

Almidones nativos vs. almidones modificados: cómo diferenciarlos y clasificarlos por Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN ¹H)

López, E.E.⁽¹⁾; Santos, L.N.⁽¹⁾; Feltrinelli, M.⁽¹⁾

⁽¹⁾INTI-Química

Introducción

Los almidones están constituidos por moléculas de glucosa, que son carbohidratos de 6 carbonos con grupos hidroxilo, capaces de interactuar con el agua, dichas moléculas se unen formando cadenas: una lineal, amilosa y otra ramificada, amilopectina.

La amilosa está constituida por unidades D-glucosa enlazadas por medio de un enlace glicosídico alfa 1,4. En cambio, en la amilopectina hay dos tipos de uniones glicosídicas, la alfa 1,4 en la parte lineal de la cadena y uniones alfa 1,6 donde comienzan las ramificaciones.

El almidón absorbe agua fácilmente y al calentarlo se gelifica. Sin embargo a corto plazo se produce la ruptura del gel o sinéresis. Para evitar la sinéresis de los geles es necesario mantener separadas las cadenas poliméricas, insertando distintas moléculas entre éstas. Por tal motivo se producen almidones modificados donde se impide que las cadenas poliméricas se asocien unas con otras mediante la introducción de grupos monofuncionales (hidroxipropilo, octenilsuccínico, acetilo, etc.) que actúan como agentes de bloqueo tridimensional (ver Fig. 1)

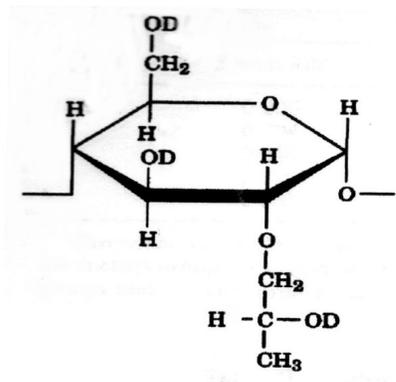


Fig. 1: Unidad de glucosa sustituida con grupo hidroxipropilo (HP). Los protones lábiles se intercambiaron por deuterio.

Mediante el empleo de la Resonancia Magnética Nuclear de protón se han podido identificar y cuantificar la presencia de distintos sustituyentes en los almidones.

Metodología / Descripción Experimental

Las muestras a analizar se suspenden en agua deuterada y 3-metilsililpropionato d_4 de sodio, luego se agrega ácido trifluor acético y se someten a hidrólisis a 95 °C hasta total disolución. Se registra el espectro RMN ¹H a 400 MHz en un equipo Bruker Avance DPX400 en tubo de 5 mm, pulso 30°, T1 = 1.0 segundo, temperatura 25 °C, ancho de ventana espectral 8200 Hz y un número variable de acumulaciones dependiendo del tipo de muestra (entre 16 y 64).

Como referencia se usa 3-trimetilsililpropionato d_4 de sodio (sal de sodio del TMSP), $\delta = 0.0$ ppm.

Resultados

Comparando los espectrogramas RMN ¹H de almidones nativos y almidones sustituidos, se puede identificar los distintos sustituyentes (ver Figs. 2, 3, 4 y 5):

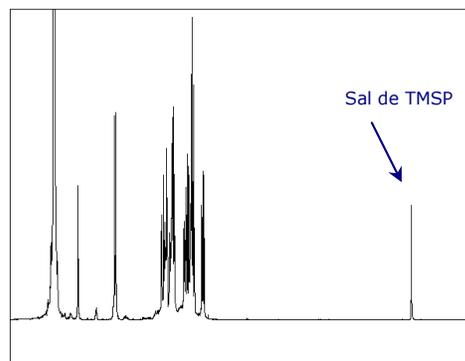


Fig. 2: Almidón nativo.

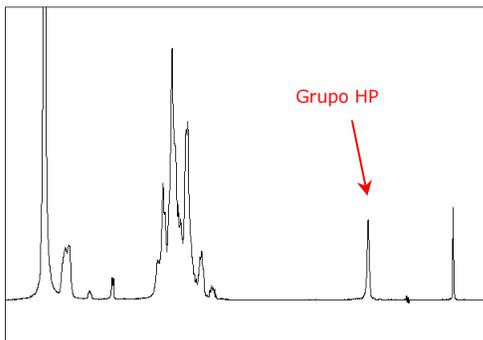


Fig. 3: Almidón sustituido con grupos hidroxipropilo (HP).

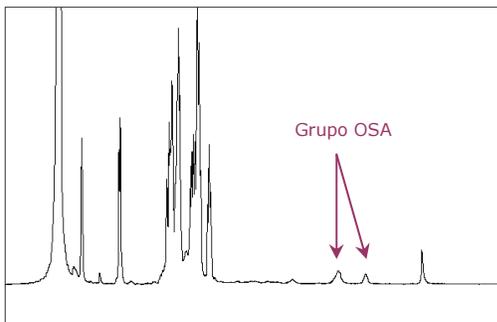


Fig. 4: Almidón sustituido con grupos octenilsuccínico (OSA).

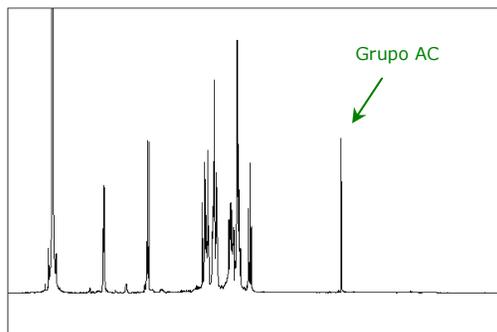


Fig. 5: Almidón sustituido con grupos acetilos (AC).

OSA: grupo octenilsuccínico

HP: grupo hidroxipropilo

AC: grupo acetilo

Conclusiones

Este trabajo permite identificar qué almidones están sustituidos y cuáles no, identificar el tipo de sustituyente y obtener el grado de sustitución en los mismos como:

$$\text{Grado de sustitución} = \left(\frac{\text{moles de sustituyente}}{\text{unidad de glucosa}} \right) \times 100$$

Referencias

- [1] H. Stahl, R.P McNaugh], "A rapid nuclear magnetic resonance method for determining hydroxypropil group in modified starch" *Cereal Chemistry* **47**:345-350 (1970).
- [2] R. Gamsjaeger., E.E. López, A. Lagomarsino "Improved methods for the determination of hydroxypropylation in modified starch using NMR and comparison with classical methods" IX Congreso de Farmacia y Bioquímica Industrial, 2002.
- [3] A. Xu, P.A. Seib, "Determination of the Level and Position of Substitution in Hydroxypropylated Starch by High-Resolution ¹H-NMR Spectroscopy of Alpha-limit Dextrins" *Journal of Cereal Science* **25** (1997) 17-26.

Para mayor información contactarse con:
Eduardo E. López – elopez@inti.gov.ar

Los desplazamientos químicos asignados a los distintos sustituyentes resultan:

Tabla I. Tipo de sustituyente y desplazamiento.

| Tipo de Sustituyente | Desplazamiento químico característico: |
|----------------------|--|
| OSA | 0,8 – 0,95 ppm (triplete) |
| HP | 1,4 – 1,6 ppm (duplete) |
| AC | 2,1 – 2,3 ppm (singulete) |