

SOLUCIONES FORMADORAS DE PELÍCULA A BASE DE ALMIDÓN OXIDADO DE AVENA MEZCLADAS CON QUITOSANO: CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE SUS PELÍCULAS

Paul Baruk Zamudio-Flores^{1*}, Luis Eduardo García-Amezquita¹, Arturo Ramos-Martínez¹,
Juan Manuel Tirado Gallegos¹, Luis Arturo Bello-Pérez², René Salgado-Delgado³

1) Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, A.C. Unidad Cuauhtémoc, Fisiología y Tecnología de Alimentos de la Zona Templada. Avenida Río Conchos s/n, Parque Industrial, Apartado postal 781, C.P. 31570, Ciudad Cuauhtémoc, Chihuahua, México.

2) Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del Instituto Politécnico Nacional. km. 8,5 carretera Yautepec-Jojutla, Col. San Isidro, C.P. 62731 Yautepec, Morelos, México.

3) Posgrado-Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Zacatepec, Calzada Tecnológico 27, Zacatepec, Morelos, México. Correo electrónico: pzamudio@ciad.mx

Enviado: Abril de 2013; Aceptado: Septiembre 2013

RESUMEN

Se realizó una caracterización reológica con “soluciones formadoras de películas” (SFP) de almidones oxidados (0,5; 1,0 y 1,5% p/v con hipoclorito de sodio) de avena y de sus respectivas mezclas con quitosano. Con las SFP se elaboraron películas a las cuales se les evaluaron las propiedades mecánicas de tensión a la fractura (TF), porcentaje de elongación (% E) y módulo de elasticidad (ME). Las curvas de flujo de SFP mostraron un comportamiento *no-Newtoniano* del tipo corte adelgazante. Se utilizó el modelo de ley de potencia para determinar los parámetros reológicos de índice de comportamiento de flujo (n) e índice de consistencia (k). El ajuste del modelo resultó adecuado ($R > 0,98$) y todas las muestras presentaron un índice de comportamiento de flujo menor de 1. El valor k disminuyó conforme se aumentó el nivel de oxidación y aumentó con la adición de quitosano en las formulaciones. Las propiedades mecánicas indicaron que TF y ME incrementaron al aumentar el nivel de oxidación y la adición de quitosano, sin que se observaran diferencias significativas en porcentaje de elongación. La caracterización reológica es una determinación fundamental para conocer la viscosidad de estas soluciones antes de que se conviertan en películas y proporciona una mayor comprensión de la relación estructura-función en los materiales poliméricos.

Palabras clave: oxidación, almidón de avena, soluciones formadoras de película, reología, películas degradables, quitosano

ABSTRACT

Rheological characterization was done with “filmogenic forming solutions” (FFS) of oxidized oat starches (0.5; 1.0 and 1.5 % w/v with sodium hypochlorite) and their blends with chitosan. With FFS were elaborated films which were evaluated for tensile strength (TS), percentage elongation at break (% E) and elastic modulus (EM) as mechanical properties. The FFS flow curves showed *non-Newtonian* type shear-thinning behavior. We used the *Ostwald-de Weale's* model known as Power Law to determine the rheological parameters of flow behavior index (n) and consistency index (k). The model fit was appropriate ($R > 0.98$) and all samples showed a flow behavior index less than 1. The k value decreased when the oxidation level was increased and this increased with chitosan was added in the formulations. Mechanical properties indicated that TS and ME increased when the oxidation level and chitosan addition increased, with no significant differences were observed in E%. The rheological characterization is a fundamental determination to know the viscosity of these solutions before they become films and provides a greater understanding of the structure-function relationships in polymeric materials.

Keywords: oxidation, banana starch, filmogenic solutions, rheology, degradable films, chitosan

INTRODUCCIÓN

Actualmente diversos grupos de investigación están tratando de resolver la problemática de la contaminación ambiental utilizando los materiales que se encuentran disponibles en la naturaleza y

que por tal razón proceden de fuentes renovables, siendo económicos y seguros para el medio ambiente [1–4]. Dentro de estos materiales destacan el almidón y la quitina, como los biopolímeros más abundantes después de la celulosa [4]. El almidón presenta la propiedad de ser un material termoplástico, el cual se caracteriza porque a ciertas temperaturas y bajo un determinado esfuerzo cortante, los gránulos se funden y fluyen, adoptando la forma del recipiente que los contiene, con lo cual es factible realizar películas biodegradables. Mientras que el quitosano (la forma desacetilada de la quitina) presenta, además de la propiedad anterior, la capacidad de ser un material antimicrobiano [5].

Como un paso previo a la realización de las películas biodegradables de estos materiales, es necesario elaborar lo que se conoce como la solución formadora de película o también llamada “solución filmogénica”, la cual se define como una dispersión que contiene un material (biopolímero) que ha sido sometido a un tratamiento térmico en presencia de ciertos plastificantes (sustancias de bajo peso molecular). La solución filmogénica es la etapa previa antes de convertirse en película, por lo que es de suma importancia realizar su caracterización reológica para conocer los parámetros que nos indiquen la viscosidad. La finalidad de lo anterior es que al vaciar la solución, esta se esparza de manera uniforme sobre la superficie del soporte que contendrá la película y para el diseño de las operaciones unitarias en el procesamiento [6]. De acuerdo con Nuñez-Santiago et al. [7] la ley de potencia representa una ecuación importante para definir las variables reológicas en la caracterización de dispersiones de almidón en agua. Las principales variables del modelo de ley de potencia son el índice de consistencia (k) y el índice de comportamiento de flujo (n) [8].

El almidón en su estado nativo (estado natural o que no ha sufrido ningún tipo de modificación) presenta ciertos inconvenientes que limitan su aplicación a nivel industrial, estas limitaciones se deben a su baja resistencia al esfuerzo cortante, degradación térmica, alta retrogradación y sinéresis [9–11]. Para superar estas limitaciones y diversificar su aplicación, se realizan modificaciones químicas. La oxidación es un método de modificación química en el cual los grupos hidroxilo (OH^-) de los carbonos C2, C3 y C6 de la unidad anhidroglucosa del almidón pueden ser sustituidos por grupos funcionales carbonilo (CHO) o carboxilo (COO^-) [12,13]. Esta modificación permite obtener películas con mejores propiedades mecánicas que las que se obtienen con el almidón nativo, similares en propiedades mecánicas a los plásticos sintéticos, una vez que se mezclan con el quitosano para obtener películas compuestas [14]. En la actualidad, existen pocos estudios que reporten las propiedades reológicas de soluciones filmogénicas en mezclas de biopolímeros.

Recientemente Nair et al. [15] reportaron la viscosidad aparente y las propiedades reológicas dinámicas de mezclas de almidón de *cassava* y *glucomanana konjac* empleando la metodología de

superficie de respuesta en las películas. A pesar de que se han realizado estudios con soluciones filmogénicas de almidón nativo y oxidado de plátano a través de pruebas oscilatorias (amplitud y frecuencia) y barridos de temperatura [16], al momento no se han reportado estudios en mezclas que empleen almidón oxidado de avena y quitosano. El objetivo del presente estudio consistió en realizar una caracterización reológica en soluciones formadoras de películas con almidones oxidados de avena y quitosano, para comprender las propiedades de flujo de las mezclas de estos biopolímeros y evaluar las propiedades mecánicas de sus películas visualizando su posible aplicación como materiales de empaques biodegradables.

PARTE EXPERIMENTAL

Materia prima. Se utilizaron lotes de 2 kg de granos de avena (*Avena sativa* L. cv *Bachíniva*) descascarillados en estado seco (maduro) procedentes de Canadá, los cuales se adquirieron de la compañía *Avenas del Norte S. A. de C. V.*, ubicada en *Ciudad Cuauhtémoc, Chihuahua, México*. Se empleó quitosano (*Sigma-Aldrich, Alemania*) con un grado de desacetilación del 75–85%, viscosidad de 200–800 cps y de peso molecular medio (de acuerdo con la ficha técnica de *Sigma-Aldrich*). El glicerol (98% pureza) y todos los demás reactivos utilizados fueron de grado analítico y se adquirieron de la compañía *Sigma-Aldrich (Toluca, Estado de México, México)*.

Obtención de la harina y aislamiento del almidón. Para la obtención de la harina se utilizó el método de la molienda húmeda reportado por *Hoover et al.*[17]. El aislamiento del almidón nativo (sin ningún tipo de modificación) se realizó utilizando la metodología propuesta por *Bello-Pérez et al.*[18] con algunas modificaciones.

Oxidación del almidón. Una vez obtenido el almidón nativo de avena, se realizó una modificación química por medio de una oxidación con hipoclorito de sodio a tres diferentes concentraciones de cloro activo (0,5, 1,0 y 1,5% p/v), utilizando el procedimiento reportado por *Wang y Wang*[19].

Elaboración de las soluciones formadoras de películas (SFP). Se elaboraron SFP con los tipos de almidón (nativo y oxidado). Cada solución se formó utilizando un contenido de 4% de almidón, 2% de glicerol y el resto con agua destilada para formar lotes de 100 g. Después de elaborada la mezcla, se sometió a un calentamiento y a agitación en placa (*Corning PC-620D*) monitoreando la temperatura y la agitación cada 5 minutos hasta llegar a una temperatura de 90 °C. Se disolvió quitosano en una solución de ácido acético al 10% (v/v) para trabajar con una concentración fija de quitosano al 3% (p/v) y se adicionó a las SFP en una relación de 1:1 (v/v). Para la nomenclatura utilizada véase la Tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura utilizada para la identificación de las soluciones formadoras de películas (SFP) y para las películas.

Muestra	SFP	Película
Almidón nativo de avena	SFANA	PANA
Almidón nativo de avena con quitosano	SFANAQ	PANAQ
Almidón de avena oxidado al 0,5%	SFAO0.5	PAO0.5
Almidón de avena oxidado al 0,5% con quitosano	SFAO0.5Q	PAO0.5Q
Almidón de avena oxidado al 1,0%	SFAO1.0	PAO1.0
Almidón de avena oxidado al 1,0% con quitosano	SFAO1.0Q	PAO1.0Q
Almidón de avena oxidado al 1,5%	SFAO1.5	PAO1.5
Almidón de avena oxidado al 1,5% con quitosano	SFAO1.5Q	PAO1.5Q

Análisis reológico de las SFP. Las SFP, se dejaron enfriar a una temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ\text{C}$) para evaluar su comportamiento reológico mediante pruebas de corte en estado estable, utilizando un reómetro *AR1500ex* (TA Instruments, Ltd., New Castle, DE, USA) equipado con un sistema Peltier para el control de la temperatura. Se utilizó la geometría de placas paralelas con una geometría circular de acero inoxidable de 60 mm de diámetro y un gap de 500 μm . Las pruebas reológicas en estado estable se realizaron a velocidades de corte desde 0,1 a 1.000 s^{-1} . Los comportamientos de flujo se analizaron mediante el empleo del modelo ley de potencia:

$$\sigma = k \gamma^n \quad (1)$$

donde σ es el esfuerzo cortante (Pa), γ es la velocidad de corte (s^{-1}), k es el índice de consistencia ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$), y n es el índice de comportamiento de flujo (adimensional).

Adicionalmente, se realizaron experimentos de corte a diferentes temperaturas ($25\text{--}65^\circ\text{C}$) utilizando una velocidad de corte de 200 s^{-1} . Se utilizó una trampa con una capa delgada de aceite mineral para evitar la evaporación del agua durante las mediciones. Se realizaron tres determinaciones para cada tipo de SFP.

Elaboración de las películas. Para la preparación de las películas se utilizó el método propuesto por Zamudio-Flores et al.[13]. Para detalles de la nomenclatura utilizada en las formulaciones de las películas (véase la Tabla 1).

Evaluación de las propiedades mecánicas de las películas. Se evaluaron la tensión a la fractura (TF), porcentaje de elongación (%E) y el módulo de elasticidad (ME) para la determinación de las propiedades mecánicas en las películas. Las determinaciones se realizaron de acuerdo con la norma ASTM-882-95a [20], utilizando un texturómetro *TAXT-Plus* (Stable Micro Systems,

Surrey, UK), dotado con el software *Exponent lite* (versión 4,0) con una celda de carga de 30 kg de acuerdo a la metodología reportada por Zamudio-Flores et al.[21]. Se realizaron cinco repeticiones de cada formulación de película.

Análisis estadístico. Los experimentos se realizaron en un diseño completamente aleatorizado. Se aplicó un análisis de varianza de una vía (ANOVA) al nivel de significancia del 5% ($\alpha = 0,05$), utilizando el programa estadístico *SigmaStat* para *Windows* versión 2.03 [22], y cuando se encontraron diferencias estadísticas, se aplicó la prueba de comparación múltiple de *Tukey* [23].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Curvas de flujo. Todas las soluciones formadoras de película (SFP) mostraron un comportamiento no Newtoniano, en el cual la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte no se mantiene constante a medida que aumenta la velocidad de corte (Figuras 1 y 2). Esto indicó que la viscosidad disminuyó cuando aumentó la velocidad de corte; este comportamiento se define como “corte adelgazante” o “pseudoplástico”, el cual se produce cuando el esfuerzo desorganiza el arreglo de las macromoléculas dentro de una matriz estructural [24]. El modelo de ley de potencia resultó adecuado para ajustar los datos experimentales ($R > 0,98$). Para observar el efecto de la adición de quitosano en los diferentes niveles de oxidación, se muestran los comportamientos de flujo de SFP de los almidones oxidados (Figura 1) y de SFP con la adición de quitosano (Figura 2).

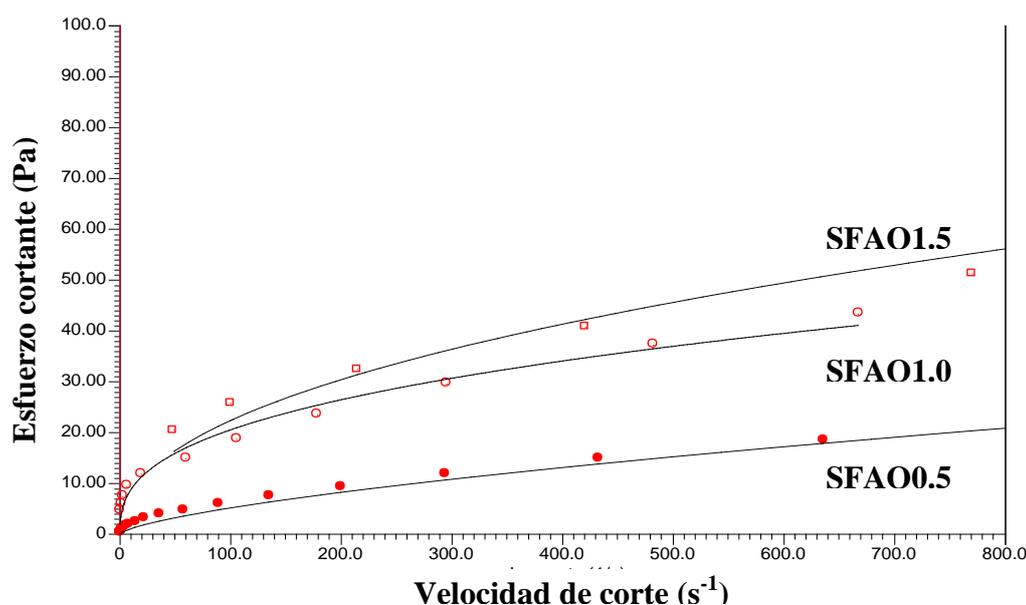


Figura 1. Curvas de flujo para las soluciones formadoras de películas con almidón oxidado de avena al 0,5% (SFAO0.5), 1,0% (SFAO1.0) y con 1,5% (SFAO1.5) sin quitosano.

En las curvas de flujo (Figuras 1 y 2) se observó una ligera curvatura hacia arriba a bajas velocidades de corte, mostrando una alta viscosidad en esta región. Este fenómeno es descrito como

un “esfuerzo de pseudo-cedencia” y es característico de las suspensiones de almidón [25,26].

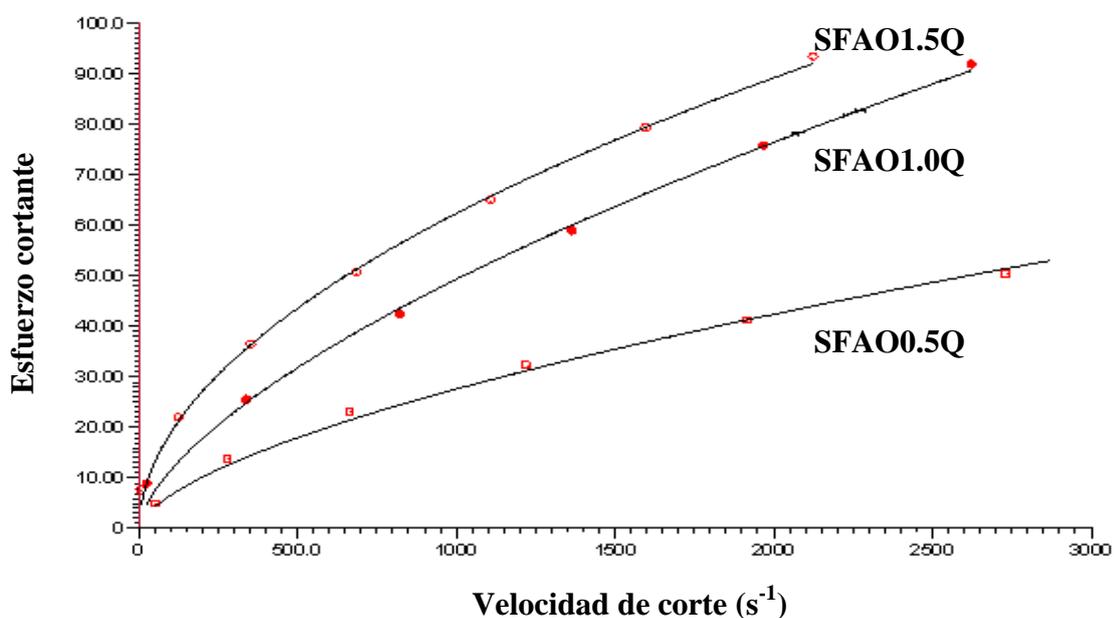


Figura 2. Curvas de flujo para las soluciones formadoras de películas con almidón oxidado de avena a 0,5% (SFAO0.5), 1,0% (SFAO1.0) y con 1,5% (SFAO1.5) con la adición de quitosano.

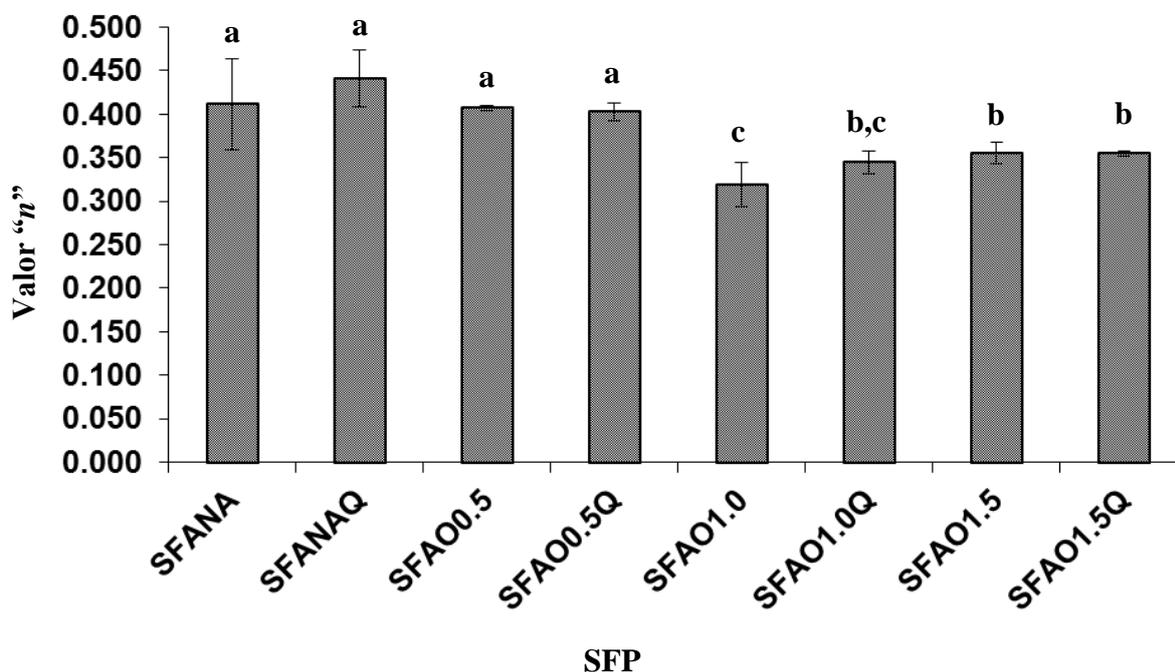


Figura 3. Variable reológica de índice de comportamiento de flujo (n) de las soluciones formadoras de películas (SFP) determinados a 25°C. Media aritmética de tres repeticiones \pm barras de error estándar. Valores con letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0,05$). Para detalles de las nomenclaturas ver Tabla 1.

Efecto del nivel de oxidación y la adición de quitosano en el índice de comportamiento de flujo (n). En todas las formulaciones se observaron valores de $n < 1$ por lo que pueden clasificarse como un comportamiento del tipo “corte adelgazante” conocido como “pseudoplástico”,

sin que se observaran diferencias significativas ($p > 0,05$) cuando se adicionó el quitosano (Figura 3). Los valores obtenidos de n para las muestras SFANA, SFANAQ, SFAO0.5 y SFAO0.5Q no difirieron de manera significativa entre sí, indicando una mayor estabilidad en el comportamiento pseudoplástico; mientras que el valor n de las soluciones formadoras de películas SFAO1.0 y SFAO1.0Q fue ligeramente menor (en comparación con las muestras anteriores) sin que se observaran diferencias significativas entre SFAO1.0Q y el resto de las soluciones (SFAO1.5 y SFAO1.5Q). *Chenite et al.* [27] reportaron un valor $n \sim 0,48$, el cual está de acuerdo con los análisis reportados por *Chambon y Winter* [28] y *Winter y Chambon* [29], los cuales son valores similares a los reportados en esta investigación.

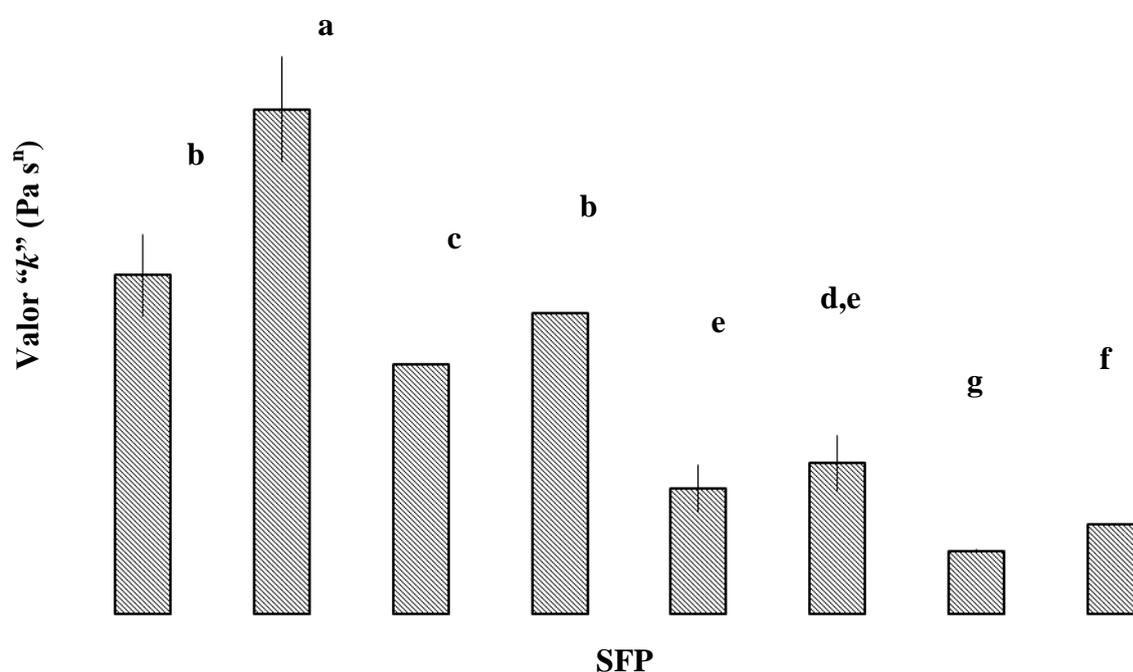


Figura 4. Variable reológica de índice de consistencia (k) de las soluciones formadoras de películas (SFP) determinados a 25°C. Media aritmética de tres repeticiones \pm barras de error estándar. Valores con letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0,05$). Para detalles de las nomenclaturas ver Tabla 1.

Efecto del nivel de oxidación y la adición de quitosano en el índice de consistencia (k).

Como se puede apreciar en la Figura 4, a medida que aumentó el nivel de oxidación, se observó una disminución en el índice de consistencia, el cual está relacionado con la viscosidad de las SFP. Sin embargo, con la adición de quitosano aumentó significativamente el comportamiento anterior. Esto se debió a la mayor viscosidad del quitosano (datos no mostrados) en comparación con las mezclas de almidón oxidado–quitosano. Se ha reportado que el quitosano posee una estructura química policationica que le permite establecer enlaces por enlaces de hidrógeno, dependiendo del pH del medio en el cual se solubiliza [30]. Por consiguiente, se pudo realizar una interacción química entre el quitosano y los grupos carboxilo (COO^-) presentes en los almidones oxidados, lo cual repercutió

en un aumento en el índice de comportamiento de flujo [31,32].

Efecto de la temperatura en las soluciones formadoras de películas (SFP). Al realizar el barrido de temperatura en las SFP de los almidones durante un tiempo de 180 s se observó una ligera disminución de la viscosidad en función de la temperatura (Figura 3). Esta determinación fue importante para conocer la viscosidad puntual que presentan las SFP a temperatura ambiente (25°C) y a mayores temperaturas (60°C) antes de vaciarse en las placas *Petri* para formar la película. La disminución de la viscosidad al incrementar la temperatura no fue significativa ($p > 0,05$) en las SFP con el mayor nivel de oxidación (SFAO1.0 y SFAO1.5), mientras que en la SFAO0.5 se observó una disminución significativa a bajas temperaturas (25–38°C), indicando una mayor dependencia de la viscosidad en esta solución formadora de película. Lo anterior, en términos generales indicó que no se presentaron cambios apreciables en la viscosidad en función de la temperatura en las SFP con el mayor nivel de oxidación, aunque la viscosidad de los líquidos desciende notoriamente al aumentar la temperatura.

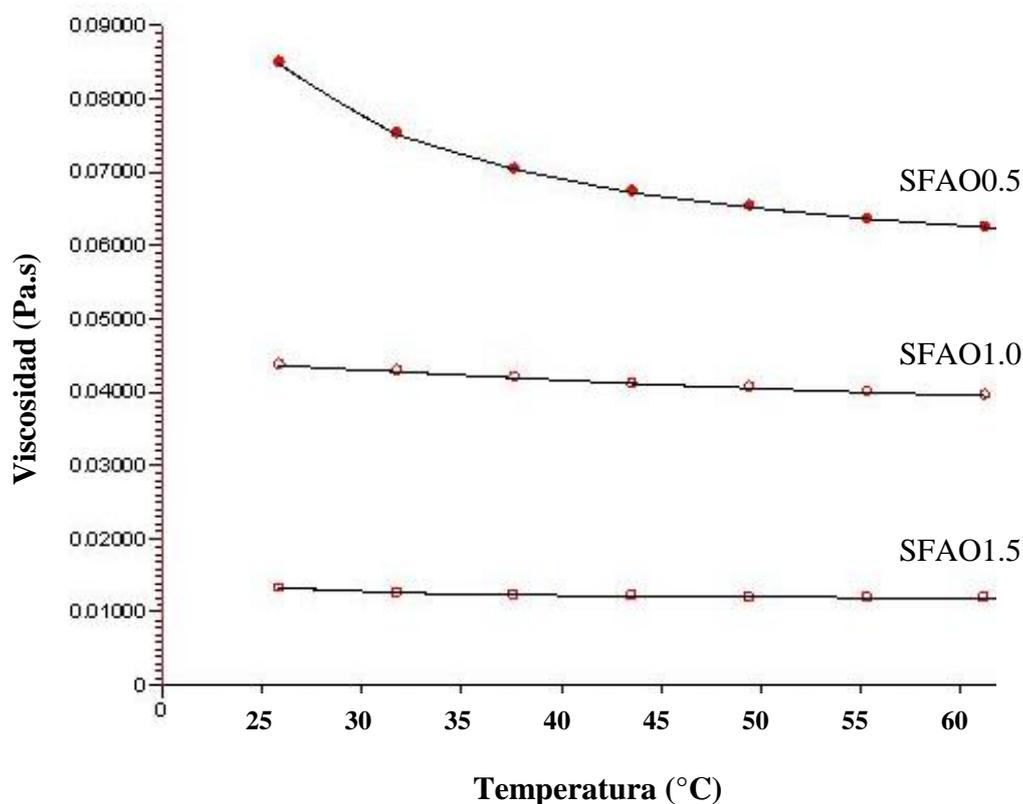


Figura 5. Resultado de viscosidad aparente realizado a una velocidad de corte de 200 s^{-1} desde la temperatura ambiente (25°C) hasta la temperatura de vaciado en la placa *Petri* (60°C) para la formación de la película.

Chenite et al. [27] reportaron en un estudio realizado para caracterizar reológicamente mediante pruebas dinámicas–oscilatorias en mezclas de quitosano con β -glicerol fosfato que

durante el calentamiento (5–70°C) existió un rápido incremento en el módulo de almacenamiento (G') a la temperatura de 37°C debido a la temperatura de gelación del quitosano, lo cual es consistente con el cambio de viscosidad encontrado en nuestro estudio.

Efecto del nivel de oxidación y la adición de quitosano en las propiedades mecánicas de las películas. El efecto del nivel de oxidación y la adición de quitosano en las propiedades mecánicas de las películas obtenidas de las SFP se observa en la Figura 6. Las propiedades mecánicas analizadas fueron la tensión a la fractura (TF), el módulo de elasticidad (ME) y el porcentaje de elongación (% E). En la propiedad mecánica de TF se observó un aumento gradual a medida que aumentó el nivel de oxidación (8,15 MPa para el nivel de oxidación de 0,5% hasta 13,12 MPa para el nivel de oxidación de 1,5%), mientras que en la propiedad mecánica ME, este incremento fue más pronunciado (desde 40,69 MPa para la formulación de película PANA hasta 95,48 MPa para la película PAO1.5Q), observándose diferencias significativas en todas las películas a excepción de las formulaciones PAO0.5Q y PAO1.0 ($p > 0,05$).

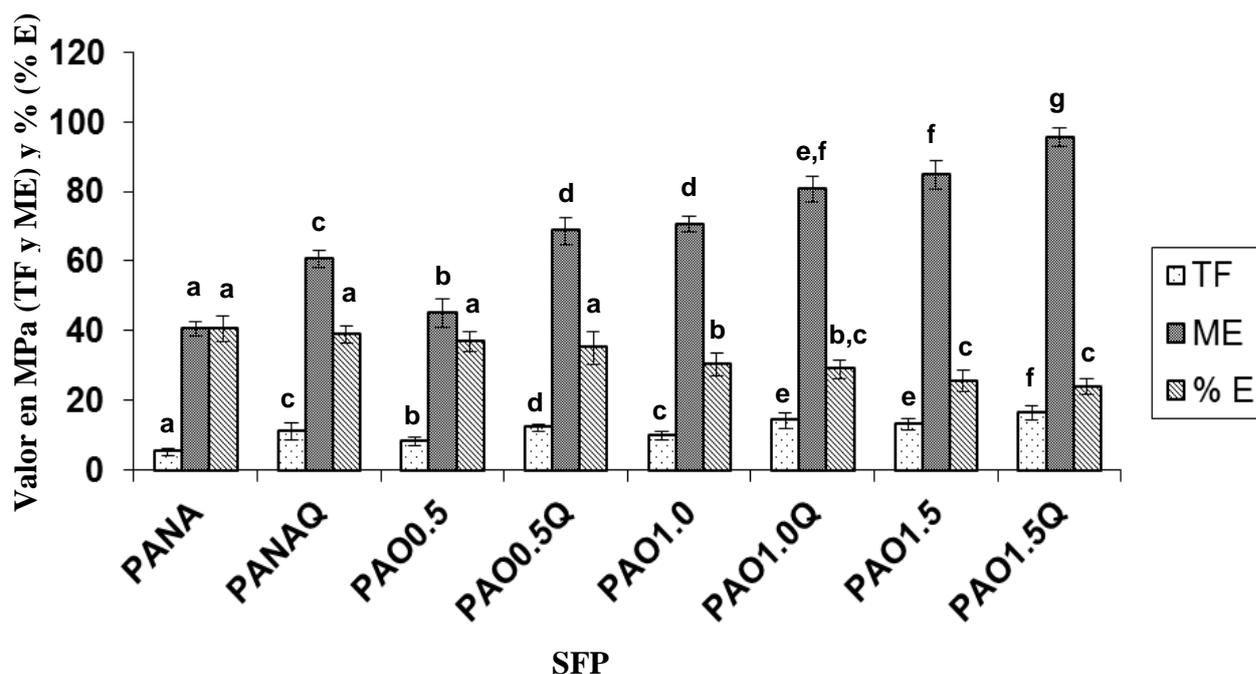


Figura 6. Propiedades mecánicas de tensión a la fractura (TF), módulo de elasticidad (ME) y % elongación (% E) en las películas. Valores promedio de cinco repeticiones \pm barras de error estándar. Letras minúsculas iguales en los valores promedio no son significativamente diferentes ($p > 0,05$).

En la variable % E se observaron disminuciones significativas a medida que incrementó el nivel de oxidación, sin que se observaran cambios con la adición de quitosano, presentando valores que oscilaron desde 40,58 hasta 23,85 %. Los valores encontrados en este estudio son similares a los reportados recientemente en otros trabajos de películas de almidones modificados químicamente[33–36] y en películas compuestas de almidones–quitosano [31] y almidones

modificados por oxidación–acetilación mezcladas con quitosano [14]. En general, la adición de quitosano provocó un aumento en la TF y ME de todas las formulaciones, indicando una interacción química entre el quitosano y los distintos niveles de oxidación del almidón. Existen algunas publicaciones que respaldan el argumento de la interacción existente entre los grupos carbonilos y carboxilos del almidón oxidado con los grupos aminos del quitosano los cuales refuerzan la estructura de la película [14, 32].

CONCLUSIONES

Todas las formulaciones presentaron un comportamiento del tipo no–Newtoniano conocido como “corte adelgazante” ó “pseudoplástico”. El modelo conocido como *Ley de Potencia* fue adecuado para describir el comportamiento reológico de todas las soluciones. La adición de quitosano en las formulaciones aumentó de manera significativa la variable de índice de consistencia sin que se afectara de manera significativa el índice de comportamiento de flujo. No se observaron cambios apreciables en la viscosidad en función de la temperatura en las SFP con el mayor nivel de oxidación. Las propiedades mecánicas (TF y ME) incrementaron al aumentar el nivel de oxidación y la adición de quitosano, sin que se observaran diferencias significativas en % E. La caracterización reológica es una determinación fundamental para conocer la viscosidad de estas soluciones antes de que se conviertan en películas y proporciona una mayor comprensión de la relación estructura–función en los materiales poliméricos.

Agradecimientos. Los autores agradecen a *Jessica Madrid Salazar* y *Ana Karen Hernández Jiménez* por su asistencia técnica. Uno de los autores (*Juan Manuel Tirado Gallegos*) agradece la beca otorgada por el *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México* (CONACYT). El presente trabajo fue financiado por el CONACYT y el *Gobierno del Estado de Chihuahua* a través del proyecto FOMIX número CHIH–2009–C02–126281.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bosquez–Molina E, Guerrero–Legarreta I, Vernon–Carter E “Moisture barrier properties and morphology of mesquite gum–candelilla wax based edible emulsion coatings” *J. Food Res. Int.*, **36**, 885 (2003)
- [2] Kokoszka S, Debeaufort F, Hambleton A, Lenart A, Voiley A “Protein and glycerol contents affect physico–chemical properties of soy protein isolate–based edible films”, *Innovat. Food Sci. Emerg. Technol.*, **11**, 503 (2010)
- [3] Shao C, Yang C, Wang X, Luo P “Characterization of soy protein–celery composite paper sheet: Rheological behavior, mechanical, and heat–sealing properties”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 255 (2012)
- [4] Tharanathan RN “Biodegradable films and composite coatings: past, present and future”, *Trends Food Sci Technol*, **14**, 71 (2003)
- [5] Zhong Y, Song X, Li F “Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch–chitosan composite films as a function of acid solvent types”, *Carbohydr. Polym.*, **84**, 335 (2011)
- [6] Pérez–Gallardo A, Bello–Pérez LA, García–Almendárez B, Montejano–Gaitán G, Barbosa–Cánovas G, Regalado C “Effect of structural characteristics of modified waxy corn starches on rheological properties, film–forming solutions, and on water vapor permeability, solubility, and opacity of films”, *Starch/Stärke*, **64**, 27 (2012)
- [7] Nuñez–Santiago MC, Méndez–Montealvo MG del C, Solorza–Feria J. *Introducción a la Reología*, 1ª edición. Méxco D. F. (México). Instituto Politécnico Nacional, 2001, (Cap. 2)

- [8] Steffe JF “*Rheological Methods in the Food Process Engineering*. Michigan (USA). Freeman Press, 1992
- [9] Bentancur–Ancona D, Chel–Guerrero L, Canizares–Hernández E “Acetylation and characterization of *Canavalia ensiformis* starch”, *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 378 (1997)
- [10] Rivas–González M, Zamudio–Flores PB, Bello–Pérez LA “Effect of the acetylation degree on the morphological and physicochemical characteristics of banana starch”, *Rev. Mex. Ing. Quím.*, **8**, 291 (2009)
- [11] Singh NS, Singh N “Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars”, *J. Food Eng.*, **70**, 117 (2005)
- [12] Rutenberg MW, Solarek D “Starch derivatives: Production and uses”. En: Whistler RL, BeMiller JN, Paschall EF (editores), *Starch Chemistry and Technology*, 2ª edición. New York (USA): Academic Press, 1984, p. 311–366.
- [13] Zamudio–Flores PB, Vargas–Torres A, Pérez–González J, Bosquez–Molina E, Bello–Pérez LA “Films prepared with oxidized banana starch: Mechanical and barrier properties”, *Starch–Starke*, **58**, 274 (2006).
- [14] Zamudio–Flores PB, Vargas–Torres A, Salgado–Delgado R, Bello–Pérez LA “Influence of the oxidation and acetylation of banana starch on the mechanical and water barrier properties of modified starch and modified starch/chitosan blend films”, *J Appl. Polym. Sci.*, **115**, 991 (2010)
- [15] Nair SB., Jyothi AN, Sajeev MS, Misra R “Rheological, mechanical and moisture sorption characteristics of cassava starch–konjac glucomannan blend films”, *Starch–Starke*, **63**, 728 (2011)
- [16] Flores–Gómez Y, Sánchez–Rivera MM, Romero–Bastida C, González–Soto RA, Bello–Pérez LA, Solorza–Feria J “Rheology of film–forming solution prepared with modified banana starch and plasticizer”. En The XVth International Congress on Rheology, 2008
- [17] Hoover R, Hughes T, Chung HJ, Liu, Q “Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches”, *Food Res. Int.*, **43**, 399 (2010)
- [18] Bello–Pérez LA, Sánchez–Rivera MM, Núñez–Santiago C, Rodríguez–Ambríz SL, Román–Gutiérrez AD “Effect of the pearly in the isolation and the morphological, physicochemical and rheological characteristics of barley starch”, *Carbohydr. Polym.*, **81**, 63 (2010)
- [19] Wang YJ, Wang L “Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite”, *Carbohydr. Polym.*, **53**, 207 (2003)
- [20] Norma ASTM–882–95a. *Standard Test Methods for Tensile Properties of thin Plastic Sheeting*, New York (USA): American Society for Testing and Materials, 1995
- [21] Zamudio–Flores PB, Bautista–Baños S, Salgado–Delgado R, Bello–Pérez LA “Effect of oxidation level on the dual modification of banana starch: The mechanical and barrier properties of its films”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 822 (2009)
- [22] Fox E, Shotton K, Ulrich, C. *Sigma–Stat: Manual de usuario, versión 2.1 para Windows 95 NT y 3.1*. USA: Jandel Scientific Co., 1995
- [23] Walpole ER, Myers HR, Myers LS. *Probabilidad y estadística para ingenieros*. 6ª edición. México, Prentice–Hall Hispanoamericana, 1999
- [24] Guerra–DellaValle D, Sánchez–Rivera MM, Zamudio–Flores PB, Méndez–Montealvo G, Bello–Pérez LA “Effect of chemical modification type on physicochemical and rheological characteristics of banana starch”, *Rev. Mex. Ing. Quím.*, **8**, 197 (2009)
- [25] Giboreau A, Cuvelier G, Launay B “Rheological behavior of 3 biopolymer water–systems, with emphasis on yield stress and viscoelastic properties”, *J. Text. Stud.*, **25**, 119 (1994)
- [26] Lafargue D, Lourdin D, Doublier J–L “Film–forming properties of a modified starch/κ–carrageenan mixture in relation to its rheological behaviour”, *Carbohydr. Polym.*, **70**, 101 (2007)
- [27] Chenite A, Buschmann M, Wang D, Chaput C, Kandani N “Rheological characterisation of thermogelling chitosan/glycerol–phosphate solutions”, *Carbohydr. Polym.*, **46**, 39 (2001)
- [28] Chambon F, Winter HH “Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking PDMS with imbalanced stoichiometry”, *J. Rheol.*, **31**, 683 (1987)
- [29] Winter HH, Chambon F “Analysis of linear viscoelasticity of crosslinking polymer at gel point”, *J. Rheol.*, **30**, 367 (1986)
- [30] Tang Y–F, Du Y–M, Hu XW, Shi X–W, Kennedy JF “Rheological characterization of a novel thermosensitive chitosan/poly(vinyl alcohol) blend hydrogel”, *Carbohydr. Polym.*, **67**, 491 (2007)
- [31] Silva–Weiss A, Bifani V, Ihl M, Sobral PJA, Gómez–Guillén MC “Structural properties of films and rheology of film–forming solutions based on chitosan and chitosan–starch blend enriched with murta leaf extract”, *Food Hydrocolloids*, **31**, 458 (2013)
- [32] Wu H, Liu C, Chen J, Chen Y, Anderson DP, Chang PR “Oxidized pea starch/chitosan composite films: Structural characterization and properties”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 3082 (2010)

- [33] Bodîrlău R, Teacă C–A, Spiridon I, Tudorachi N “Effects of chemical modification on the structure and mechanical properties of starch–based biofilms”, *Monatsh. Chem.*, **143**, 335 (2012)
- [34] Hu G, Chen J, Gao J “Preparation and characteristics of oxidized potato starch films”, *Carbohydr. Polym.*, **76**, 291 (2009)
- [35] López OV, García MA, ZaritzkyNE “Film forming capacity of chemically modified corn starches”, *Carbohydr. Polym.*, **73**, 573 (2008)
- [36] Qiu L, Hu F, Peng Y “Structural and mechanical characteristics of films using modified corn starch by the same two chemical processes used in different sequences”, *Carbohydr. Polym.*, **91**, 590 (2013)