

MODIFICACIÓN DE ALMIDONES MEDIANTE EL INJERTO DE CADENAS DE DIFERENTE NATURALEZA. UNA ALTERNATIVA PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES NO CONTAMINANTES

Francisco López-Carrasquero^{1,*}, Jesús M. Contreras¹, Simón E. Barrios¹, Giuseppe Giammanco¹, Estrella Laredo².

¹Grupo de Polímeros ULA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101A, Venezuela.

²Grupo FIMAC, Departamento de Física, Universidad Simón Bolívar, Aptdo. 89000, Caracas 1080, Venezuela.

*e-mail: flopezc@ula.ve

RESUMEN

El presente trabajo describe diferentes métodos de síntesis para la obtención de almidones modificados con cadenas *n*-alquílicas derivadas de ácidos grasos, así como con cadenas de policaprolactona (PCL) y poli(óxido de etileno) (POE). Los grados de sustitución (DS) obtenidos dependen del método síntesis, de la naturaleza de la cadena lateral y de la longitud de la misma. La mayoría de los derivados obtenidos resultaron ser estables a temperaturas de 250°C o más, y aunque la mayoría de estos almidones no son solubles en disolventes orgánicos, hinchan en cloroformo o THF. Finalmente, se pudo determinar que en muchos casos las cadenas injertadas son capaces de cristalizar en fases independientes a la cadena de almidón.

Palabras Claves: Almidón, cristalización, derivados de ácidos grasos policaprolactona, poli(óxido de etileno)

STARCH MODIFICATION BY GRAFTING CHAINS OF DIFFERENT NATURE. AN ALTERNATIVE FOR OBTAINING NON-POLLUTING MATERIALS

ABSTRACT

This paper describes some synthetic methods for obtaining modified starches with *n*-alkyl chains derivatives from fatty acids and with polycaprolactone (PCL) and poly (ethylene oxide) (POE) chains. The degrees of substitution (DS) obtained in each case depend on the synthesis method and the length of the nature of the side chain. Most derivatives obtained were found to be stable at temperatures up to 250C and although most of these starches are not soluble in organic solvents, they swell in chloroform or THF. Finally, it was determined that in many cases the graft chains are able to crystallize in separate phases of the starch chain.

Keywords: Starch, crystallization, fatty acid derivatives, polycaprolactone, Poly(ethylene oxide)

1. INTRODUCCIÓN

La modificación química del almidón, así como otros polisacáridos, puede ser considerada como una alternativa interesante para permitir el desarrollo de nuevos productos ecológicos con potenciales aplicaciones industriales a partir de fuentes distintas de los hidrocarburos [1, 2, 3]. La modificación química del almidón y la celulosa con cadenas alquílicas largas ha atraído el interés de muchos investigadores ya que se piensa que estos materiales pueden encontrar aplicación en la industria del embalaje [4,5].

La síntesis de complejos del carboximetil almidón con sales cuaternarias amonio también es una vía práctica para obtener este tipo de materiales [6]. Por último, la síntesis de copolímeros de almidón o celulosa injertados con PCL o POE también ha sido reportada [7]. En este trabajo se describe la esterificación de almidón de yuca con derivados de ácido grasos con 12, 14, 16, 18 y 22 átomos de carbono, así como la síntesis de copolímeros de almidón injertados con PCL y POE.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Esterificación de almidón con derivados de ácidos grasos.

La esterificación del almidón empleando acil imidazoles, cloruros de ácido y ésteres con *n*-alquílicas de 12 a 22 átomos de carbono se llevó a cabo empleando la metodología descrita previamente por nosotros [5].

2.2 Síntesis de copolímeros de injerto Almidón-PCL y almidón POE.

Para la síntesis de los copolímeros de injerto de almidón de yuca con caprolactona y óxido de etileno, se emplearon dos métodos generales, en el primero se polimeriza el monómero sobre el almidón empleando octanoato de estaño [Sn(Oct)₂] como iniciador y en el segundo se hizo reaccionar almidón carboximetilado con PCL-diol o polietilén glicol de diferentes pesos moleculares [7].

2.3 Caracterización.

La estructura química de los productos se caracterizó mediante FTIR, y RMN-¹H. La estabilidad térmica se determinó por TGA y TVA y el comportamiento térmico se estudió mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), y difracción de rayos X de ángulo grande (WAXS).

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

La esterificación del almidón se llevó a cabo empleando los métodos descritos anteriormente por nosotros [5] y las reacciones se muestran esquemáticamente en la Figura 1.

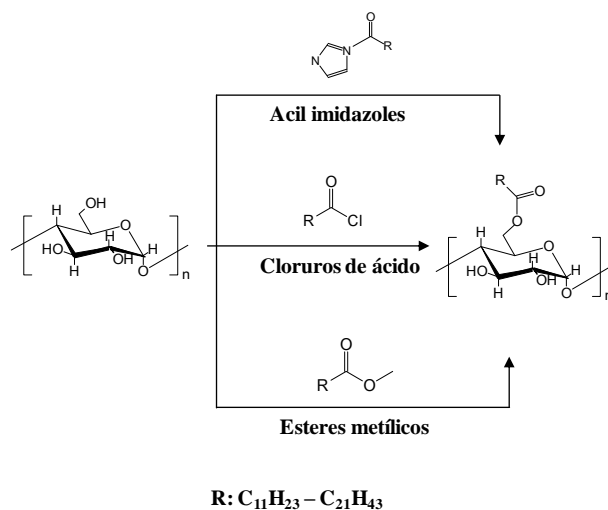


Figura 1. Síntesis de almidones esterificados utilizando acil-imidazoles, cloruros de ácido y ésteres metílicos.

La estructura química de estos almidones esterificados fue confirmada por FTIR y en los casos donde los almidones resultaron solubles en DMSO por RMN-¹H. Por otra parte se pudo comprobar que ellos son estables hasta temperaturas cercanas a los 300°C y que el proceso de degradación involucra la pérdida de la cadena lateral. Por último, los estudios de DSC y WAXS indicaron que en los almidones esterificados con cadenas *n*-alquílicas de 18 a 22 átomos de carbono, estas pueden cristalizar en fases independientes.

Los métodos de síntesis para la obtención de los polímeros de injerto se muestran en la Figura 2.

Los copolímeros se obtuvieron con diferente grados contenido de PCL o POE dependiendo del método, proporción de los reactivos y condiciones de reacción [7]. Los estudios de TGA y TVA indican que estos materiales son estables hasta temperaturas de 250°C y que durante el proceso de degradación se produce la pérdida de la cadena de PCL.

En el caso de los copolímeros Almidón-*g*-PCL, cuando la proporción de PCL es muy alta esta puede cristalizar.

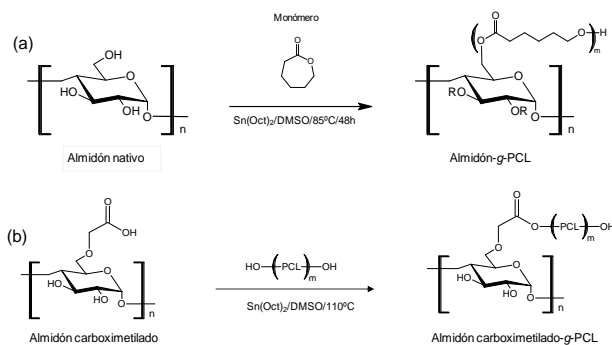


Figura 2. Métodos de síntesis empleados en la preparación de copolímeros de almidón injertados con PLC. (a) Polimerización del monómero sobre el almidón y (b) por reacción del almidón carboximetilado con PCL diol.

4. CONCLUSIONES

Todos los métodos estudiados permiten obtener almidones modificados con materiales derivados de ácidos grasos, PCL o PEO de manera exitosa.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece el financiamiento otorgado por el (CDCHT-ULA) Mérida (Venezuela) a través de los proyectos C-1744/08-A y C-08.11.1745-ED y de FONACIT a través del proyecto G2005-000776.

6. REFERENCIAS

- [1]. Jaspreet S, Lovedeep K, Mc Carthy OJ. Food Hydrocolloids; 2007, **21**: 1-22.
- [2]. Heinze T, Koschella A. Macromolecular Symposia; 2005, **223**: 13-39.
- [3]. Muljana H, van der Knoop S, Keijzer D, Picchioni F, Janssen LPBM, Heeres HJ. Carbohydrate Polymers; 2010, **82**: 346–354.
- [4]. Aburto J, Alric I, Borredon E. Starch/Stärke; 1999, **51**: 302–307.
- [5]. Barrios SE, Giammanco G, Contreras JM, Laredo E, López-Carrasquero F. International Journal of Biological Macromolecules; 2013, **59**: 384-390.
- [6]. Balsamo V, López-Carrasquero F, Laredo E, Conto K, Contreras J, Feijoo JL. Carbohydrate Polymers; 2011, **83**: 1680–1689.
- [7]. Barrios SE. Preparación de almidones hidrofóbicos mediante la modificación química del almidón de yuca y su uso como compatibilizante en mezclas de almidón con policaprolactona, Tesis Doctoral. Mérida (Venezuela): Universidad de los Andes, 2015.