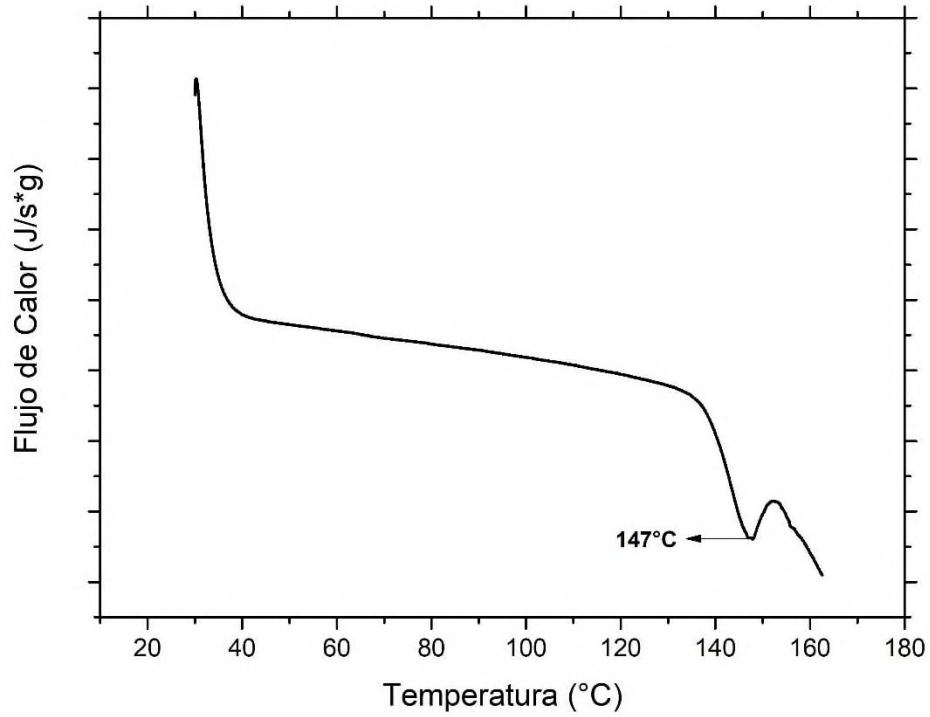


Figura 14. Termograma de activación del catalizador heptamolibdato de amonio en almidón de malanga y ξ -caprolactona de 25 a 160 °C, velocidad de calentamiento 10 °C/min.

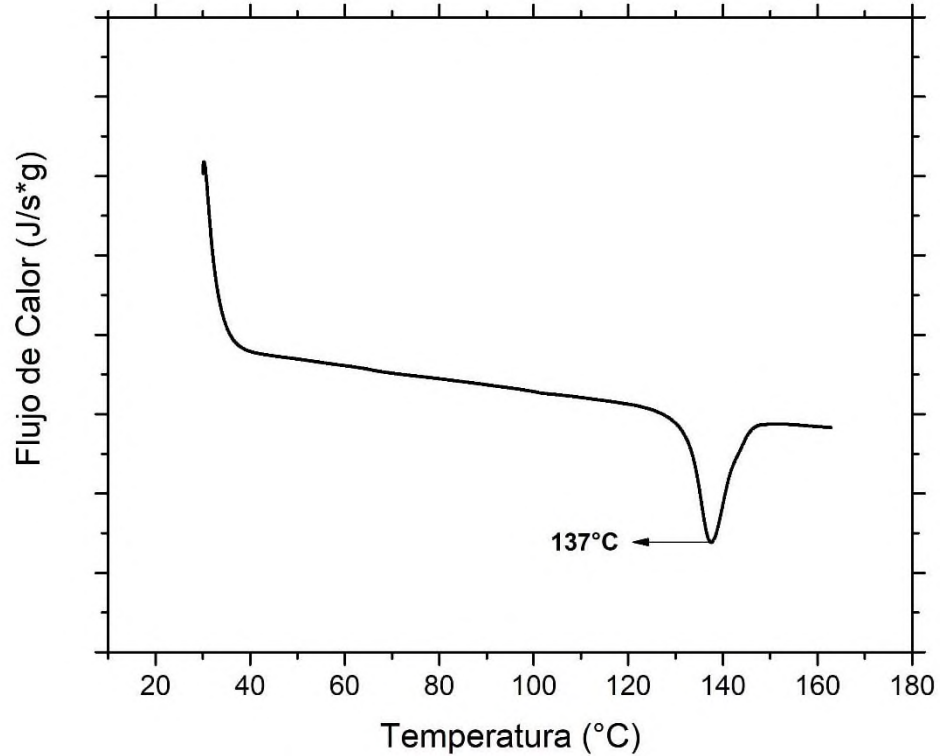


Figura 15. Termograma de activación del catalizador heptamolibdato de amonio en almidón de maíz y ξ -caprolactona de 25 a 160 °C, velocidad de calentamiento 10 °C/min.

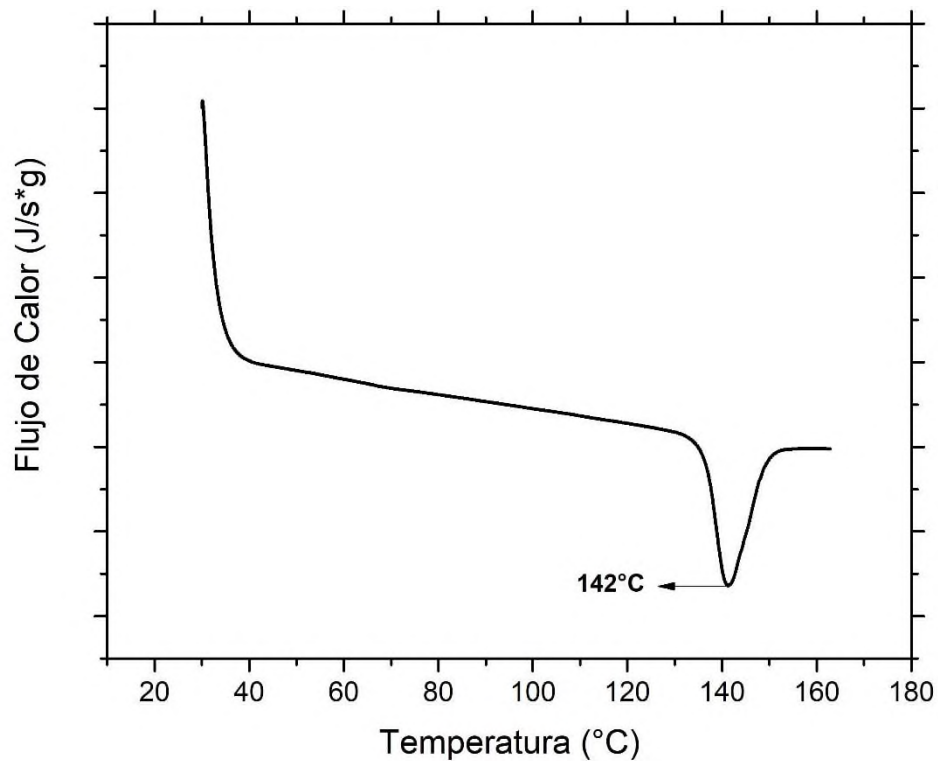


Figura 16. Termograma de activación del catalizador heptamolibdato de amonio en almidón de yuca y ξ -caprolactona de 25 a 160 °C, velocidad de calentamiento 10 °C/min.

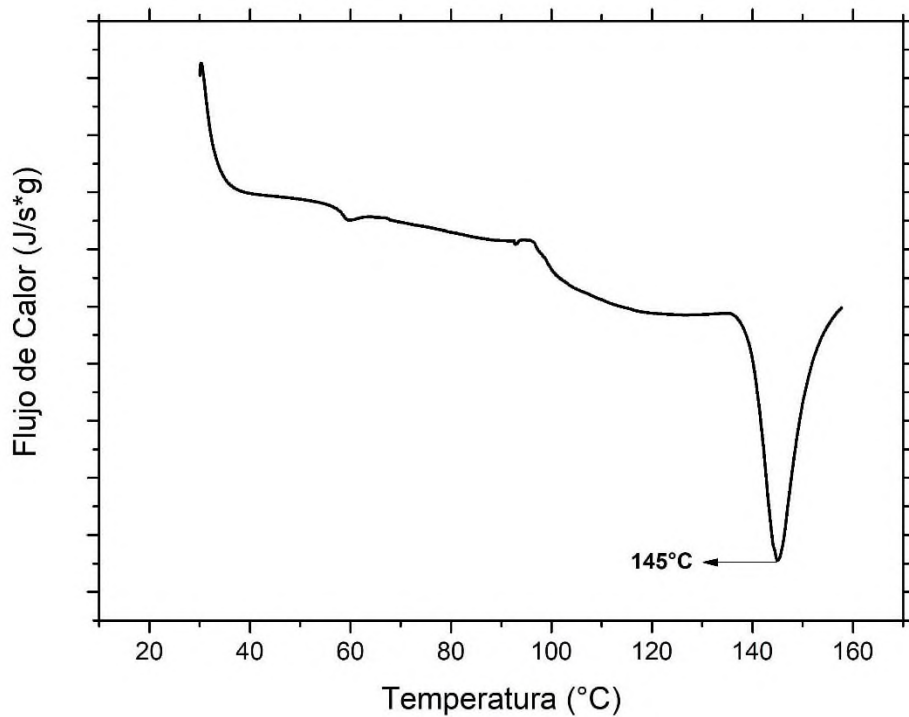


Figura 17. Termograma de activación del catalizador heptamolibdato de amonio en almidón de plátano macho y ξ -caprolactona desde 25 a 160 °C, velocidad de calentamiento 10 °C/min.

De acuerdo con lo reportado en la literatura, las señales observadas en los termogramas y descritas en la **Tabla 6**, corresponden a la entalpía relacionada con el cambio del número de coordinación del catalizador, es decir, el heptamolibdato de amonio se transforma a decamolibdato de amonio, esto sucede porque pasa de una coordinación de siete a una coordinación de diez ligantes, con lo cual este cambio recibe el nombre de entalpía del cambio del número de coordinación del molibdeno. (Aurelio Ramírez & M., 2010)

Tabla 6 Temperaturas de activación del catalizador en las cinco fuentes de almidón.

Fuente de almidón	Proceso 1
	Temperaturas de la señal (°C)
Mango	140
Malanga	147
Maíz	145
Yuca	142
Plátano macho	146

Con este número de coordinación, el decamolibdato de amonio activa la copolimerización de la caprolactona con el almidón (Aurelio Ramírez A. A., 2016). Las diferencias entre los valores de las temperaturas de activación se deben al tamaño del gránulo de almidón y su composición química el cual es diferente en cada fuente (**Tabla 2**).

8.1.2 Síntesis del copolímero injerto almidón-g-PCL

En las Figuras 18-22 se muestran las etapas isotérmicas (procesos II) de la síntesis de polimerización entre el almidón con la PCL, con un tiempo de reacción de 180 minutos. En este proceso o etapa se utilizaron tres temperaturas 140, 150 y 160°C, para cada fuente.

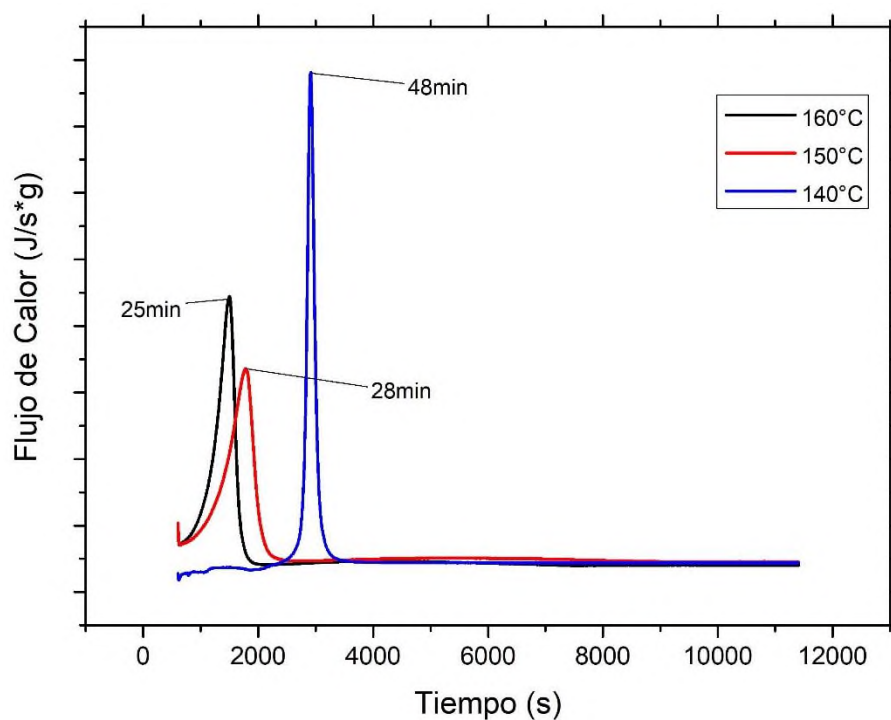


Figura 18. Termograma de la copolimerización en almidón de mango con ξ -caprolactona a las temperaturas de 140 °C, 150 °C y 160 °C a un tiempo de reacción de 180min (proceso 2).

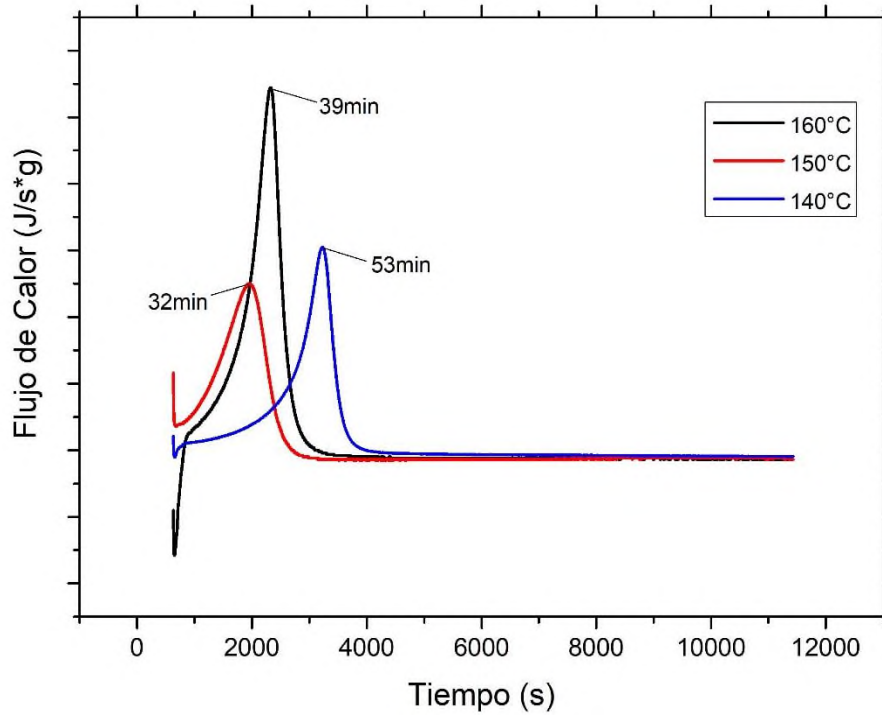


Figura 19. Termograma de la copolimerización en almidón de malanga con ξ -caprolactona a las temperaturas de 140 °C, 150 °C y 160 °C a un tiempo de reacción de 180min (proceso 2).

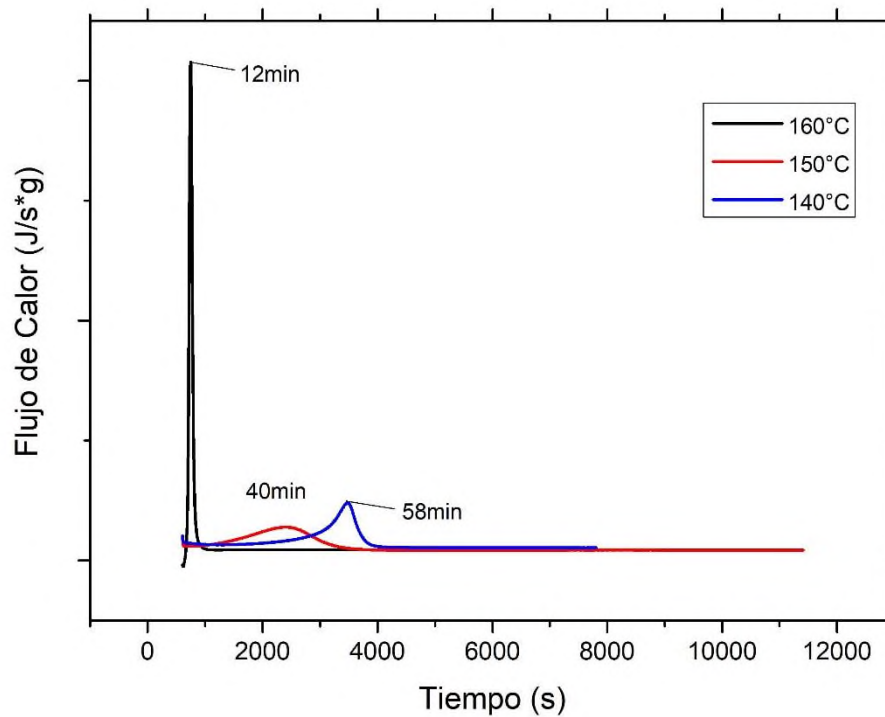


Figura 20. Termograma de la copolimerización en almidón de maíz con ξ -caprolactona a las temperaturas de 140 °C, 150 °C y 160 °C a un tiempo de reacción de 180min (proceso 2).

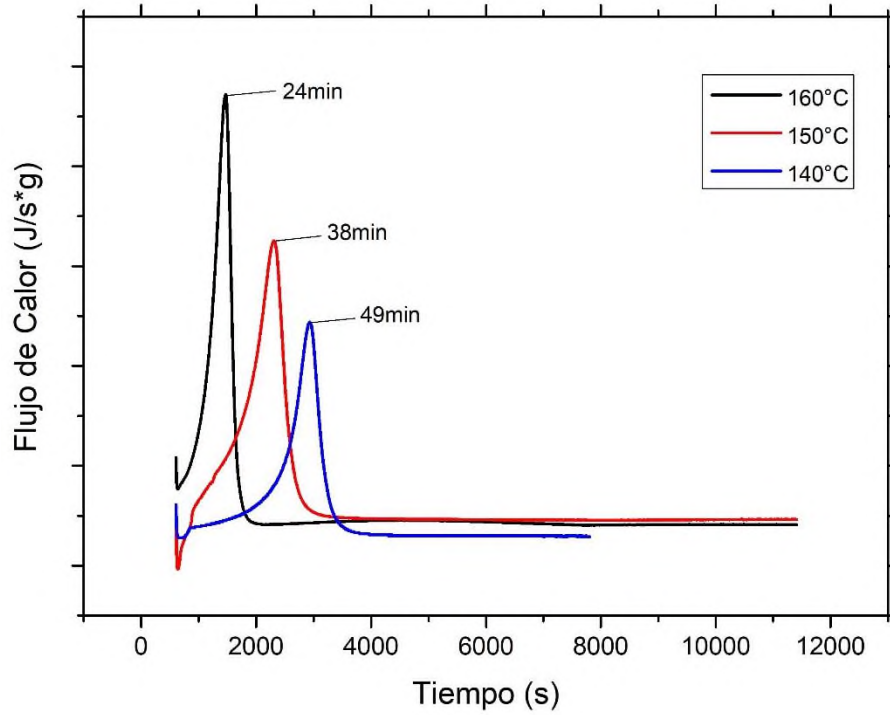


Figura 21. Termograma de la copolimerización en almidón de yuca con ξ -caprolactona a las temperaturas de 140 °C, 150 °C y 160 °C a un tiempo de reacción de 180min (proceso 2).

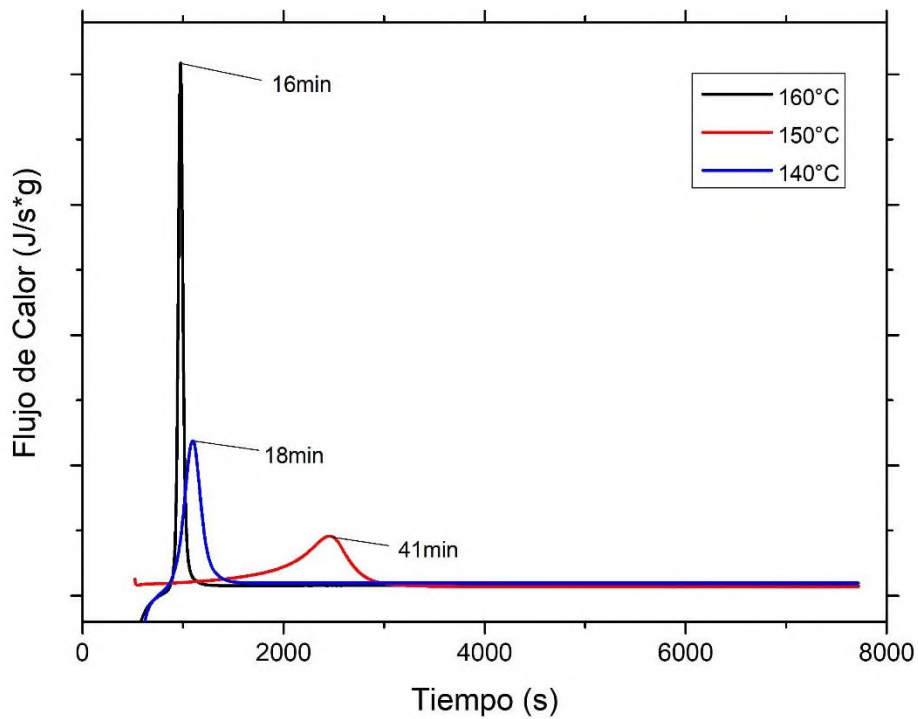


Figura 22. Termograma de la copolimerización en almidón de plátano macho con ξ -caprolactona a las temperaturas de 140 °C, 150 °C y 160 °C a un tiempo de reacción de 180min (proceso 2).

La señal observada en cada termograma corresponde o representa la energía necesaria para activar al monómero ξ -caprolactona, es decir, comenzar con la apertura del anillo de la molécula (Aurelio Ramírez & M., 2010). En la **Tabla 7** se presentan los tiempos de activación de la apertura del anillo de la caprolactona en función de la fuente de almidón y la temperatura.

Tabla 7 Resultados de las señales observadas durante el proceso 2.

Fuente de almidón	Amilosa (%)	Proceso 2		
		160 °C	150 °C	140 °C
Tiempos de la señal (min)				
Mango	31	25	28	48
Malanga	24	32	39	53
Maíz	25	12	40	58
Yuca	23	24	38	49
Plátano macho	32	16	18	41

A partir de estos resultados se observa que el tiempo de activación de ξ -caprolactona aumenta conforme se disminuyó la temperatura, por ejemplo, almidón de maíz a una temperatura de 160°C se alcanza un tiempo de activación de 12 min mientras que a 150 y 140°C se observan tiempos de 40 y 58 min respectivamente, esta tendencia en los tiempos concuerda con lo reportado en la literatura ya que la energía de activación está en función de la temperatura, entre mayor temperatura menor tiempo y mayor será el valor del factor pre exponencial relacionado con el número de colisiones entre una molécula de almidón con una de caprolactona. (Castellán, 2000)

Además, se observa en la **Tabla 7** una tendencia en los tiempos de activación referente a cada fuente intrínsecamente relacionada con la proporción de amilosa contenida en cada una de ellas. Entre mayor sea el contenido de amilosa de esta menor será su tiempo de activación debido a que esta tiene más sitios activos, esto es, grupos hidroxilos, con los cuales puede interaccionar con la apertura de anillo de la unidad monomérica de la PCL. Lo anterior concuerda con lo reportado en la literatura (Barbara Pfster, 2020). De acuerdo con la **Tabla 2**, el almidón de plátano macho es la fuente que presenta mayor contenido de amilosa, por lo tanto, a una temperatura de 140 °C y 150°C es la fuente de almidón con el menor tiempo de activación de la ξ -caprolactona comparada con las otras fuentes. Por otra parte, a la temperatura de síntesis de 160 °C, el almidón de maíz y de plátano macho presentaron los menores tiempos, en el caso de almidón de maíz que presentó el menor tiempo a esta última temperatura esto se deba probablemente a su composición química.

8.1.3 Comprobación de la síntesis del copolímero injerto de almidón-g-PCL

En los termogramas de las **Figuras 23-27** se muestra la transición de fase que demuestra la síntesis del copolímero injerto, almidón-g-PCL.

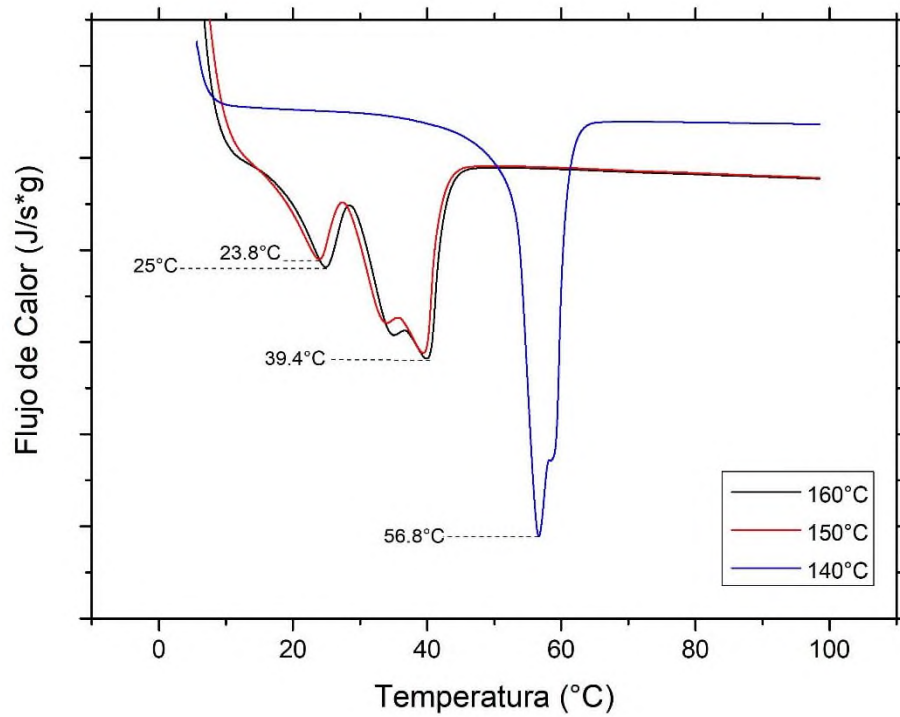


Figura 23. Termograma de comprobación de la temperatura de fusión de la PCL en el almidón de mango.

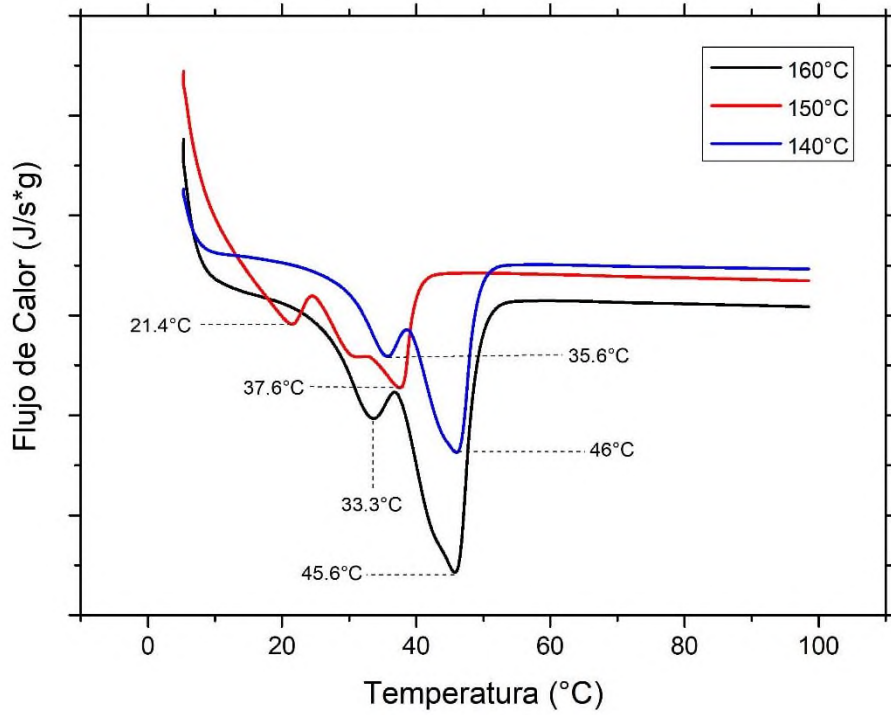


Figura 24. Termograma de comprobación de la temperatura de fusión de la PCL en el almidón de malanga.

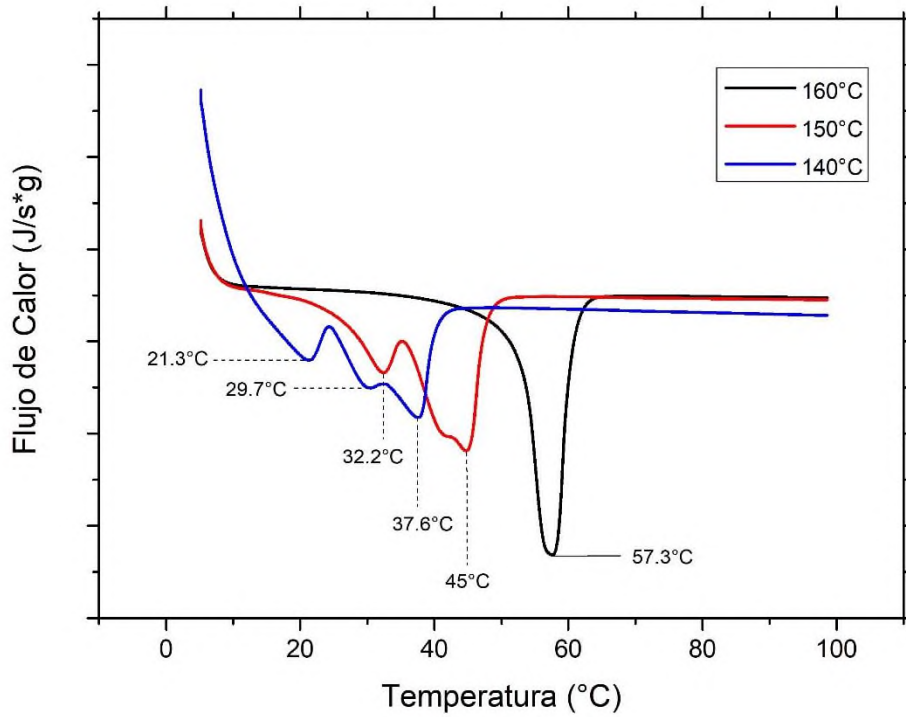


Figura 25. Termograma de comprobación de la temperatura de fusión de la PCL en el almidón de maíz.

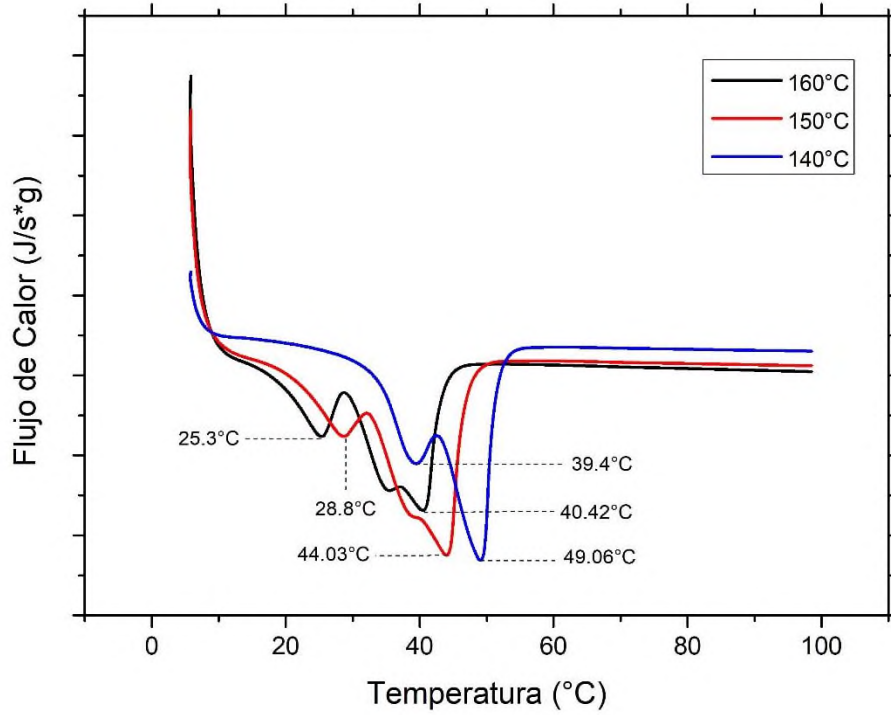


Figura 26. Termograma de comprobación de la temperatura de fusión de la PCL en el almidón de yuca.

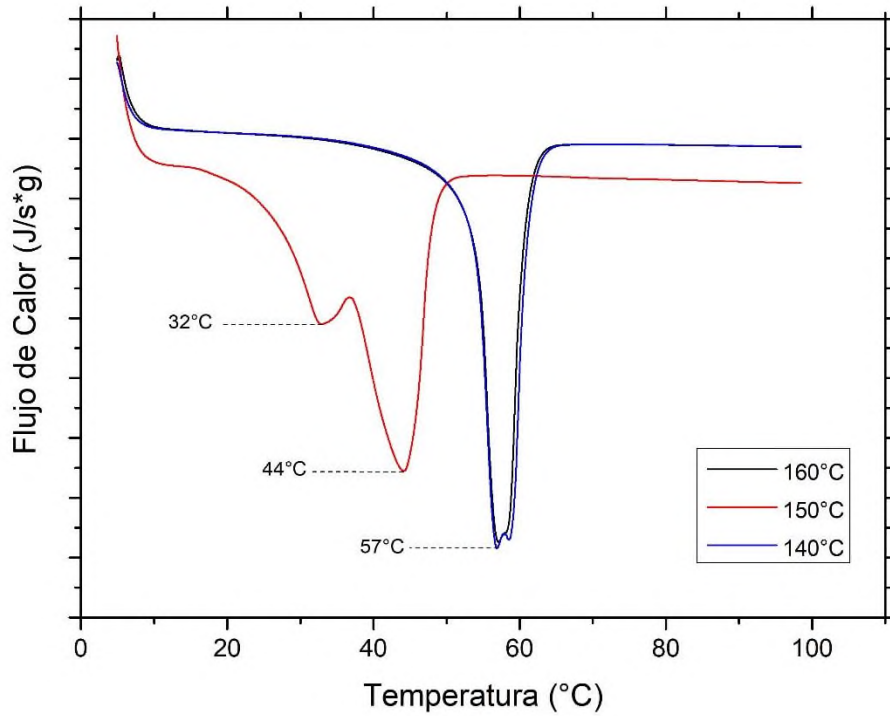


Figura 27. Termograma de comprobación de la temperatura de fusión de la PCL en el almidón de plátano macho.

En estos termogramas se observan las señales que corresponden a la temperatura de fusión del producto de la copolimerización. En la **Tabla 8** se muestran estos resultados para cada una de las fuentes utilizadas en la reacción.

Tabla 8. Temperaturas de fusión del producto de copolimerización de las cinco fuentes de almidón.

Fuente de almidón	Proceso 3		
	160 °C	150 °C	140 °C
Temperaturas de la señal (°C)			
Mango	39.4, 25	39.4, 23.8	56.8
Malanga	45.6, 33.3	37.6, 21.4	46, 35.6
Maíz	57.3	45, 32.2	37.6, 29.7, 21.3
Yuca	40.4, 25.3	44, 28.8	49, 39.4
Plátano macho	57	57	44, 32

En la tabla se observa que a la temperatura de síntesis de 160°C existe un aumento en la temperatura de fusión cuando el tamaño del gránulo de la fuente de almidón es más grande, esto es para el almidón de plátano macho y de maíz donde se alcanza una temperatura de fusión de 57°C, mientras que para las otras fuentes hay una diferencia hasta de 18°C, sin embargo cuando disminuye la temperatura de reacción la tendencia anterior se invierte, es decir el almidón de maíz y de plátano macho tienen un efecto en la temperatura de fusión de la PCL presente en el copolímero disminuyendo su valor hasta 44-37°C, respectivamente. Cabe mencionar que en los termogramas se observan varios puntos de fusión de PCL en las temperaturas utilizadas en la reacción de copolimerización, esto se debe a que hay diferentes tamaños de cadena presentes en el copolímero, es decir que no

existe un control específico sobre el crecimiento de la cadena de PCL injertada en el gránulo de almidón. Además, esto se puede explicar debido a que el gránulo de almidón tiene tres sitios activos (C₂, C₃ y C₆) y probablemente en más de uno de estos sitios se encuentra la PCL injertada. Probablemente el punto de fusión más alto de la PCL en el copolímero sea en el sitio activo C₆ debido a que en este carbono tiene menos impedimento estérico (Lee, 2021).

Además, este resultado indique que el índice de polidispersidad es mayor a 2.

Con estos resultados se puede mencionar que la copolimerización de almidón-g-PCL se logró de manera correcta para las cinco fuentes, aunque no en todas en la misma proporción.

8.2 Caracterización del copolímero injerto mediante FTIR

En las Figuras 28-32 se muestran los espectros obtenidos de los copolímeros empleando en la síntesis del copolímero almidón-g-PCL a temperaturas de 140 °C.

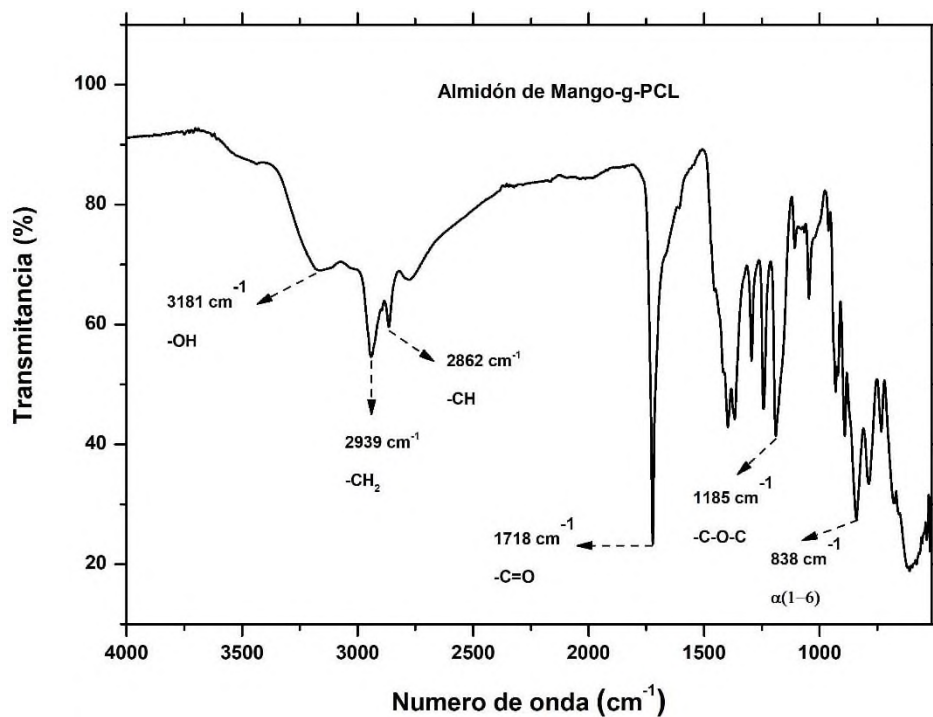


Figura 28. Espectro del copolímero almidón de mango-g-PCL a la temperatura de copolimerización de 140°C.

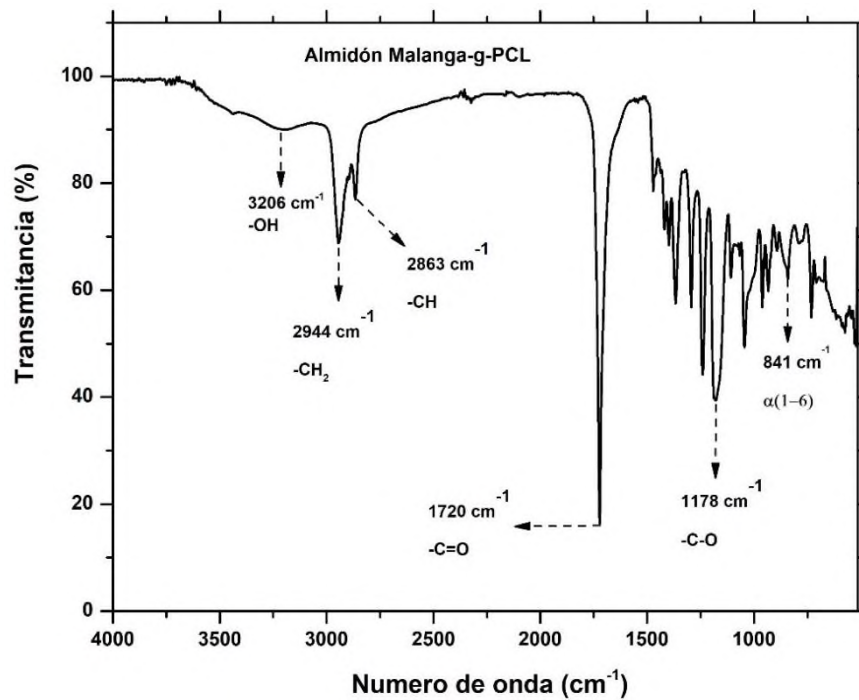


Figura 29. Espectro del copolímero almidón de malanga-g-PCL a la temperatura de copolimerización de 140 °C.

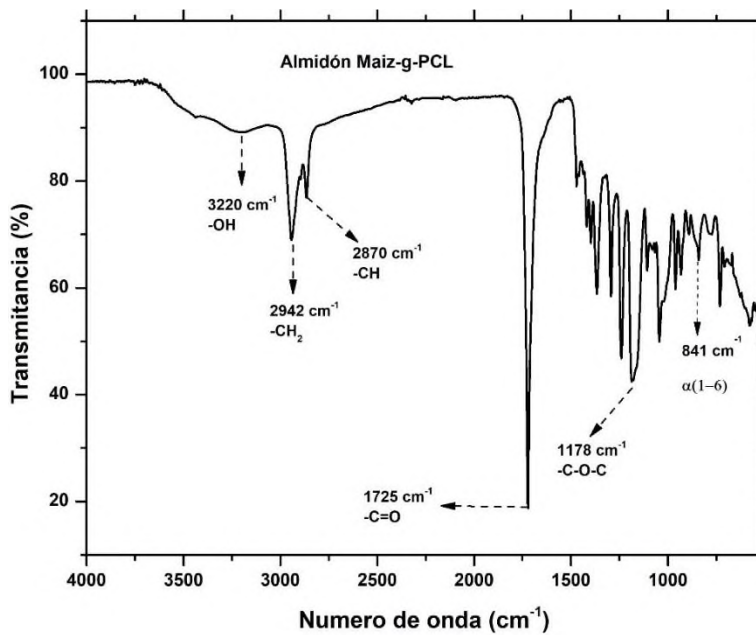


Figura 30. Espectro del copolímero almidón de maíz-g-PCL a la temperatura de copolimerización de 140 °C.

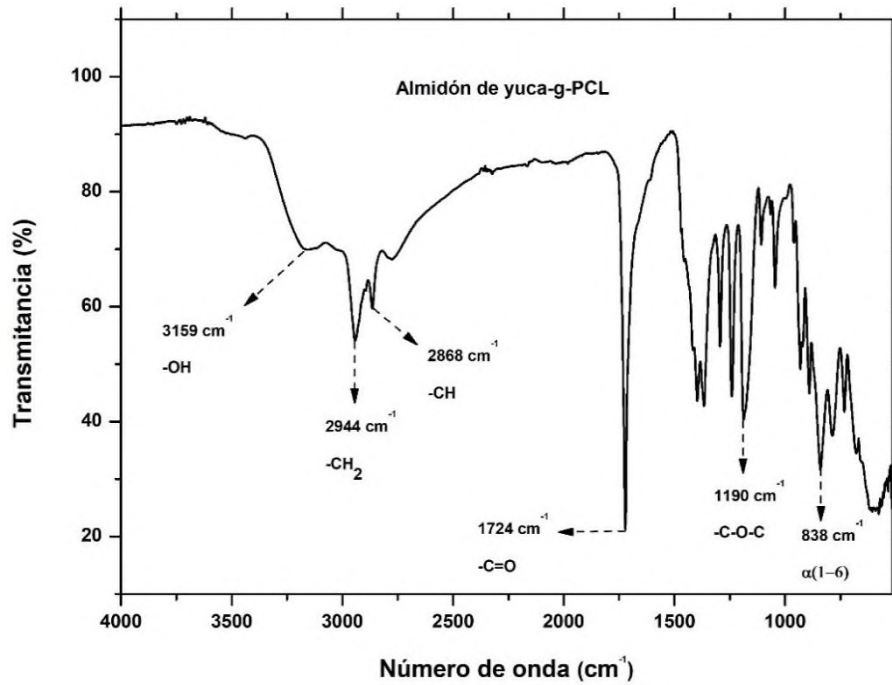


Figura 31. Espectro del copolímero almidón de yuca-g-PCL a la temperatura de copolimerización de 140 °C.

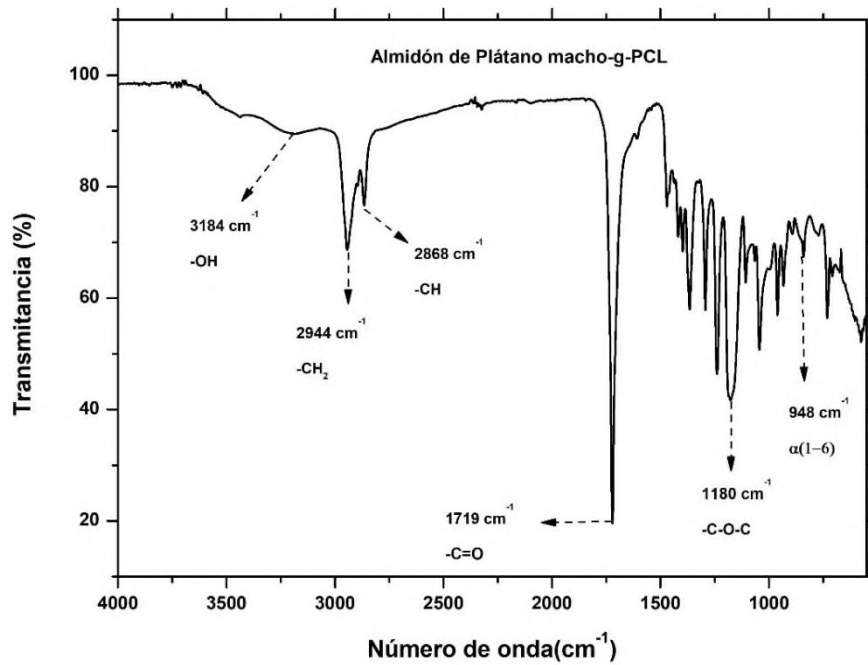


Figura 32. Espectro del copolímero almidón de plátano macho-g-PCL a la temperatura de copolimerización de 140 °C.

Resultados de FTIR

En los espectros anteriores se observan las señales de vibración características de la PCL y del almidón, estas concuerdan con lo reportado en la literatura (Warren, 2016). Las señales principales de vibración del almidón se observan en todas las reacciones de copolimerización. La primera señal corresponde a la vibración de alargamiento de los grupos hidroxilos (OH) del almidón, la cual aparece en el intervalo 3159 cm^{-1} - 3220 cm^{-1} . La segunda señal del almidón aparece en el intervalo 1178 cm^{-1} - 1190 cm^{-1} , la cual corresponde a la vibración de flexión del grupo C-O-C presente en su estructura. La señal en el intervalo de 928 cm^{-1} - corresponde a la señal de vibración del enlace $\alpha(1-6)$. Con respecto a los espectros de FTIR de la PCL en el copolímero almidón-g-PCL, la señal de vibración de alargamiento del hidroxilo (OH) en ambos polímeros se encuentra sobrepuesta con la señal de vibración del hidroxilo del almidón. La señal de vibración del grupo carbonilo (C=O) aparece en el intervalo a 1718 cm^{-1} - 1725 cm^{-1} . Esta señal aparece en todas las temperaturas utilizadas para la síntesis del copolímero. Las señales de vibración del grupo metileno (CH₂) de ambos polímeros aparece en el intervalo de 2939 cm^{-1} - 2944 cm^{-1} y se muestra en todos los espectros de la copolimerización. En conclusión, las señales de vibración de los espectros de FTIR mostrados concuerdan con los reportados por otros investigadores y esto es una prueba de que PCL se polimerizó sobre la superficie del gránulo de almidón. (Aurelio Ramírez G. G., 2016)

8.3 Análisis del perfil de viscosidad

La formación de pastas o conocido también como perfil de viscosidad se llevó a cabo en el Reómetro Híbrido (marca TA Instruments), modelo HR-2.

8.3.1 Proceso de perfil de viscosidad de almidón-g-PCL

En las **Figuras 33-37** se muestran las gráficas resultantes de la caracterización de comparar el almidón nativo y almidón modificado (almidón-g-PCL) de cada fuente.

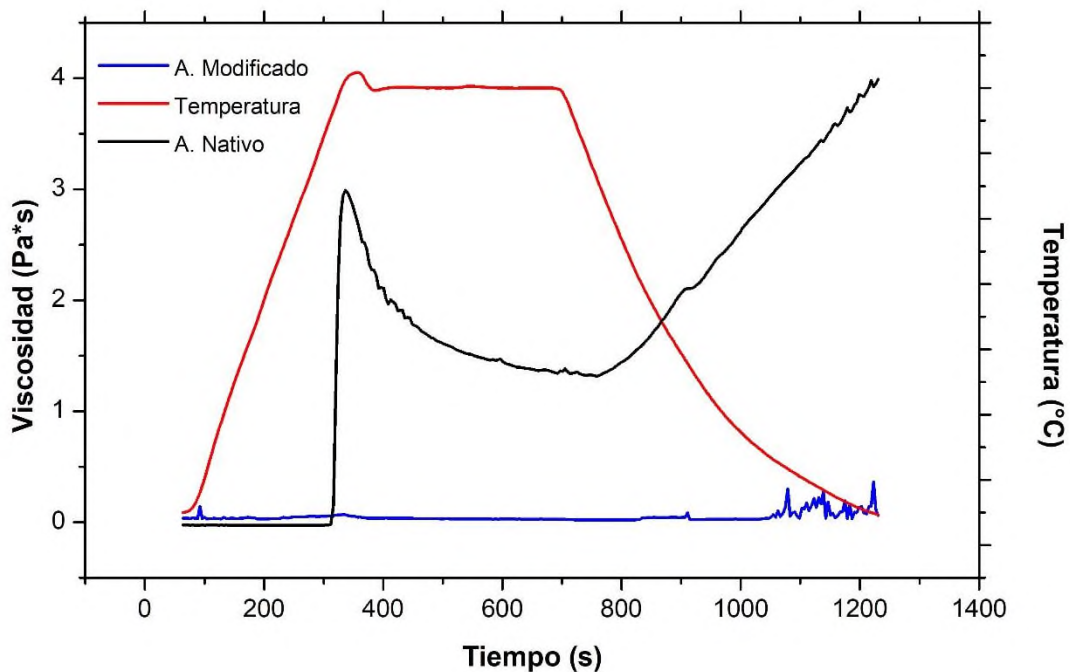


Figura 33. Perfil de viscosidad del almidón de mango: nativo y modificado por su copolimerización con la PCL.

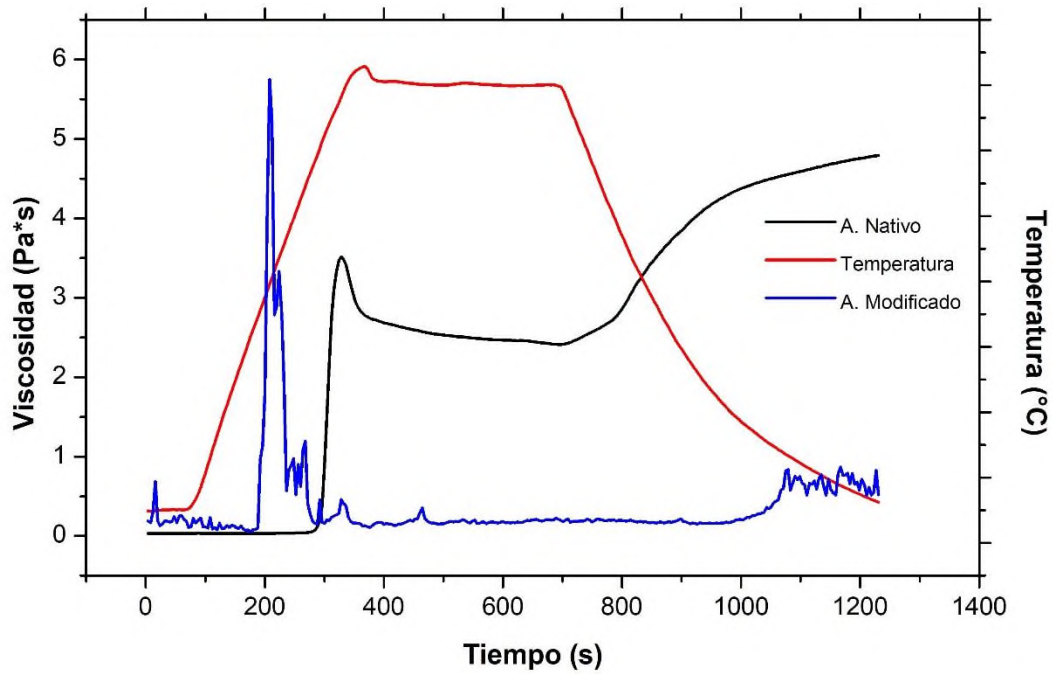


Figura 34. Perfil de viscosidad del almidón de malanga: nativo y modificado por su copolimerización con la PCL.

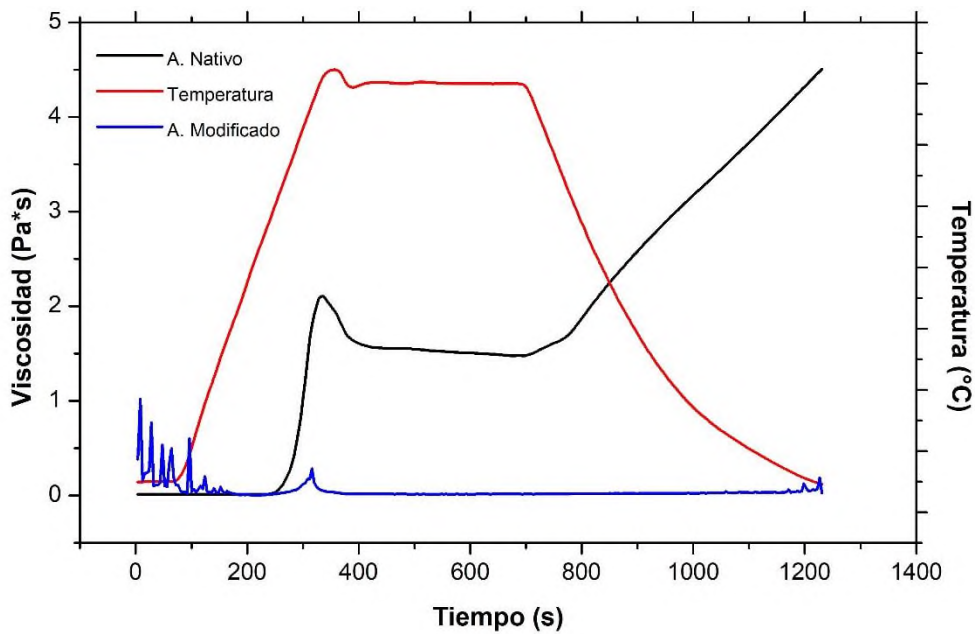


Figura 35. Perfil de viscosidad del almidón de maíz: nativo y modificado por su copolimerización con la PCL.

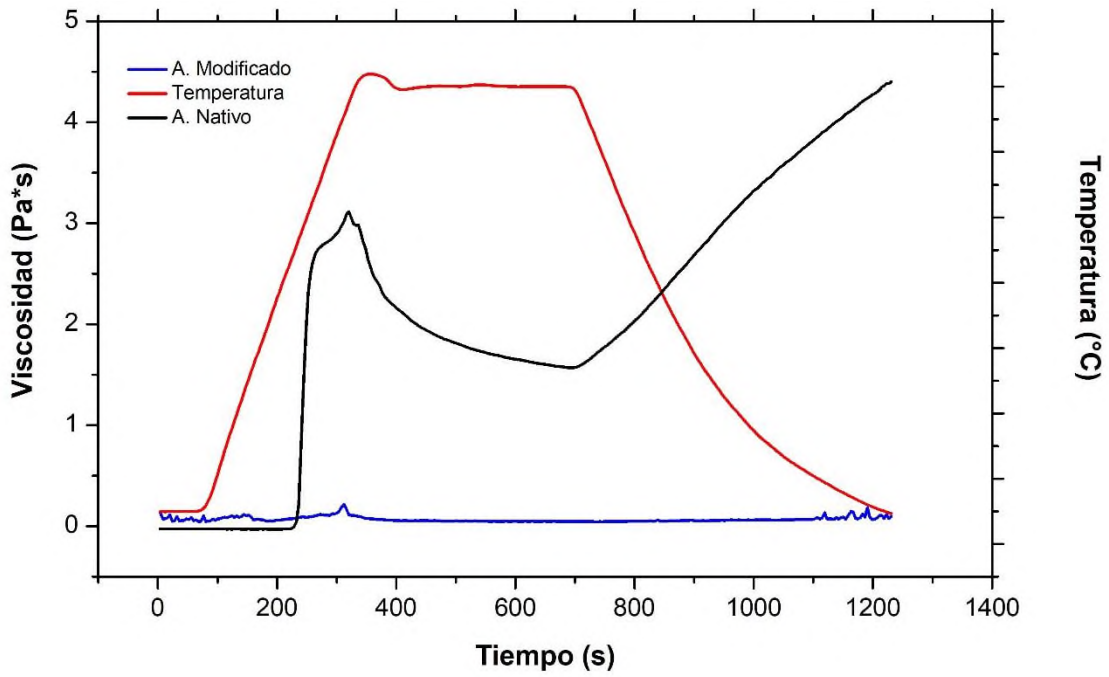


Figura 36. Perfil de viscosidad del almidón de yuca: nativo y modificado por su copolimerización con la PCL.

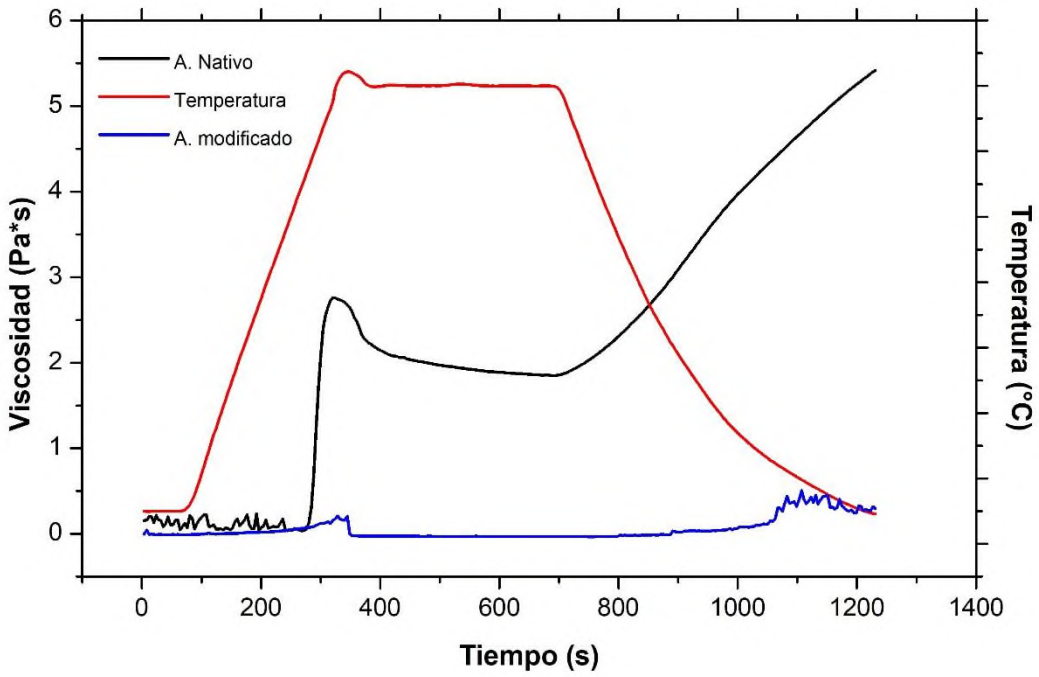


Figura 37. Comparación de prueba reológica en almidón nativo y modificado mediante la copolimerización de tipo injerto de plátano macho.

De acuerdo con lo observado en las imágenes de la caracterización de pasting se logra observar una tendencia de disminución de la viscosidad en todos los almidones modificados, es decir la viscosidad máxima en el proceso de calentamiento y la viscosidad en la etapa de enfriamiento son menores a la de los almidones nativos, este efecto se debe a la interacción de las cadenas de PCL en la superficie del gránulo de almidón ya que este se incorpora e impide el paso de moléculas de agua al interior del gránulo por lo que se inhibe la gelatinización y posteriormente la lixiviación, estos resultados concuerdan con los obtenidos en FTIR descritos en la bibliografía. (Aurelio Ramírez G. G., 2016)

Sin embargo, este comportamiento no se observó para el almidón de malanga ya que su viscosidad fue mayor en comparación a la del almidón nativo, estos resultados se deben probablemente al tamaño del gránulo del almidón y a las cadenas injertadas en el mismo permitiendo que las moléculas de agua se incorporaran en una mayor cantidad en el almidón modificado a diferencia de los almidones nativos.

8.4 Entalpía de reacción

En la **Tabla 9** se muestran las entalpías de reacción para la copolimerización de almidón con ξ -caprolactona, se logra observar una tendencia en aumento en las entalpías de mango, malanga, maíz y yuca conforme se aumenta la temperatura de copolimerización, esto era de esperar ya que la entalpia se relaciona con la temperatura (Levine, 2004), la fuente de plátano macho presentó un comportamiento diferente esto puede ser debido a distintos factores como la distribución del reactivo en la cápsula de aluminio y esto impidiera un menor contacto de reactivo, también pudo ser debido al tamaño de gránulo, ya que este al ser de un tamaño mayor afectaría el área de contacto.

Tabla 9 Entalpías de reacción de almidón-g-PCL de diferentes fuentes de almidón.

Fuentes	Temperaturas		
	140 °C	150 °C	160 °C
	Entalpía (J/g)*		
Mango	119.9	151.1	151.7
Malanga	104.7	108.2	179.8
Maíz	108.1	113.4	156.3
Yuca	110.1	163.1	199.4
Plátano macho	112.9	130.7	118

*Para la determinación de la entalpía de reacción de la Tabla 9 se utilizó el programa de gráficas Origin versión 8.5.1.

En la **Tabla 9** se observa que la temperatura es un factor muy importante por considerar en la síntesis del copolímero, a menor temperatura (140 °C) se obtienen valores de entalpía menores comparados con un valor de temperatura mayor (150 °C y 160 °C). A la temperatura de 140 °C y usando almidón de malanga se obtiene la entalpía de reacción más baja (107.4 J/g), al observar la temperatura de 160 °C el almidón de malanga presenta la mayor entalpía de reacción (199.4 J/g). Por lo que a partir de estos resultados se determina que a 140 °C es la temperatura de copolimerización más adecuada dado que se necesita menor energía de reacción.

9. Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis del copolímero injerto almidón-g-PCL en el equipo DSC utilizando cinco fuentes de almidón, bajo estas condiciones de reacción la temperatura isotérmica de 140°C fue la más adecuada para la síntesis del copolímero injerto debido a que se observó en los termogramas un pico de fusión relacionado con la PCL. Las otras temperaturas presentaron varios picos de fusión, lo cual indica la obtención de cadenas de polímero de diferentes tamaños. Se determinaron las entalpías de reacción para cada una de las fuentes, observando una tendencia de aumento con respecto a la temperatura de copolimerización.

De las cinco fuentes de almidón la más adecuada para esta síntesis resultó siendo la de almidón de plátano macho.

En esta investigación se encontró que el tiempo de activación del monómero para la conversión a polímero es directamente proporcional al contenido de amilosa. Siendo el almidón de plátano macho el que se vio favorecido por esta relación y que presento menor tiempo de activación del monómero.

La caracterización por FTIR permitió verificar la obtención del copolímero injerto. En el espectro de FTIR de este copolímero se observan las señales de vibración típicas de la PCL y del almidón.

El análisis de pasta del copolímero permitió elucidar el comportamiento de la viscosidad del almidón en este. La viscosidad se ve afectada disminuyendo

drásticamente en el copolímero injerto debido a que las cadenas de PCL en el gránulo no permiten que el este absorba moléculas de agua para experimentar su gelatinización.

10. Perspectivas

Estudiar el efecto térmico en los gránulos de almidón cuando son sometidos a temperaturas de síntesis del copolímero tipo injerto.

Estudiar el grado de polimerización de PCL sobre la superficie de almidón de malanga mediante técnicas microscópicas y morfológicas para encontrar una razón del comportamiento de este.

Referencias

- Akbari, S. A. (2014). Polycaprolactone/starch composite: Fabrication, structure, properties and applications.
- Atwijukire, E. H. (2019). Starch quality traits of improved provitamin A cassava (*Manihot esculenta* Crantz). *Heliyon*, e01215.
- Aurelio Ramírez, & M. (2010). Ring opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated by decamolybdate anion: Determination of kinetic and thermodynamic parameters by DSC and $^1\text{H-NMR}$. *Journal of applied polymer science*, 115(4), 2288-2295.
- Aurelio Ramírez, A. A. (2016). Chemical modification of banana starch by the in situ polymerization of ϵ -caprolactone in one step. *starch-starke*, 68, 1-13.
- Aurelio Ramírez, G. G. (2016). The effect of ethylene glycol on starch-g-PCL graft. *Starch-Stärke*, 68 (11-12).
- Avérous L., M. L. (2000). Properties of thermoplastic blends starch/polycaprolactone
- Barbara Pfster, S. C. (2020). Theoretical and experimental approaches to understand the biosynthesis of starch granules in a physiological context. *Photosynthesis Research* , 145:55–70.

- Biliaderis, C. (1992). Structure and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology*, 46, 98-109.
- Billmeyer, E. (1978). *Textbook of polymer science 2da edición*. New York: Wiley-Interscience.
- Billmeyer, F. W. (1975). *Ciencia de los polímeros*. Reverte .
- Burchard, W. (1992). Static and dynamic light scattering approaches to structure determination of biopolymers. *Royal Society of Chemistry*,, pp. 3-22.
- Calhoun, P. A. (2006). Properties and applications. *Polymer Chemistry*.
- Caroline, E. J. (2011). *Encyclopedia of polymer research Vol. 1*. Nova Science.
- Castellán, G. W. (2000). *Fisicoquímica* . Addison Wesley Longman.
- César Augusto, T. M. (2019). *Polímeros: generalidades y tendencias de investigación en Colombia*. Universidad del Cauca.
- Dodd J. W., T. K. (1987). *Thermal methods*.
- Du, S.-k. J.-I. (2014). Physicochemical properties and digestibility of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) starches. *Carbohydrate Polymers* .

- E. Murray, B. C. (2015). Enzymatic degradation of graphene/polycaprolactone materials for tissue engineering. *Polym. Degrad. Stab*, vol. 111, pp. 71–77.
- Farzaneh. H. N., K. S. (2016). Preparation and evaluation of contact lenses embedded with polycaprolactone-based nanoparticles for ocular drug delivery. *Biomacromolecules*,, 17(2), 485-495.
- Fennema, R. O. (2000). *Química de los alimentos*. Editorial Acribia.
- French. (1972). Fine structure of starch and its relationship to the organization starch granules. *Denpun Kagaku*, 19, 8-25.
- Gérard, C. B. (2001). Amylose determination in genetically modified starches. *Carbohydrate Polymers*,, 44(1), 19-27.
- Goulet, L. (1990). Crystalization kinetics and melting of caprolactone random copolymers. *B*.
- Guo, K. L. (2018). Comparison of structural and functional properties of starches from five fruit kernels. *Food chemistry*, 257, 75-82.
- Gutiérrez, J. B. (2000). *Ciencia Bromatológica : principios generales de los alimentos*. Díaz de Santos S. A. .

Hizukuri, S. (1985). Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and crystalline structure of starch granule. *Carbohydrate*, 141, 295–306.

Ivanova Ruiloba, M. L. (s.f.). *Elaboración de bioplástico a partir de almidón de semillas de mango*. Obtenido de <https://revistas.utp.ac.pa/index.php/ric/article/view/1815/html#:~:text=Se%20reporta%20que%20las%20semillas,es%20un%20fruto%20muy%20abundante>.

Jiménez, R. (2016). *Obtención y caracterización física y química del almidón de yuca (manihot esculentum) variedad guayape*.

Judith Prieto M., C. U. (2009). Degradación física de almidón de cebada (*Hordeum sativum* Jess). Corelación entre la gelatinización y el tamaño de gránulo. *Multiciencias*, 9(2),115-125.

Kaushal, P. K. (2015). Utilization of taro (*Colocasia esculenta*): a review. *Journal of Food Science and Technology*, 52, 27-40.

Koizumi, K. F. (1991). Estimation of the distribution of chain length of amylopectin by high performance liquid chromatography with pulsed amperometric detection. *Journal of Chromatography*, 585, 233-238.

Kweon, D. K. (2000). Starch-g-polycaprolactone copolymerization using diisocyanate intermediates and thermal characteristics of the copolymers. *Journal of applied polymer science*, 78(5), 986-993.

Larson, R. G. (2013). *Constitutive equations for polymer melts and solutions: Butterworths series in chemical engineering*. Butterworth-Heinemann.

Lee, J.-S. P.-S. (2021). Optimization of Reaction Conditions for Hydroxypropylation of Saba Banana Starch. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, 80, Issue 2 (2021) 82-97.

Lelievre, J. L. (1986). The size and shape of amylopectin: a study using analytical ultracentrifugation. *Carbohydrate Research*, 153:195-203.

Levine, I. N. (2004). Entalpía. En *Fisicoquímica volumen 1* (págs. p 79, sección 2.5).

Lineback, D. R. (1984). *The starch granule organization an properties*. Bakers Digest.

Liu, N. X. (2016). Genome-wide association study identifies candidate genes for starch content regulation in maize kernels. *Frontiers in plant science*, 7, 1046.

López, O. P. (1999). El almidón: lo comemos, pero no lo conocemos.

Lui, A. D. (2000). Microfabrication technology for polycaprolactone a biodegradable polymer.

- Manners, D. J. (1989). Recent developments in our understanding of amylopectin structure. *Carbohydrate polymers*, 11, 87-112.
- María del Carmen Núñez S., M. G. (2001). *Introducción a la reología*. Instituto Politécnico Nacional.
- Marta, H., Cahyana, Y., Djali, M., & Pramafisi, G. (2022). The Properties, Modification, and Application of Banana Starch. *Polymers*, 14, 3092.
- Moore, C. T. (1984). Applications of starches in foods. *Chemistry and Technology*, 575-591.
- Najemi, L. J. (2010). Organic catalyst for ring opening polymerization of ϵ -caprolactone in bulk. Route to starch-graft-polycaprolactone. *Starch-Stärke*, 147-154.
- Octavio Paredes L., L. B. (1994). Amylopectin: Structural, gelatinisation and retrogradation studies. *Food chemistry*, 411-417.
- Olatunde, G. A. (2017). Chemical, Functional and Pasting Properties of Banana and Plantain Starches Modified by Pre-Gelatinization, Oxidation and Acetylation. *Cogent Food Agric*, 3(1), 1283079.
- Parker, R. a. (2001). Aspects of the physical chemistry of starch. *Journal of Cereal Science*, 34, 1-17.

- Peralta Guevara, D. E. (2022). Obtención y caracterización de biopelículas comestibles para recubrir alimentos a partir de mucílago de nopal (*Opuntia ficus indica*) y almidón de oca (*Oxalis tuberosa*).
- Qian, Y. Z. (2019). Polycaprolactone-based mimetic antimicrobial peptide copolymers vesicles as an effective drug-carrier for cancer therapy. *Polymers*, 11(11), 1783.
- Ramos, J. (2016). *Obtención y caracterización física y química del almidón de yuca (manihot esculenta) variedad guayape.*
- Robin, J. M. (1974). Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal Chemistry*, 51, 389-406.
- Rodríguez, I. G. (2015). Estudio del efecto de la mezcla de policaprolactona y almidón en las propiedades de biodegradabilidad y permeabilidad de películas de uso potencial en la elaboración de empaques de alimentos.
- Salazar Garay, D. C. (2019). Obtención de biopelículas de almidón a partir de dos variedades de maíz amiláceo y amarillo duro (*zea mays*. L.).
- Salinas Moreno, Y., & Pérez Herrera, P. &. (2003). Relación de amilosa:amilopectina en el almidón de harina nixtamalizada de maíz y su efecto en la calidad de la tortilla. 26(2).

- Shankelford, J. (2005). *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros 6a ed.* . Madrid : Pearson Education.
- Shenoy, A. V. (2013). Rheology of filled polymer systems. *Springer Science & Business Media.*
- Silveira, T. S. (2016). Prótese vascular de policaprolactona para substituto de artéria com liberacao controlada de heparina no local do implante. .
- Steffe, J. F. (1996). *Rheological methods in food process engineering.* Freeman press.
- Surinach, S. S.-M. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 31, 11-17.
- Thomas, D. J. (1999). Practical Guides for the Food. En *Eagan Press handbook Series AACC.* St. Paul, Minnesota.
- Thorn, W. a. (1990). Molecular weights, lengths, and distribution of side-chains in *-D-polyglucanes. *Starch/Starke*, 42: 373-376.
- Thurn, A. a. (1985). Heterogeneity in branching of amylopectin. *Carbohydrate Polymers*, 5:441-460.

- Tompson, B. D. (2000). On the non-random nature of amylopectin branching. *Carbohydrate polymers*, 43:223-239.
- Towler, G. &. (2021). *Chemical engineering design: principles, practice and economics of plant and process design*. Butterworth-Heinemann.
- Von Karman, T. &. (1950). The propagation of plastic deformation in solids. *Journal of Applied Physics*, 21(10), 987-994.
- Wakker, M. A. (1997). *Concepts of Polymer Thermodynamics*. Technomic.
- Warren, F. J. (2016). Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure—a joint FTIR–ATR, NMR, XRD and DSC study. *Carbohydrate polymers*, 139, 35-42.
- Whistler, J. B. (2009). *Starch: Chemistry and technology*. Academic Press is an imprint of Elsevier.
- Wunderlich, B. (2005). *Thermal analysis of polymeric materials*. Springer Science & Business Media.
- Yang, F. A. (2002). Couple stress based strain gradient theory for elasticity. *International journal of solids and structures*, 39(10), 2731-2743.
- Zhang, P., & Whistler, R. B. (2005). Banana Starch: Production, Physicochemical Properties, and Digestibility. *Carbohydr. Polym*, 59, 443–458.

Zobel, H. F. (1988). Molecules to granules: A Comprehensive starch review.
Stach/Stärke, 40, 44-50.