

UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

CAMPUS TUXTEPEC
Terra uberrima, mens aperta.
Bøu Lo-tama, chí jí jú

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

T E S I S

Para obtener el título de:

Maestro en Ciencias Químicas

Tema:

Estudio del efecto térmico sobre diferentes fuentes de almidón con respecto a la temperatura de síntesis de un copolímero injerto

Presenta:

Noé Francisco Mendoza Morales

Dr. Aurelio Ramírez Hernández

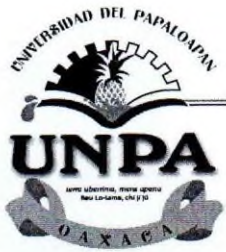
Asesor de tesis

Dr. Alejandro Aparicio Saguilán

Co-director de Tesis

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca

2024



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

OFICIO	DEP/2024/557
ASUNTO	Autorización de impresión de tesis

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, a 29 de octubre de 2024

M. EN C. HÉCTOR LÓPEZ ARJONA
VICE-RECTOR ACADÉMICO
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Sirva la presente para informarle que, el jurado evaluador del examen para obtener el grado de **Maestro en Ciencias Químicas** del **C. Noé Francisco Mendoza Morales**, con número de **Matrícula 22130023**, ha autorizado la impresión del manuscrito que lleva por título **“Estudio del efecto térmico sobre diferentes fuentes de almidón con respecto a la temperatura de síntesis de un copolímero injerto”**, para su posterior presentación y defensa por el sustentante.

Agradezco su atención y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración.

Atentamente
terra uberrima, mens aperta
Bou Lo-tama, chí jí jú



Dr. José Abad Zavaleta

Jefe de la División de Estudios de Posgrado



C.c.p. Dr. Aurelio Ramírez Hernández – Director de tesis.
C.c.p. Dra. Karla Viridiana Castro Cerritos – Coordinadora de la Maestría en Ciencias Químicas.
C.c.p. M. E. Yesenia Barrientos Arenal – Jefa del Departamento de Servicios Escolares.
C.c.p. Archivo.



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

OFICIO	DEP/2024/558
ASUNTO	Jurado para examen de grado

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, a 29 de octubre de 2024

C. NOÉ FRANCISCO MENDOZA MORALES
MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Por este medio le informo que el jurado de su examen para obtener el grado de **Maestro en Ciencias Químicas** estará integrado por los siguientes investigadores.

Profesor Investigador	Jurado de Examen
Dr. Miguel Ángel García Muñoz	Presidente
Dr. Alejandro Aparicio Saguilan	Secretario
Dr. Aurelio Ramírez Hernández	Vocal
Dra. Roxana Martínez Pascual	Primer Suplente
Dra. Delia Esther Paramo Calderón	Segundo Suplente

Sin más por el momento, le envío saludos cordiales.

Atentamente

terra uberrima, mens aperta
Bou Lo-tama, chí jí jú

Dr. José Abad Zavaleta
Jefe de la división de estudios
de posgrado.



M. en C. Héctor López Arjona
Vicerrector Académico
Vo. Bo.



C.c.p. Dr. Aurelio Ramírez Hernández – Director de tesis.
C.c.p. Dra. Karla Viridiana Castro Cerritos – Coordinadora de la Maestría en Ciencias Químicas.
C.c.p. M. E. Yesenia Barrientos Arenal – Jefa del Departamento de Servicios Escolares.
C.c.p. Archivo.

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), por el financiamiento otorgado para el desarrollo de este proyecto.

Agradezco a mi asesor de tesis el Dr. Aurelio Ramírez, por todos los conocimientos brindados, por sus consejos y palabras de motivación.

Agradezco a las grandes amistades que hice durante este periodo y por todos esos buenos recuerdos con los que me quedo.

Dedicatoria

A mis padres Rocío Morales y Francisco Mendoza

&

A mi novia Martha Ferrer

Quienes durante esta etapa me apoyaron y motivaron para sobresalir en cada momento, los quiero infinitamente.

Índice general

Resumen	11
1. Introducción.....	12
2. Marco teórico.....	13
2.1 Los polímeros	13
2.2 Almidón.....	15
2.2.1 Características morfológicas	15
2.2.2 Estructura química.....	15
2.2.3 Gelatinización y retrogradación	20
2.2.4 Cristalinidad del almidón	21
2.2.5 Fuentes de almidón.....	23
3 Antecedentes.....	25
4 Justificación.....	27
5 Hipótesis.....	28
6 Objetivo general	29
6.1 objetivos particulares.....	29
7 Metodología.....	30
8 Resultados y discusión	36
8.1 Análisis químico proximal de almidones nativos.....	36
8.1.1 Análisis químico proximal de almidones modificados	38

8.2	Contenido amilosa-amilopectina	40
8.3	Espectroscopía de infrarrojo	41
8.3.1	Muestras de almidón con calentamiento isotérmico.....	43
8.4	Microscopía electrónica de barrido	47
8.4.1	Microscopia electrónica de barrido de las fuentes de almidón sometidas a calor	49
8.5	Difracción de rayos x.....	55
8.5.1	Difracción de rayos x en muestras de almidón con calentamiento isotérmico....	57
8.6	Análisis termogravimétrico	60
8.6.1	Análisis termogravimétrico en fuentes de almidón sometidas a calor	64
8.7	Perfil de viscosidad.....	68
8.7.1	Análisis de viscosidad en fuentes de almidón sometidas a calor	69
8.8	Análisis de viscoelasticidad.....	73
8.8.1	Análisis de viscoelasticidad en muestras de almidón sometidas a calor	75
9	Conclusiones parciales	80
10	Perspectivas	82
11	Referencias	83

Índice de figuras

Figura 1 Representación gráfica de diferentes arreglos de un homopolímero.	13
Figura 2 Estructura de amilosa (Gutiérrez, 2000).	16
Figura 3 Estructura de amilopectina (Gutiérrez, 2000).	18
Figura 4 . Modelo de cluster para la estructura de la amilopectina (Zobel, 1988).....	20
Figura 5 Esquema representativo del hinchamiento de los gránulos de almidón (Badui Dergal, 2016).	21
Figura 6 Patrones de difracción de rayos X característicos de los tres tipos de polimorfos de almidón (Parker 2001).....	22
Figura 7 Diagrama de la metodología empleada en la presente investigación.....	30
Figura 8 Espectro de FTIR de cinco fuentes de almidón nativas.	41
Figura 9 Espectro de FTIR de cinco fuentes de almidón llevadas a calentamiento isotérmico durante 24 h.	44
Figura 10 Espectro de FTIR de cinco fuentes de almidón llevadas a calentamiento isotérmico durante 24 h.	44
Figura 11 Micrografías de almidones nativos, A) Maíz B) Mango C) Malanga D) Plátano macho E) Yuca.	48
Figura 12 Microscopías comparativas de los almidones nativos con los almidones calentados.	53
Figura 13 Difractograma de cinco diferentes fuentes botánicas de almidón nativo.....	55
Figura 14 Difractogramas de las muestras de almidón modificadas térmicamente.	58

Figura 15 Termogramas de las cinco fuentes de almidón estudiadas, obtenidos a partir de 25 °C hasta 700 °C con una velocidad de calentamiento 10°C/min.	62
Figura 16 Termogramas de almidones modificados a las diferentes temperaturas.....	65
Figura 17 Perfil de viscosidad de cinco diferentes fuentes botánicas de almidón.	68
Figura 18 Perfil de viscosidad de cinco fuentes de almidón a tres diferentes temperaturas de calentamiento.....	71
Figura 19 Barrido de deformación a una temperatura de a)90 °C y de b)25 °C de enfriamiento de cinco variedades de almidón nativo con un 10% (p/v) total de sólidos.....	73
Figura 20 Barrido de frecuencia a una temperatura de a)90 °C y de b)25 °C de enfriamiento de cinco variedades de almidón nativo con un 10% (p/v) total de sólidos.....	74
Figura 21 Análisis de viscoelasticidad en fuentes de almidón sometidos a calor, barrido de deformación a 25 °C de enfriamiento con un 10% (p/v) total de sólidos.....	75
Figura 22 Análisis de viscoelasticidad en fuentes de almidón sometidos a calor barrido de deformación a 90 °C con un 10% (p/v) total de sólidos.....	76
Figura 23 Análisis de viscoelasticidad en fuentes de almidón sometidos a calor, barrido de frecuencia a 25 °C de enfriamiento con un 10% (p/v) total de sólidos.	77
Figura 24 Análisis de viscoelasticidad en fuentes de almidón sometidos a calor, barrido de frecuencia a 90 °C con un 10% (p/v) total de sólidos.	77
Figura 25 Análisis de viscoelasticidad en fuentes de almidón sometidos a calor, barrido de frecuencia a 25 °C de enfriamiento con un 10% (p/v) total de sólidos.	78

Índice de tablas

Tabla 1 Propiedades de los homopolímeros que constituyen al almidón.....	16
Tabla 2 Composición química de las diferentes fuentes botánicas de almidón nativos.....	36
Tabla 3 Resultados de composición química (químico proximal) de las cinco fuentes de almidón sometidas a calor.	39
Tabla 4 Contenido de amilosa de cinco fuentes botánicas de almidones nativos.	40
Tabla 5 Valores de las áreas de las señales obtenidas del espectro FTIR de las cinco fuentes de almidón.	42
Tabla 6 Valores de la constante KF de las cinco fuentes de almidones.	43
Tabla 7 Áreas de las señales características de la molécula de agua en FTIR de las muestras de almidón modificado.	45
Tabla 8 Valores de la constante KF obtenidos del cociente de las áreas.....	46
Tabla 9 Porcentaje de cristalinidad de cinco almidones nativos de diferentes fuentes botánicas.	56
Tabla 10 Porcentaje de cristalinidad de cinco almidones modificados.	59
Tabla 11 Temperaturas de degradación de las cinco fuentes de almidones nativos.....	63
Tabla 12 Temperaturas de degradación de los almidones modificados	66
Tabla 13 Valores de viscosidad en el punto de gelatinización y su temperatura de gelatinización.....	69

Resumen

En este trabajo se realizó la caracterización térmica, morfológica, fisicoquímica y reológica de cinco fuentes botánicas de almidón nativos y modificados, las modificaciones fueron basadas en tres temperaturas de calentamiento las cuales son de interés debido a la síntesis de un copolímero de tipo injerto utilizando almidón. El conocimiento del comportamiento térmico de un biopolímero antes de ser utilizado para una copolimerización es de gran importancia debido a los cambios que puede presentar en su estructura, composición y sus propiedades fisicoquímicas.

1. Introducción

La mayoría de los polímeros utilizados en la industria son de origen sintético debido al amplio campo de utilidades que pueden brindar como, por ejemplo, dureza, resistencia, ligereza y manejabilidad por mencionar algunas. Son estas y más características las que han impulsado la producción masiva de materiales como bolsas, telas, envases, etc., por tales motivos en la última década se ha presentado una problemática de estos materiales que generan microplásticos, los cuales son dañinos a la salud. Por estos motivos se ha optado la generación de materiales a base de polímeros de origen natural, uno de estos polímeros ha sido el almidón el cual ha sido utilizado en farmacéutica, cosméticos, alimentos, etc., Además, el almidón tiene un alto potencial para competir en la elaboración de películas biodegradables que pueden beneficiar a la industria del empaque. Una desventaja de las películas de solo almidón es su alta fragilidad, por este motivo se han ocupado polímeros sintéticos para combinarlos con el almidón y así mejorar sus propiedades, por ejemplo, la poli(ξ -caprolactona) se ha comprobado que mejora significativamente su fragilidad. Sin embargo, la desventaja son las temperaturas de síntesis de esta combinación las cuales se llevan de 130-150 °C, temperaturas a las cuales el almidón comienza a degradarse, por esta razón en este trabajo de investigación se propone estudiar el efecto de la temperatura de síntesis del copolímero sobre el almidón y evaluar sus características físicas y químicas.

2. Marco teórico

2.1 Los polímeros

Un polímero es una macromolécula, de la cual una o dos unidades se repiten una y otra vez. Las pequeñas unidades que se repiten se denominan monómeros. Una macromolécula (*makros* = largo; molécula = molécula pequeña) es una molécula compuesta de un gran número de átomos. 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). Si representamos un monómero por la letra R, un polímero compuesto por ese monómero podría tener diferentes estructuras como se observa en la **Figura 1**.

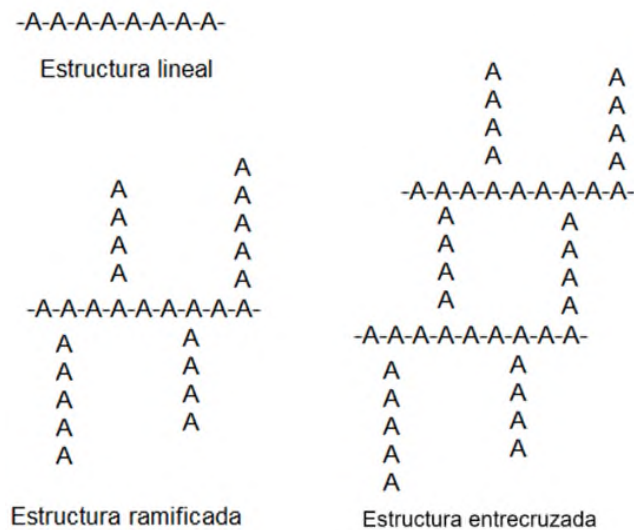


Figura 1 Representación gráfica de diferentes arreglos de un homopolímero.

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 (Billmeyer 1984). Existe una amplia clasificación de los polímeros una de las más generales los clasifica según el origen que tengan, es decir, de qué manera están sintetizados, la cual se divide en polímeros

naturales, sintéticos y artificiales. Los polímeros naturales (biopolímeros) son todas aquellas sustancias orgánicas presentes en la materia viva, como las proteínas, la quitina, el caucho y las resinas. Los polímeros sintéticos son químicamente más sencillos que la mayoría de biopolímeros, ya que las unidades monoméricas tienden a ser más sencillas debido a que son sintetizadas en laboratorios e industrias. Algunos ejemplos de estos son policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS) y polietileno (PE). Los polímeros artificiales son aquellos en los que se utilizan polímeros naturales, pero se les hacen modificaciones químicas. Por ejemplo, el caucho es un polímero natural al que se le modifica mediante un entrecruzamiento volviéndolo más resistente (Wakker 1997).

Una forma de clasificar a los polímeros es dependiendo de su comportamiento térmico, que se divide en polímeros termoplásticos y 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 al fundirse se ve afectada su estructura química (Peacock 2006). Existen muchas más formas de clasificar, como por ejemplo por sus propiedades físicas, por su elasticidad, por su comportamiento ante el calor, entre otras más.

Existen dos mecanismos principales de polimerización, polimerización por crecimiento en etapas o condensación y polimerización por crecimiento en cadenas o adición, la polimerización por condensación sucede cuando los monómeros tienen un grupo funcional reactivo en cada extremo de la cadena y la unión de entre dos moléculas requiere de la pérdida de una molécula que normalmente es H_2O , mientras que la polimerización por crecimiento en cadena genera una especie reactiva (radical, anión, catión) a partir de una molécula de monómero de manera repetitiva, en cuanto a la velocidad de reacción la polimerización por crecimiento en cadena es mucho más rápida que la policondensación (Brazel 2012).

2.2 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) unidas 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% (Tester 2004).

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.

2.2.1 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, Se reporta que los gránulos de almidón se pueden encontrar en 5 formas diferentes: esférica, ovalada, poligonal, lenticular e irregular (Martínez 2016). 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; por tanto, 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.

2.2.2 Estructura química

El almidón es una molécula de poli-D-glucosa unida por enlaces glucosídicos, está conformado por dos homopolímeros: la amilosa y la amilopectina. En la **Tabla 1** se presentan algunas características de estos dos componentes.

Tabla 1 Propiedades de los homopolímeros que constituyen al almidón.

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

2.2.2.1 Amilosa

Polímero de unidades D-glucosa de estructura lineal mediante enlaces α -(1,4) con un peso molecular aproximado de 10^5 - 10^6 Da y con un grado de polimerización variado dependiendo de la fuente, además de presentar la capacidad de formar películas (Figura 2).

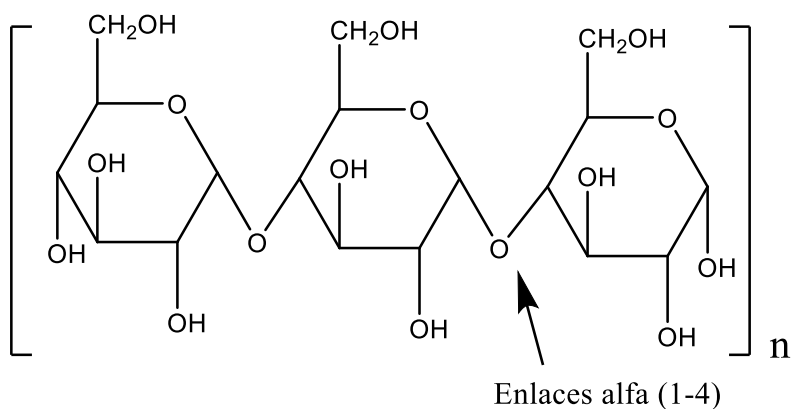


Figura 2 Estructura de amilosa (Gutiérrez, 2000).

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 (Banhdanovich 2022).

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 (Fernández Gutiérrez 2013). 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 (plátano var. Honduras alrededor de 40% (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.

2.2.2.2 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 3**). 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 1986).

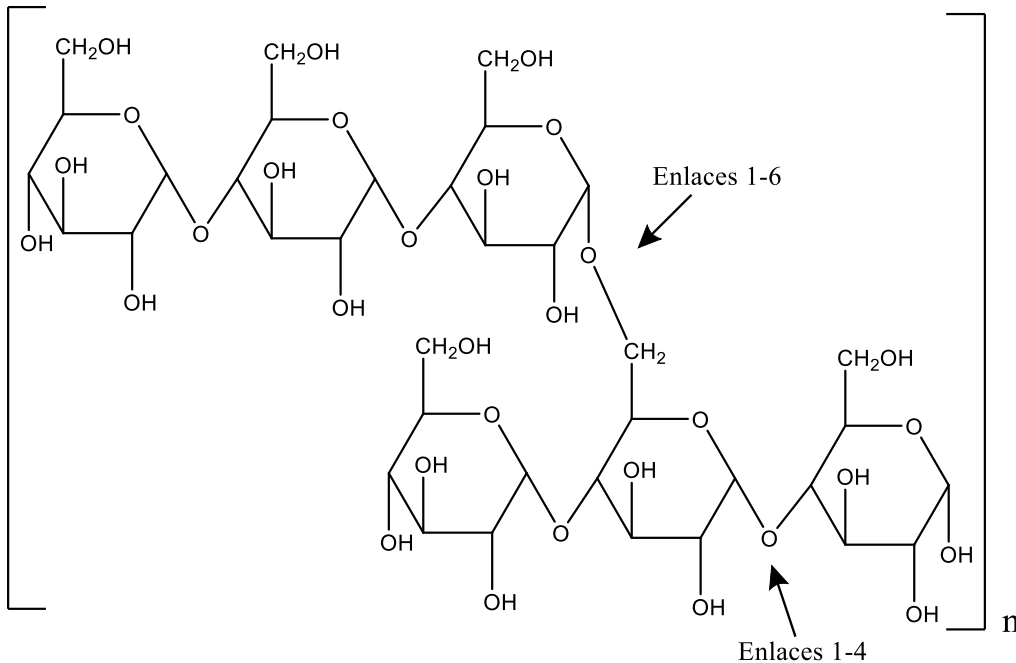


Figura 3 Estructura de amilopectina (Gutiérrez, 2000).

Los puntos de ramificación de amilopectina se encuentran localizados 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 (Ríos Ramos 2017).

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 (Lemos 2019). 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 (Thorn 1990), los más aceptados. Ambos proponen el arreglo de la amilopectina en una estructura de racimo o grupo denominado “Clusters” (**Figura 4**). 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 1998).

La ramificación dentro de la amilopectina no es al azar (Thompson 2000), (Nakamura 2022). 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 compuesto de cadenas de tipo B (Tang 2022), en la literatura se ha propuesto un modelo para la amilopectina basado en la estructura de racimo o grupo ("cluster"). En este modelo (**Figura 4**) las cadenas A- y B- son lineales y tienen un GP promedio de 15 y 45, respectivamente.

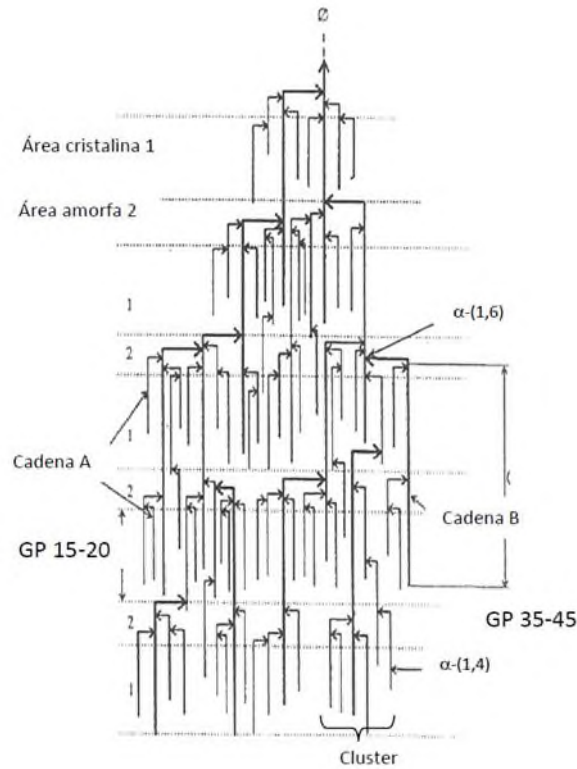


Figura 4 . Modelo de cluster para la estructura de la amilopectina (Zobel, 1988)

Las áreas intercristalinas (amorfas) 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) (Parker 2001).

2.2.3 Gelatinización y retrogradación

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, al aumentar la temperatura y con al menos un 30% de agua, las moléculas de almidón vibran rompiendo los puentes de hidrógeno intermoleculares de las zonas amorfas, lo que genera un hinchamiento progresivo e irreversible del gránulo por una absorción de agua, una vez la parte amorfa se hidrate por completo, continua la zona cristalina inicia un proceso igual, 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, debido a que los fragmentos solubles y los insolubles comienzan a reorganizarse observándose la aparición de dominios cristalinos lo cual incrementa en la rigidez del polímero y la separación entre polímero y solvente (Curis 2005), (Paredes López 1994).

Existen diferentes factores que influyen en el desarrollo de este fenómeno como lo son: la relación amilosa/amilopectina, el tamaño de los gránulos de almidón y las características estructurales de amilopectina principalmente la distribución de la longitud de cadena, las cuales aumentan o disminuyen la medida de la viscosidad y el rango de temperaturas a las que sucede el máximo de viscosidad (Acosta Osorio 2011). En la **Figura 5** se muestra un esquema para ejemplificar el aumento de la viscosidad de los gránulos de almidón con respecto a la temperatura y se muestra como el volumen aumenta. En el punto máximo de volumen es cuando tiene un mayor punto de viscosidad y forma un gel cuyas características fisicoquímicas y funcionales varían dependiendo la fuente botánica (Badui Dergal).

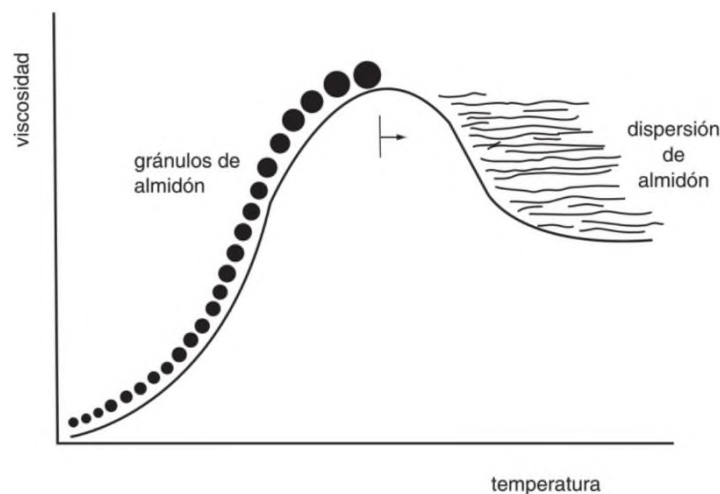


Figura 5 Esquema representativo del hinchamiento de los gránulos de almidón (Badui Dergal, 2016).

2.2.4 Cristalinidad del almidón

Los gránulos de almidón están formados por áreas amorfas y cristalinas las cuales al ser observadas bajo la luz polarizada muestran un patrón denominado "cruz de malta", lo cual

indica que existe un alto grado de ordenación dentro del gránulo de almidón. La región amorfa está formada por las cadenas de amilosa y las ramificaciones de amilopectina, mientras que la región cristalina es únicamente por los "cluster" de amilopectina.

La investigación de la estructura del almidón se ha realizado mediante difracción de rayos X. Con base a estos estudios se conoce que el almidón posee un carácter semicristalino, aproximadamente el 70% del gránulo de almidón se considera amorfo y aproximadamente el 30% restante cristalino. El almidón presenta tres tipos de patrones de difracción de rayos X: el tipo "A", tiene picos de mayor intensidad de difracción para los ángulos $2\theta = 15$ y 23 , este patrón es típico de los almidones de cereales (arroz, trigo y maíz). El tipo "B", tiene picos de mayor intensidad de difracción para los ángulos $2\theta = 5.6$, 15 y 24 , y se ha encontrado en almidones de tubérculos y almidones de maíz altos en amilosa. El tipo "C", que es una mezcla de los tipos A y B, pero con más inclinación a la del tipo A, observado en los almidones de semillas de legumbres como chícharo y frijol (**Figura 6**). Por lo que se dice que la cristalinidad del almidón se debe al empaquetamiento cristalino de hélices dobles que forman las cadenas externas de la amilopectina (BeMiller 2009), (Parker 2001).

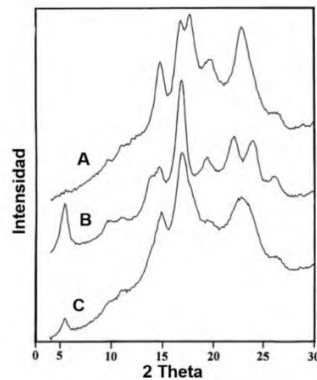


Figura 6 Patrones de difracción de rayos X característicos de los tres tipos de polimorfos de almidón (Parker 2001)

2.2.5 Fuentes de almidón

El almidón es el segundo polímero más abundante de nuestro planeta tierra y el principal, el cual se utiliza en diferentes tipos de industrias como cosméticos, farmacéutica, etc. Por lo tanto, es importante mencionar las fuentes de donde se extrajeron los almidones para este estudio.

Almidón de maíz (*Zea mays*)

Cultivo originario de Mesoamérica, que 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 N. 2016), el gránulo de almidón contiene alrededor de 6-12% de proteínas, contenido de lípidos es de 3-6% y un contenido de cenizas de 13% (Zhang 2021).

Almidón de plátano macho (*Musa paradisiaca*)

Cultivo originario del sureste de asiático y cultivado en regiones tropicales y subtropicales, el porcentaje de almidón puede variar dependiendo del estado de maduración del fruto y el método de extracción, pero es alrededor de 20-30% en base seca, su contenido de proteínas es 1-3%, el contenido de lípidos es de 0.5-3% y el contenido de cenizas es de 0.5 3% (Marta H. 2022).

Almidón de malanga (*Colocasia esculenta*)

Originaria de áreas tropicales de América central y sur, el porcentaje de almidón de este tubérculo es de aproximadamente 60-70%, generalmente presenta un contenido de amilopectina superior al 80%, lo que confiere propiedades gelificantes y espesantes notables. El contenido de proteínas y lípidos por lo regular es de 1 a 3%, mientras que su contenido de cenizas puede ser de 0.1 a 2%.

Almidón de 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).

Almidón de mango (*Magnifera indica*)

Es una especie arbórea frutal perteneciente a la familia *Anacardiaceae*, la cual 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 2018).

3 Antecedentes

El almidón se ha modificado tanto por procesos físicos como químicos. En cuanto a las modificaciones químicas reportadas en la literatura, se han utilizados diferentes tipos de reactivos y temperaturas de síntesis, para obtener, por ejemplo, copolímeros tipo injerto (Aurelio Ramírez 2016).

Por otra parte, se han llevado a cabo investigaciones sobre el efecto de la temperatura sobre los gránulos de almidón, usando por una parte temperaturas inferiores a 100°C y temperaturas superiores a su temperatura de degradación (280°C aproximadamente), como es el caso de las dos siguientes investigaciones reportadas en la literatura.

Judith Prieto M. et al (2009), presentó un trabajo acerca de la degradación física del almidón de cebada y su correlación entre la gelatinización y el tamaño del gránulo, en el cual describe un rango de temperaturas de 35 a 75°C, en la cual es más evidente la gelatinización del almidón, una vez que el gránulo de almidón haya alcanzado el punto máximo de hinchamiento. Si la temperatura continua en aumento, los enlaces de hidrógeno intermoleculares que mantienen la integridad estructural de las regiones cristalinas se destruyen, como consecuencia, el gránulo se hidrata completamente y la malla micelar se separa y difunde dentro del medio acuoso. Una vez ocurrido esto, la viscosidad comienza a disminuir.

Por otra parte, Marita Piglowska et al (2020) reportaron la cinética de la degradación térmica de almidón, en la cual se plantea una posible ruta de degradación del almidón, al igual que es mencionado el cambio más notorio de la estructura es a una temperatura de 280°C, ya que a esta temperatura observaron que existe una condensación de los grupos hidroxilo y se ve favorecida la formación de fragmentos con el grupo éter, por lo que se liberan moléculas de agua. En este estudio se llevó hasta una temperatura de 1062°C.

Al igual se ha estudiado la cinética de degradación por ejemplo, Posidia Pineda G. et al. (2014) estudió la cinética de la degradación térmica de almidón de papa, plátano, yuca y maíz en la cual empleó un proceso no isotérmico, utilizando la energía y la constante α se encontró que la aplicación de modelos isoconversionales fueron satisfactorios para la determinación de la energía de activación en la degradación de los almidones, de los cuales el almidón de maíz presentó una energía de activación menor (170 KJ/mol) y los almidones de plátano y papa presentaron las mayores energías de activación en la degradación (195 y 198 KJ/mol), la cual se concluye que puede ser debido a que estos almidones tienen un tamaño de gránulo mayor y más heterogeneidad.

4 Justificación

En las modificaciones químicas de almidones generalmente se utilizan temperaturas mayores a los 100 °C e inferiores a 200 °C para obtener, por ejemplo, copolímeros injertos. Sin embargo, hasta el momento no hay investigaciones relacionadas con el efecto de este calentamiento sobre los gránulos de almidón en sus características químicas y físicas. El conocimiento de este efecto impactaría directamente en el rendimiento y en la mejora de las propiedades del producto obtenido.

5 Hipótesis

Se espera observar que la degradación térmica de gránulos de almidón nativos provocará cambios significativos en su estructura y propiedades físicas. Es probable que la aplicación de calor provoque la ruptura de enlaces moleculares y la desestabilización de la estructura cristalina de los gránulos de almidón. Como resultado, se anticipa que la degradación térmica disminuirá la capacidad de los gránulos a formar geles, afectará sus propiedades reológicas y su morfología. Se espera que los diferentes almidones de fuentes botánicas muestren comportamientos distintos durante la degradación térmica. Estos cambios tendrán implicaciones en diversas aplicaciones industriales y alimentarias del almidón.

6 Objetivo general

Estudiar el efecto térmico en los gránulos de almidón de maíz, plátano macho, malanga, yuca y mango cuando son sometidos a temperaturas de síntesis de un almidón modificado tipo injerto.

6.1 Objetivos particulares

1. Llevar a temperatura de copolimerización los gránulos de almidón durante un tiempo determinado.
2. Analizar el efecto térmico en la temperatura de gelatinización de los almidones degradados mediante calorimetría diferencial de barrido.
3. Analizar el porcentaje de almidón degradado mediante FTIR.
4. Evaluar el efecto de la temperatura de síntesis del copolímero sobre las propiedades reológicas.
5. Estudiar la morfología de los almidones degradados mediante rayos X y microscopia electrónica de barrido.

7 Metodología

En la siguiente **Figura 7** se muestra un diagrama de la metodología aplicada en la presente investigación.

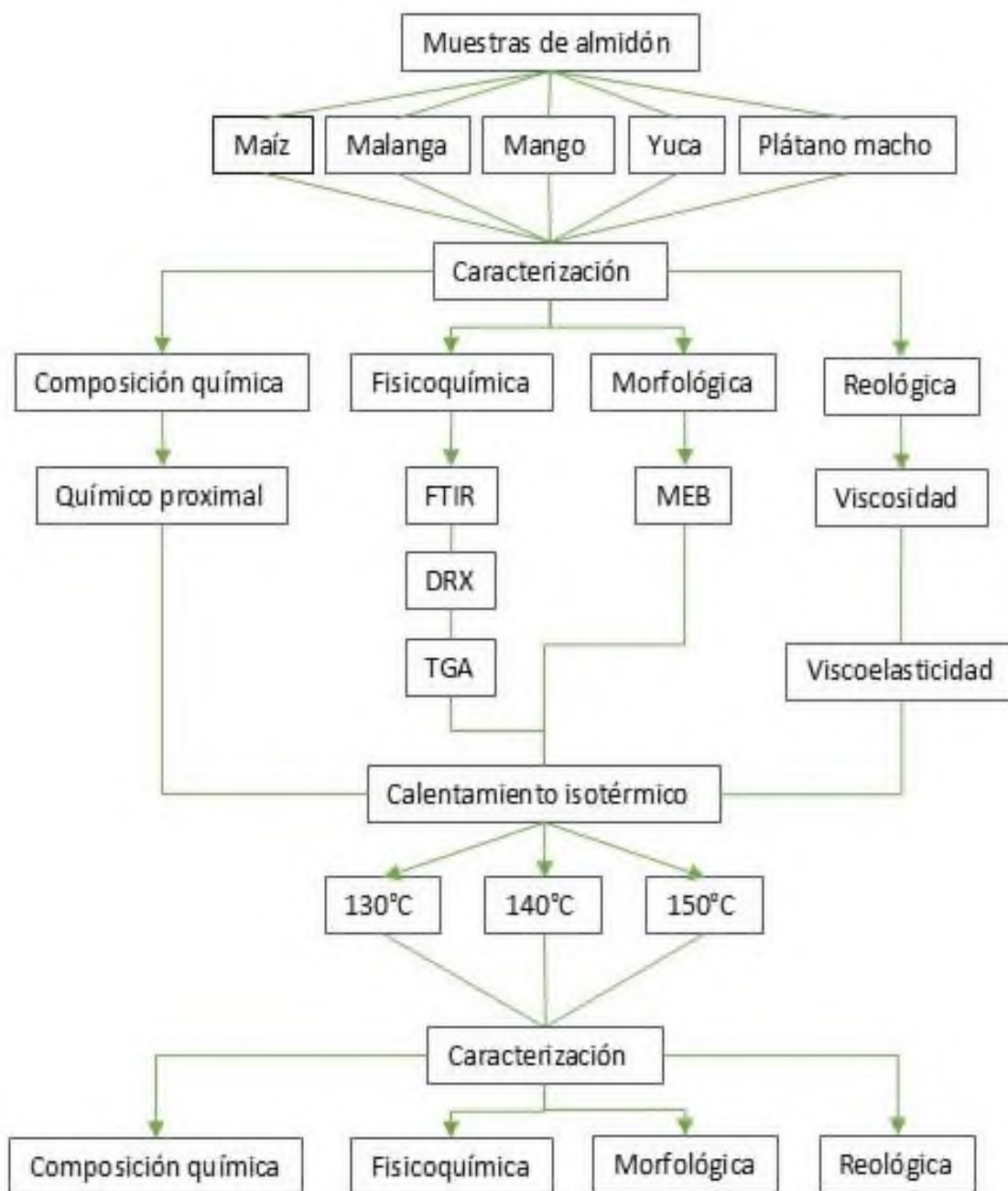


Figura 7 Diagrama de la metodología empleada en la presente investigación.

7.1 Químico proximal

El análisis químico proximal se realizó mediante la metodología propuesta por la AACC (2000). Las pruebas se realizaron por triplicado.

7.1.1 Determinación de humedad

El contenido de humedad se determinó por pérdida de masa, empleando el método de la estufa de vacío (AOAC 32.1.03., 1995). Las muestras de 1 g aproximadamente se colocaron en charolas de aluminio previamente secadas a masa constante y se introdujeron en una estufa de vacío a 0.2030 psi. La temperatura de operación fue de 65 °C. Las muestras se mantuvieron hasta llegar a masa constante (5 h aproximadamente); posteriormente fueron retiradas de la estufa, enfriadas en un desecador y pesadas empleando una balanza analítica y se determinó el porcentaje de humedad por diferencia de peso de acuerdo con la ecuación 1.

$$\% \text{ de humedad} = \frac{\text{Muestra húmeda (g)} - \text{Muestra seca (g)}}{\text{Muestra seca (g)}} * 100 \quad \text{ec. 1}$$

7.1.2 Determinación de lípidos

El contenido de lípidos se determinó de acuerdo con el método 30-25 de la AACC (2000), utilizando el equipo de extracción Soxhlet. En un cartucho de papel filtro se colocó la muestra y se sometió a la extracción por un tiempo de 5 h utilizando éter de petróleo como disolvente. Finalmente, el porcentaje de lípidos se estimó de acuerdo con la ecuación 2.

$$\% \text{ de lípidos} = \frac{\text{Peso final de matraz} - \text{Peso inicial de matraz}}{\text{Sólidos secos de la muestra}} * 100 \quad \text{ec. 2}$$

7.1.3 Determinación de proteínas

La determinación del contenido de proteínas se realizó de acuerdo con el método 46-13 de la AACC (2000), donde se cuantifica el contenido de nitrógeno con base en el método Kjeldahl. Empleando un factor de 5.85 para la conversión al contenido proteico. El contenido de proteínas se estimó de acuerdo con la ecuación 3.

$$\% \text{ de proteínas} = \frac{(\text{mL de HCl utilizados})(N \text{ de HCl})(0.014)}{(\text{Sólidos secos de la muestra})} * F * 100 \quad \text{ec. 3}$$

N= Normalidad; F= Factor de proteína.

7.1.4 Determinación de cenizas

El contenido de cenizas se realizó de acuerdo con el método 08-01 de la AACC (2000). Las muestras se colocaron en crisoles previamente llevados a masa constante, y se calcinaron en un quemador de parrilla en su totalidad. Se introdujeron en una mufla (Wise Therm, mod. FH-14, Alemania) a 550 °C durante 5 h. Las muestras fueron retiradas 24 h después y se colocaron en un desecador para atemperarlas y finalmente pesarlas en una balanza analítica (Ohaus, mod. AR2140, USA). El porcentaje de cenizas se calculó con la ecuación 4.

$$\% \text{ de cenizas} = \frac{\text{Peso final del crisol} - \text{Peso inicial del crisol}}{\text{Sólidos secos de la muestra}} * 100 \quad \text{ec. 4}$$

7.2 Determinación de amilosa-amilopectina

El contenido de amilosa se obtuvo de acuerdo con el método propuesto por Hoover y Ratnayake (2002). Se pesaron 20 mg de almidón y se disolvieron en 8 mL de dimetilsulfóxido al 90% (m/v). Se agitó vigorosamente por 30 min y luego se calentó en un baño de agua con agitación durante 15 min a 85 °C. Posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente, y se aforó a un volumen de 25 mL con agua. 1 mL de la solución anterior se mezclaron con 5

mL de solución I2/KI (I2 a 0.025 M y KI a 0.0065 M en la mezcla final) y fueron ajustadas con agua a un volumen final de 50 mL. Las muestras se dejaron reposar 15 min a temperatura ambiente y fueron leídas a una absorbancia de 600 nm en un espectrofotómetro (Thermo Scientific, Mod. GENESYS 10S; Waltham, USA). Para la preparación del testigo se siguió el mismo procedimiento, pero sin incluir el almidón. Se elaboró una recta de calibración mezclando diferentes relaciones de 0.1 a 1.0 mg/mL de amilosa, y a partir de la ecuación de regresión lineal se calcularon la concentración de amilosa de la muestra en estudio.

7.3 Espectroscopía infrarrojo

El análisis por FTIR se llevó a cabo en un espectrómetro e interferómetro con reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés) marca DYNASCAN spectrum 100; Perkin Elmer, los espectros se obtuvieron con una resolución de 4 cm⁻¹, en un rango de 4000-515 cm⁻¹ y un total de cuatro barridos por muestra.

7.4 Difracción de rayos X

Los patrones de DRX de las muestras de almidón serán analizados en un difractómetro (Bruker AXS, D8 Advance; Billerica, MA, EE. UU.), con radiación de cobre K α , que funciona a 40 kV y 30 mA. Se utilizará el software Origin versión 8.1 (Microcal Inc., Northampton, MA, EE. UU.) para la integración de las áreas. La cristalinidad relativa será estimada cuantitativamente en función de la relación entre el área del pico y el área total de los patrones de difracción, como se observa en la ecuación 5 (Zortéa-Guidolin 2017).

$$\text{Cristalinidad (\%)} = (\text{Área de cristalinidad} / \text{área total}) * 100 \quad \text{ec. 5}$$

7.5 Microscopía electrónica de barrido

La morfología del gránulo de almidón fue examinada por microscopía electrónica de barrido (MEB). Las micrografías se obtendrán utilizando un microscopio electrónico de barrido de la marca Tescan (MIRA3LMU) con un potencial de aceleración de 15 y 10 KV a bajo vacío.

7.6 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizaron con DSC/TGA simultáneos utilizando un analizador termogravimétrico SDT Q600. Para esto se utilizó una masa aproximada de 10 mg y se llevó desde temperatura ambiente (1 minuto a esa temperatura) hasta 700 °C, a una velocidad de 10 °C/min.

7.7 Análisis de viscosidad

Se preparó una disolución de 30 mL 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, se colocó una geometría de aspa para el análisis de viscosidad del almidón, se programaron los parámetros de calentamiento (30-90 °C, 15 °C/min), cocción (90 °C por 10 min) y enfriamiento (90-30 °C, 30 °C/min) para posteriormente colocar la muestra en el cilindro del equipo y comenzar con el análisis.

7.8 Análisis de viscoelasticidad

Para realizar los estudios de viscoelasticidad, se prepararon dispersiones de almidón al 10 % (p/v) en base seca, empleando agua destilada. Sus propiedades viscoelásticas se midieron realizando pruebas oscilatorias de baja amplitud en un reómetro híbrido marca TA Instruments, modelo Discovery HR-2, empleando un sistema de cono placa, de 40 mm de diámetro con un espesor de muestra de 500 μm . Se realizaron los barridos de amplitud de deformación en un intervalo de 0.1 a 10 %, a una frecuencia constante de 1 Hz, y una velocidad de calentamiento-enfriamiento de 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un ciclo de calentamiento de 25 a 90 $^{\circ}\text{C}$ – cocimiento por 10 min a 90 $^{\circ}\text{C}$ (primera etapa de medición), - enfriamiento de 90 $^{\circ}\text{C}$ a 25 $^{\circ}\text{C}$ (segunda etapa de medición), para determinar la región viscoelástica lineal (RVL). Los barridos de frecuencia se realizaron en un intervalo de 0.1 a 10 Hz, con una amplitud de la deformación constante del 5 %, en ambas etapas previamente descritas

8 Resultados y discusión

8.1 Análisis químico proximal de los almidones nativos

Los resultados de composición química de los almidones nativos de las cinco fuentes botánicas de almidón estudiadas en la presente investigación se presentan a continuación en la **Tabla 2**, es decir, los porcentajes de humedad, lípidos, proteína y cenizas fueron determinados.

Tabla 2 Composición química de las diferentes fuentes botánicas de almidón nativos.

Almidón	% humedad	% lípidos	% proteínas	% cenizas
Maíz	9.29	0.18	1.47	0.10
Malanga	6.56	0.32	4.54	0.37
Plátano macho	3.83	0.36	2.94	2.17
Yuca	9.56	0.13	1.25	0.49
Mango	9.39	0.35	0.65	0.04

De acuerdo con lo reportado en la literatura, los valores obtenidos en la **Tabla 2** se encuentran dentro de los rangos descritos (Louis 2009) (Abiose Sumbo 2014). El almidón con un menor porcentaje de humedad es el de plátano macho; esto es debido a su alto contenido de minerales que se refleja en su contenido de cenizas (alto). Esto indica que esta fuente de almidón tiene mayor contenido de cationes que impiden la formación de puentes de hidrógeno o interacciones con las moléculas de agua dentro del gránulo de almidón. Este mismo fenómeno se compara con los almidones de yuca y mango los cuales tienen porcentajes bajos de cenizas (0.49 y 0.047, respectivamente) y son los mayores con porcentajes de humedad (9.56 y 9.39, respectivamente).

Los valores de los porcentajes de proteínas obtenidos son similares a los obtenidos por (Millan C. 2004). Estos valores son de gran importancia, ya que están directamente relacionados con la funcionalidad del almidón, uno de los motivos principales es que las proteínas son afines a formar puentes de hidrógeno y estos a su vez afectan, la formación de aglomerados de almidón. Por otra parte, el almidón de plátano macho contiene mayor contenido de lípidos con 0.36% y el almidón de yuca el menor contenido de estos, la cantidad de lípidos puede afectar a su estabilidad térmica en la gelatinización, esto es debido al complejo amilosa-almidón (Alejandro Aparicio 2014).

8.1.1 Análisis químico proximal de almidones modificados

Los almidones nativos fueron sometidos a las tres temperaturas definidas en la metodología; al finalizar se cuantificaron los porcentajes de humedad, lípidos, proteínas y cenizas, los resultados se muestran en la **Tabla 3**.

En la **Tabla 3** se puede observar la disminución de los componentes al aumentar la temperatura a la que fueron sometidos los almidones, esto es una buena señal debido a que el gránulo de almidón es rodeado por estos compuestos como proteínas, lípidos y minerales y al disminuir su porcentaje confieren ventajas para su uso en reacciones, degradaciones y sus propiedades fisicoquímicas como los puntos de gelatinización y retrogradación, por lo tanto, al disminuir estos componentes se puede mencionar que se tiene un almidón con mayor porcentaje de pureza y se esperaría que tuviera un mejor rendimiento al reaccionar con algún componente esto porque los componentes como proteínas y lípidos tienden a formar interacciones con la superficie del gránulo dificultando la interacción con otros compuestos de interés.

Tabla 3 Resultados de composición química (químico proximal) de las cinco fuentes de almidón sometidas a calor.

Almidón	% Humedad			% Lípidos			% Proteínas			% Cenizas		
	130°C	140°C	150°C	130°C	140°C	150°C	130°C	140°C	150°C	130°C	140°C	150°C
Maíz	5.1±0.16	3.9±1.8 ^A	0.376±0.	0.12±0.0	0.1±0.3 ^A	0.064±0.	1.21±0.1	0.87±0.2	0.304±1.	0.129±0.	0.216±0.	0.07±0.0
	^A		14 ^A	2 ^B		45 ^B	^A	^A	2 ^A	0295 ^B	16 ^A	3 ^A
Malanga	5.395±1.	4.031±0.	3.86±0.3	0.25±0.0	0.23±0.1	0.12±0.2	2.57±0.0	1.04±1.1	0.4±1.3 ^A	0.346±0.	0.347±0.	0.329±0.
	29 ^A	33 ^A	^A	1 ^A	^A	3 ^A	6 ^A	^A		0376 ^B	078 ^A	09 ^B
Plátano	4.39±1.3	4.13±0.1	0.303±0.	0.30±0.0	0.27±0.3	0.18±0.2	2.30±0.1	1.31±0.0	0.75±0.9	2.634±0.	2.570±0.	2.408±0.
	0 ^A	3 ^A	08 ^A	2 ^A	5 ^A	1 ^A	6 ^B	3 ^A	^B	0762 ^A	09 ^A	07 ^B
Yuca	4.39±1.1	4.845±1.	0.231±0.	0.11±0.0	0.11±0.0	0.09±0.0	0.73±0.0	0.6±0.7 ^A	0.04±0.8	0.193±0.	0.149±0.	0.149±0.
	4 ^A	18 ^A	31 ^A	3 ^B	6 ^B	8 ^B	4 ^B		7 ^A	0112 ^B	05 ^A	03 ^B
Mango	4.85±0.5	4.85±0.5	0.45±0.2	0.32±0.0	0.27±0.0	0.15±0.1	0.5±0.02	0.19±0.9	0.02±1.2	0.256±0.	0.08±0.0	0.069±0.
	9 ^A	9 ^A	3 ^A	3 ^A	2 ^B	4 ^A	^B	^A	^A	375 ^B	5 ^A	1 ^A

Valores promedio de tres repeticiones ± desviación estándar.

Los valores con la misma letra dentro de la misma columna no son significativamente diferentes en $p < 0,05$.

8.2 Contenido amilosa-amilopectina

A continuación, en la **Tabla 4** se muestran los valores de los porcentajes de amilosa y amilopectina obtenidos de las cinco diferentes fuentes botánicas de almidón nativo.

Tabla 4 Contenido de amilosa de cinco fuentes botánicas de almidones nativos.

Almidón	Amilosa (%)	Amilopectina (%)
Plátano macho	29.57	71.43
Yuca	22.72	77.28
Maíz	17.45	82.55
Mango	14.89	85.11
Malanga	9.41	90.59

De las cinco fuentes de almidón, el que contiene menor porcentaje de amilosa es el de malanga, el cual se ha reportado con estos valores no tan usuales por otros autores (Windra 2022). Es importante mencionar que se han reportado valores bajos en contenido de amilosa para la malanga dentro de la región del Papaloapan, de donde se obtuvo la presente muestra para este estudio (Karina Ríos 2016). Mientras tanto, los demás almidones de la **Tabla 4** se encuentran dentro del rango de amilosa reportado en la literatura, por lo tanto, se puede decir, que sus valores son normales. La cantidad de amilosa-amilopectina es de gran importancia debido a que son dos homopolímeros que brindan características diferentes a cada almidón. Por ejemplo, podría verse afectada la formación de geles debido a que un contenido mayor de amilosa tiende a producir geles más firmes y elásticos, mientras que un contenido alto en amilopectina tiende a formar geles más suaves y pegajosos. Además, un mayor contenido de amilosa facilita la modificación física y química de la fuente de almidón de estudio, debido a su mayor concentración de grupos hidroxilos libres.

8.3 Espectroscopía de infrarrojo

El análisis por espectroscopia de infrarrojo de las muestras de almidón fue llevado a cabo, en la **Figura 7** se presenta el espectro de FTIR de las cinco fuentes de almidón. En estos se observan las vibraciones características de los almidones nativos, las cuales concuerdan con lo reportado por (Warren 2016). Una de las señales más característica del almidón es la de alargamiento de los grupos hidroxilos (OH) del almidón, la cual aparece en el intervalo de 3159cm^{-1} a 3220cm^{-1} . La segunda señal más prominente es aquella que corresponde a los enlaces C-O-C la cual aparece en un rango de 863cm^{-1} a 997cm^{-1} , la señal a 1640cm^{-1} es atribuida a la molécula de agua, lo cual concuerda con la literatura (Pozo Rodríguez 2018). La señal de 1330cm^{-1} se les atribuye a las especies como proteínas y lípidos que existen en la muestra de almidón. Por otra parte, se obtuvieron las áreas de las señales de vibración de los grupos hidroxilos, agua, CO y metilenos para encontrar alguna tendencia en las fuentes de almidón estudiadas y comparar el resultado con el análisis químico proximal, en la **Tabla 5** se presentan estos valores.

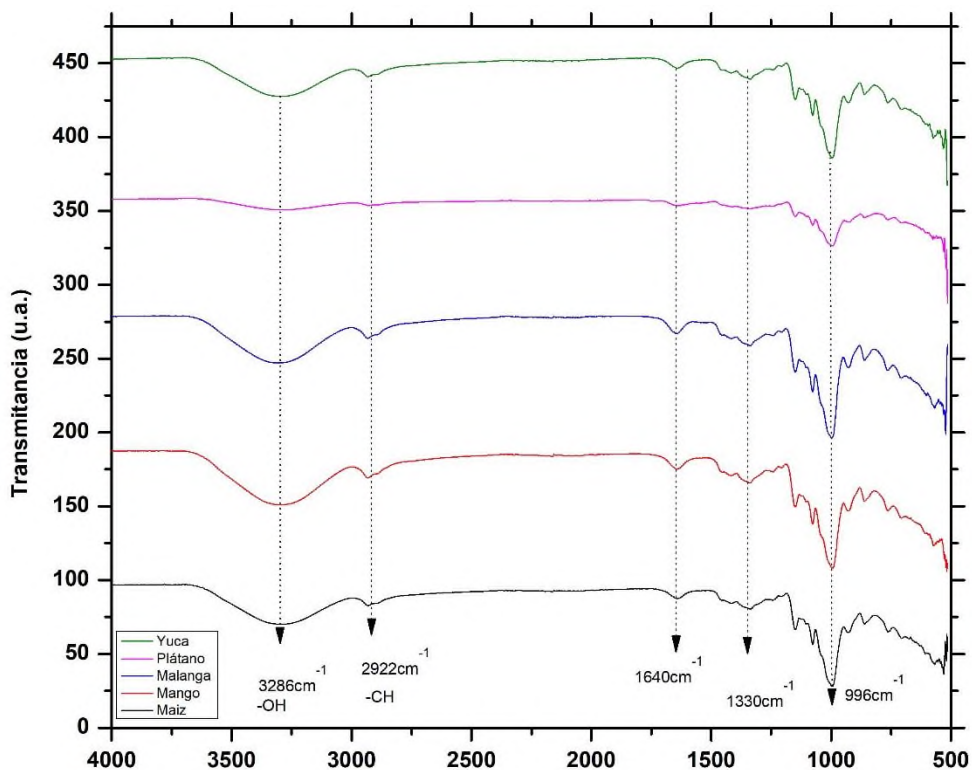


Figura 8 Espectro de FTIR de cinco fuentes de almidón nativas.

Tabla 5 Valores de las áreas de las señales obtenidas del espectro FTIR de las cinco fuentes de almidón.

Muestra	Señal de vibración				
	OH (3286cm ⁻¹) (u ²)	CH ₂ (2922cm ⁻¹) (u ²)	H ₂ O (1640cm ⁻¹) (u ²)	P y L (1330cm ⁻¹) (u ²)	C-O-C (996cm ⁻¹) (u ²)
Maíz	7822	467	386	1879	4201 4422
Malanga	9857	675.6	540	2219	4479 5194
Plátano macho	2069	120	309	826	2110
Yuca	7776	438	377	1840	4549
Mango	11020	672	538	2258	4981

Los valores de las áreas para un mismo espectro fueron relacionados usando la ecuación 6. Cabe mencionar que no es posible hacer una comparación directa de dos espectros sin tomar en cuenta las condiciones de operación para obtener el espectro, como son la fuerza aplicada en el tornillo, la temperatura, humedad y área de contacto con el cristal de ZnSe del equipo de FTIR. Sin embargo, las señales de un mismo espectro son las mismas independientemente de los factores mencionados. Por lo tanto, se determinó la relación de áreas de un mismo espectro y se llevó a cabo una comparación entre espectros usando estas relaciones de áreas.

$$KF = \frac{\text{Área de OH}}{\text{Área de H}_2\text{O}} \quad \text{ec. 6}$$

En la **Tabla 5** se muestran los valores obtenidos de KF, el valor numérico de KF está directamente relacionado con el contenido de humedad del almidón.

La comparación de estos valores de KF representa el aumento o la disminución de humedad del almidón. Se observa que, para tres fuentes de almidón, el valor es similar o muy aproximado, por lo cual, esta similitud indica que estos almidones (maíz, yuca y mango) contienen un porcentaje de humedad similar. Este resultado concuerda con los resultados del análisis químico proximal presentado en la **Tabla 2**. Además, estas comparaciones de áreas

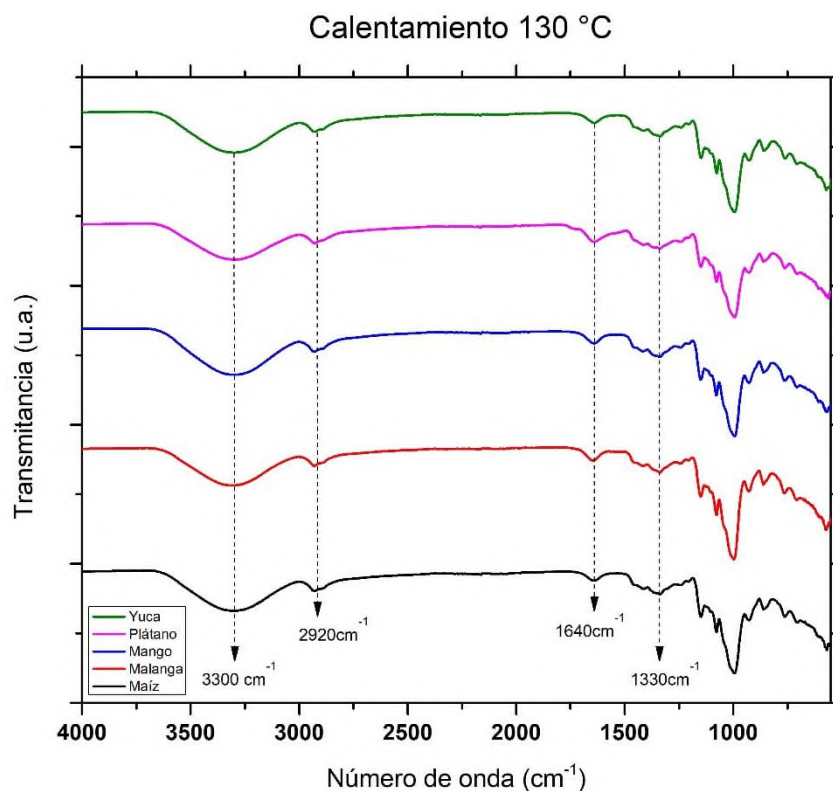
indican que el almidón de plátano presenta el menor contenido de humedad seguido de la malanga, tal como se encontró en su análisis químico.

Tabla 6 Valores de la constante KF de las cinco fuentes de almidones.

Almidón	Valor del cociente -OH/H ₂ O (KF)
Maíz	20.26
Malanga	18.25
Plátano macho	6.70
Yuca	20.66
Mango	20.48

8.3.1 Muestras de almidón con calentamiento isotérmico

A continuación, se observa en la **Figura 9** la comparación de las cinco fuentes de almidón a las diferentes temperaturas a las cuales fueron sometidas (130, 140 y 150 °C). El tiempo de calentamiento se mantuvo constante a 24 h.



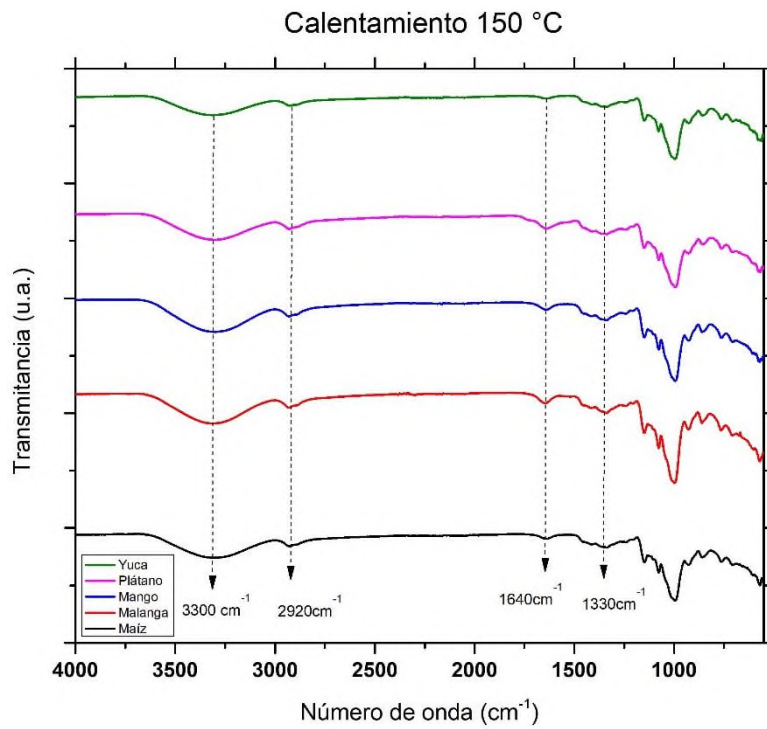
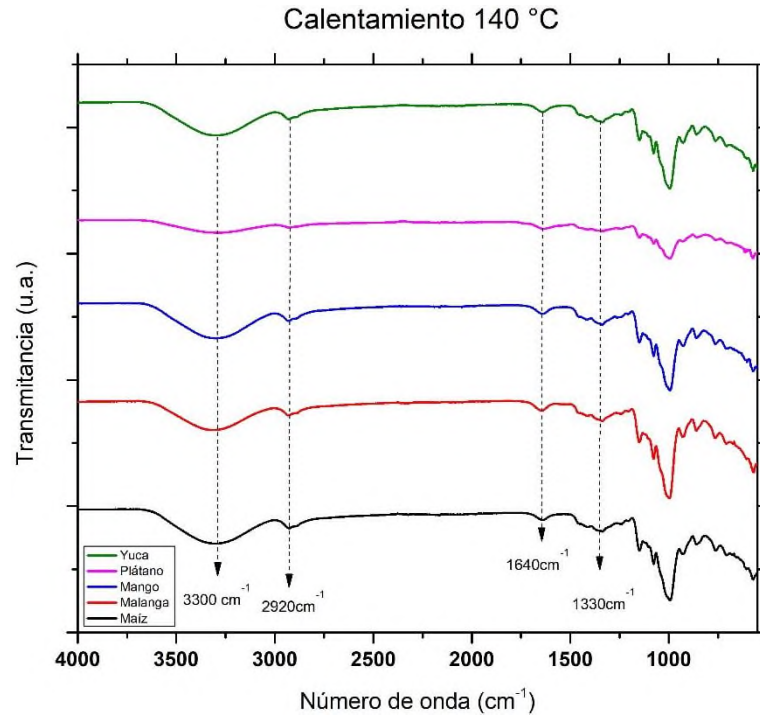


Figura 9 Espectro de FTIR de cinco fuentes de almidón llevadas a calentamiento isotérmico durante 24 h.

Se logra observar una disminución en la intensidad de las señales de los grupos hidroxilo (OH) alrededor de 3300 cm^{-1} al incrementar la temperatura a la cual fue sometida la muestra, esto está directamente relacionado con la señal de H_2O que se encuentra en una longitud de 1640 cm^{-1} con la que podemos observar una disminución al aumentar la temperatura, en la **Tabla 7** se muestran las áreas de las señales antes mencionadas en las que se puede observar de manera cuantitativa, la disminución de estas señales, por consiguiente, las muestras al aumentar la temperatura perdieron porcentaje de humedad el cual se puede comprobar en la **Tabla 7** y esto a su vez favorece la disminución de aglomeramiento a nivel macroscópico de los almidones, lo cual puede impactar directamente con una mejor dispersión al momento de reaccionar en base seca con algún otro componente cuando la agitación y el mezclado de los dos componentes se llevará de manera eficiente.

Tabla 7 Áreas de las señales características de la molécula de agua en FTIR de las muestras de almidón modificado.

Almidón	Señal OH (3300 cm^{-1}) (u^2)			Señal H_2O (1640 cm^{-1}) (u^2)		
	130°C	140°C	150°C	130°C	140°C	150°C
Maíz	8762	7986	6465	417	350	247
Malanga	8103	6758	7926	502	431	503
Plátano M.	7680	2821	6599	559	518	480
Yuca	8983	7867	4983	429	422	121
Mango	10180	8395	8405	506	430	353

Se observa una tendencia en los cinco almidones de disminución en las áreas de las señales al aumentar la temperatura de calentamiento. Esto comprueba la pérdida de humedad de las muestras, de lo que se observa una mayor pérdida a la temperatura a 150°C para ambas señales y las cinco fuentes. Al igual las demás señales características de las muestras de almidón se observan reducidas, por ejemplo, las señales de lípidos y proteínas a una longitud de 1330 cm^{-1} . Una vez obtenidas las áreas, se obtuvo la constante KF y los resultados se muestran en la **Tabla 8**.

No se logra observar una tendencia clara como en el caso de los almidones nativos, esto debido a que las señales cambiaron mucho y a cada repetición la variación aumentó y las dos señales se vieron disminuidas y no de manera proporcional, por tanto, una tendencia igual a la descrita previamente no es observada. Sin embargo, los valores más altos del cociente son a 150 °C, lo que podría brindar información de que a esta temperatura el cambio interno de los porcentajes de humedad en el gránulo de almidón es afectados disminuyendo su contenido. De manera cualitativa, la señal del agua en el espectro FTIR es menor en las tres temperaturas.

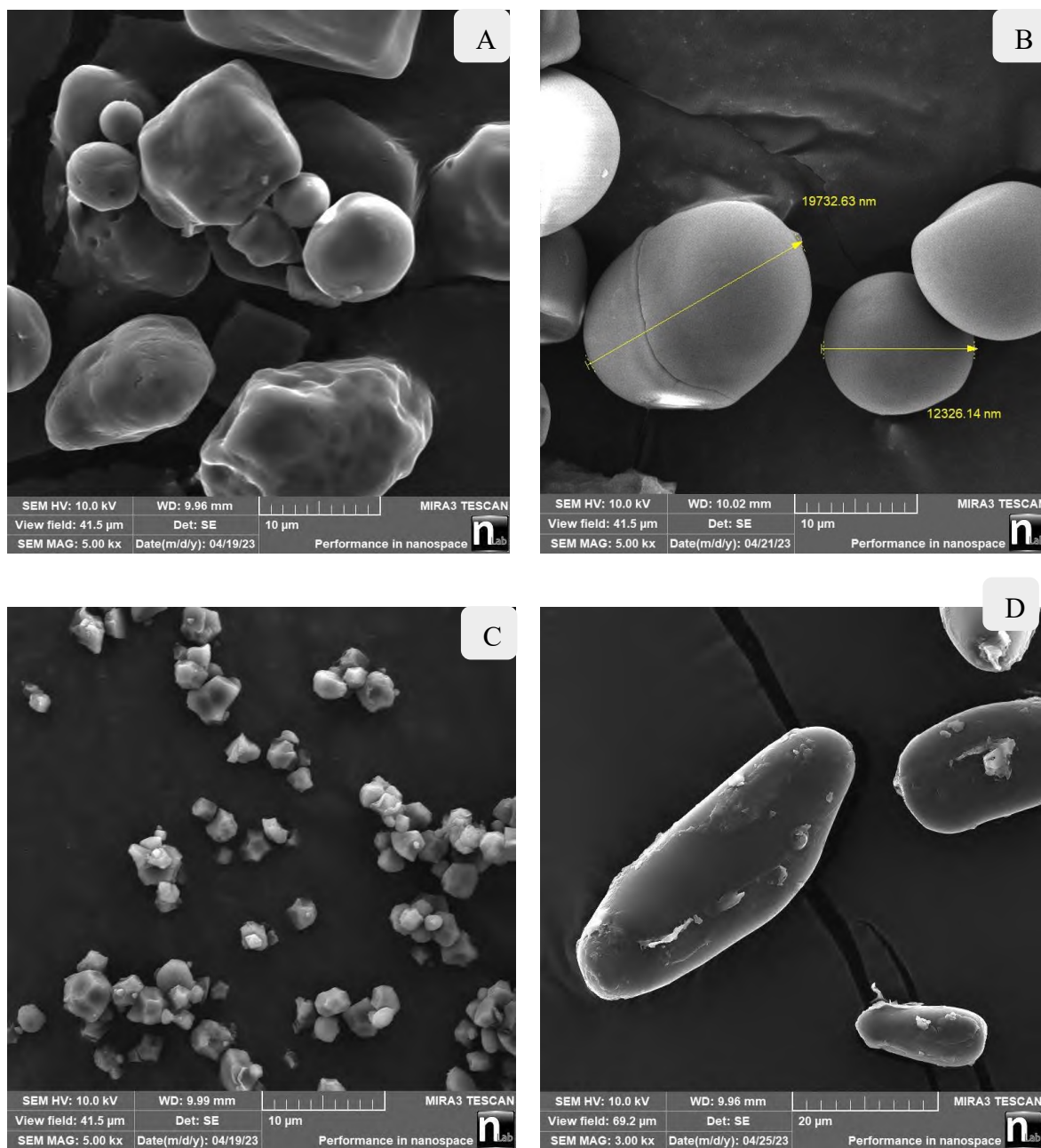
Tabla 8 Valores de la constante KF obtenidos del cociente de las áreas.

Almidón	Cociente de los valores OH/H ₂ O (KF)		
	130°C	140°C	150°C
Maíz	21.01	22.78	26.11
Malanga	16.15	15.69	15.76
Plátano M.	13.75	5.45	13.75
Yuca	20.96	18.66	41.32
Mango	20.11	19.53	23.82

Los valores de la constante KF en los almidones de malanga y de plátano tienen una tendencia en las tres temperaturas, son los valores más bajos y comparando con los valores de humedad, el almidón de plátano es quien sí tiene los valores más bajos de humedad a 150 °C y a 130 °C mientras que el almidón de malanga tiene los valores más altos en las temperaturas ya mencionadas, por tanto, no se observa una clara tendencia que relacione la constante KF con los porcentajes de humedad.

8.4 Microscopía electrónica de barrido

A continuación, en las **Figura 8** se muestran las micrografías resultantes de las cinco fuentes de almidones nativos.



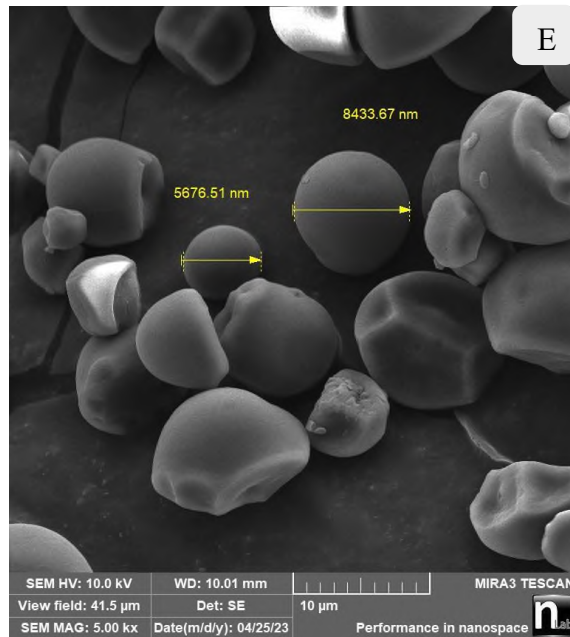
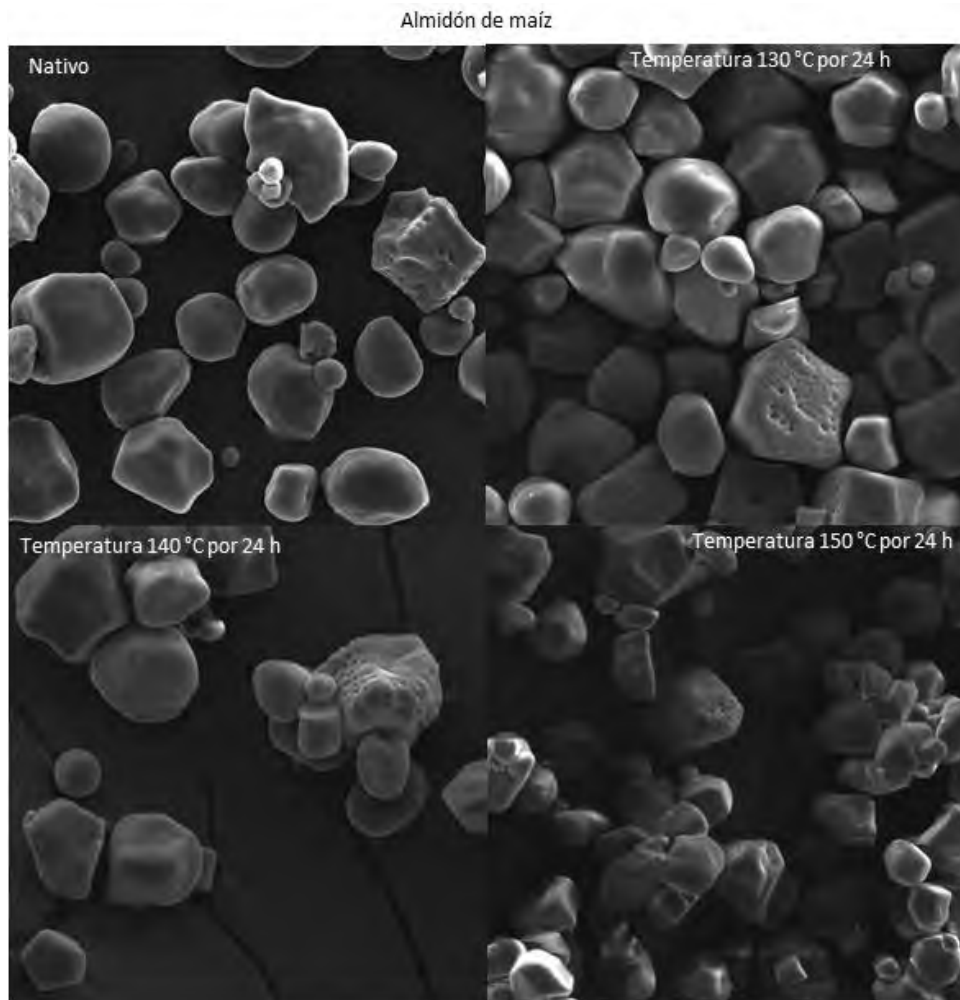


Figura 11 Micrografías de almidones nativos, A) Maíz B) Mango C) Malanga D) Plátano macho E) Yuca.

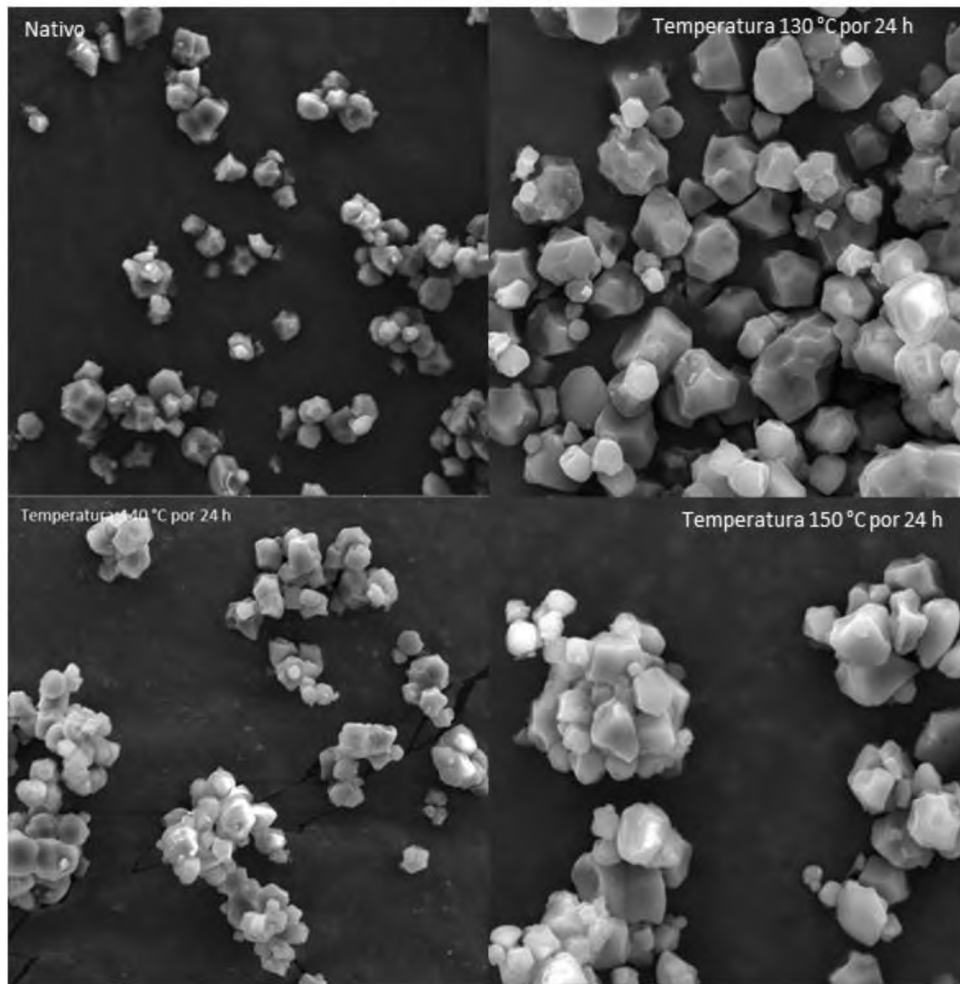
En las micrografías se observa una morfología diferente para cada una de las cinco fuentes de almidón. En el almidón de maíz (Figura 8A) se observan al menos dos morfologías diferentes, una circular y la segunda poligonal, las dos formas concuerdan con las observadas por (Rincón Lodoño 2016), al igual se observan gránulos con algunas deformaciones que otros. En los gránulos de mango (Figura 8B) se observan formas esféricas definidas con muy pocas deformaciones y tamaños de entre 12-19 micras, lo cual concuerda con lo reportado por (Guo K. 2018). En los gránulos de malanga (Figura 8C) se observan formas poligonales definidas de un tamaño aproximado de 2-6 micras, tal como lo menciona (Nwokocha L. 2009). En los gránulos de plátano macho (Figura 8D) se observan gránulos grandes (20 - 40 micras) y de formas elipsoidales con ciertos defectos formados en la superficie, lo cual concuerda con lo reportado por la literatura (Vega Rojas 2021). Por otra parte, los gránulos de yuca (Figura 8E) son poligonales-esféricos, además se observan defectos en la mayoría de los gránulos, tal como menciona (Nwokocha, 2009).

8.4.1 Microscopia electrónica de barrido de las fuentes de almidón sometidas a calor

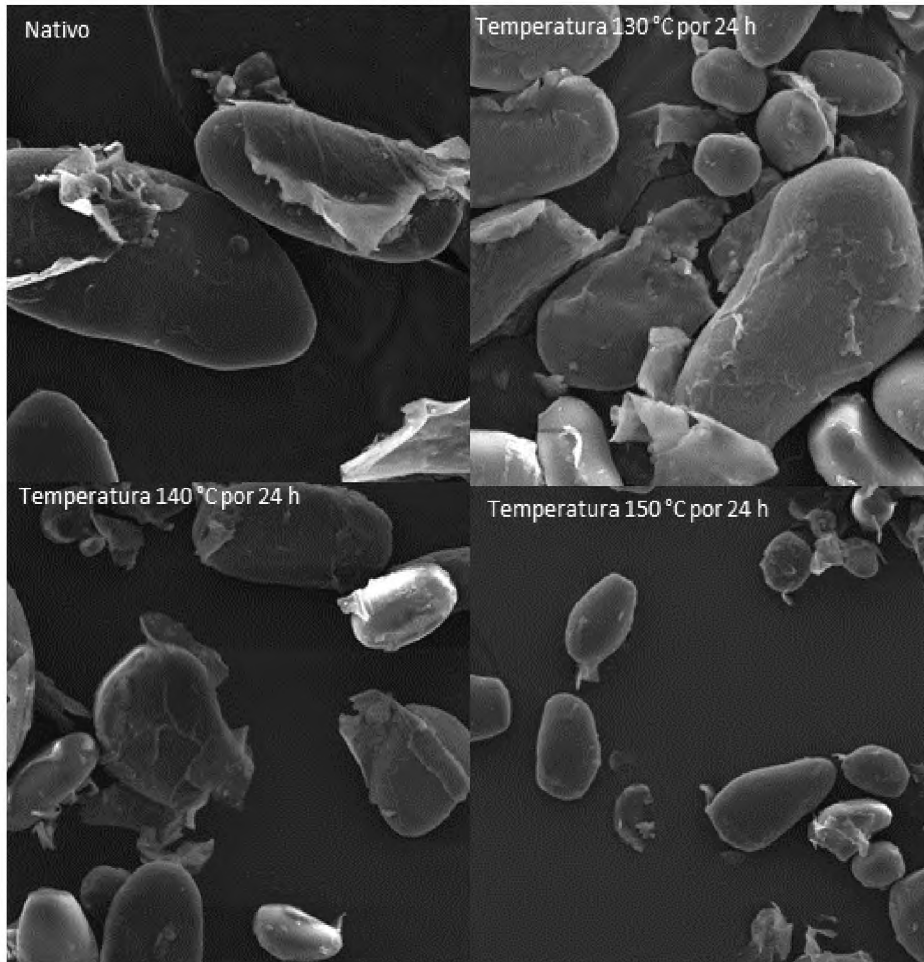
A continuación, se observan las imágenes comparativas de los almidones nativos con los almidones modificados térmicamente.



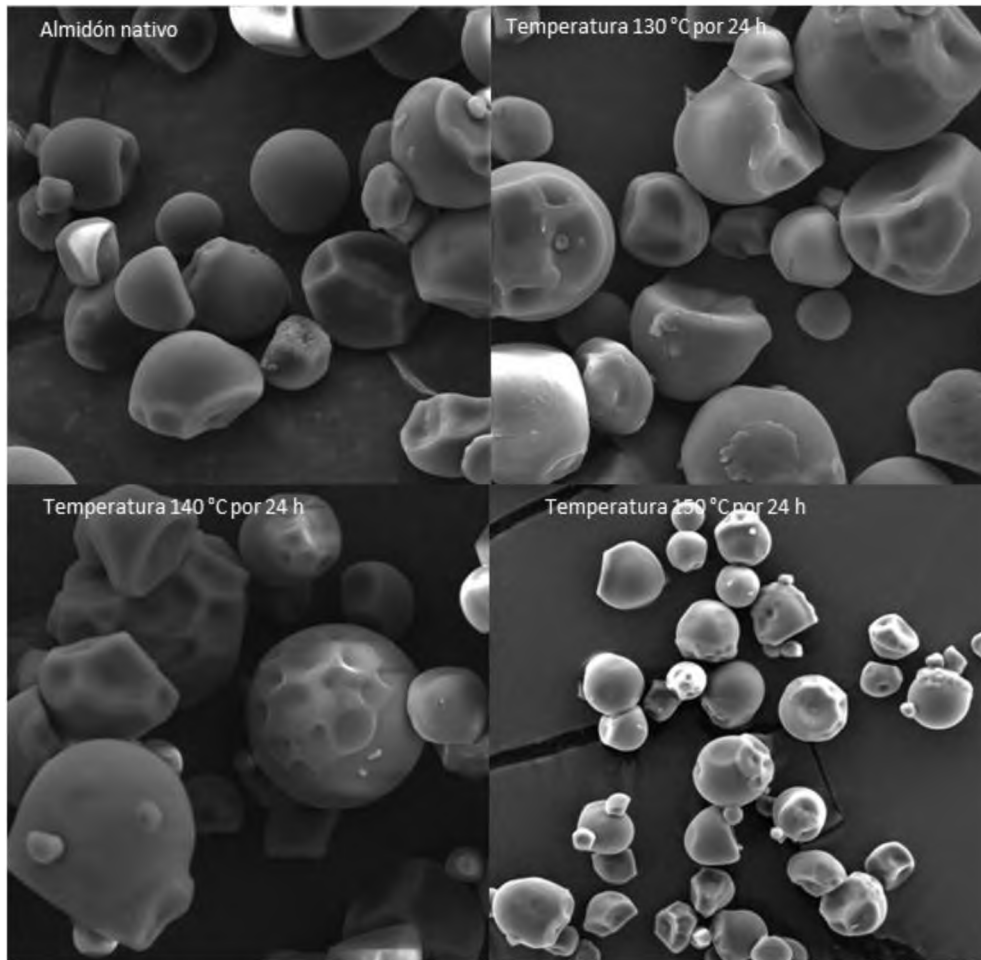
Almidón de malanga



Almidón de plátano macho



Almidón de yuca



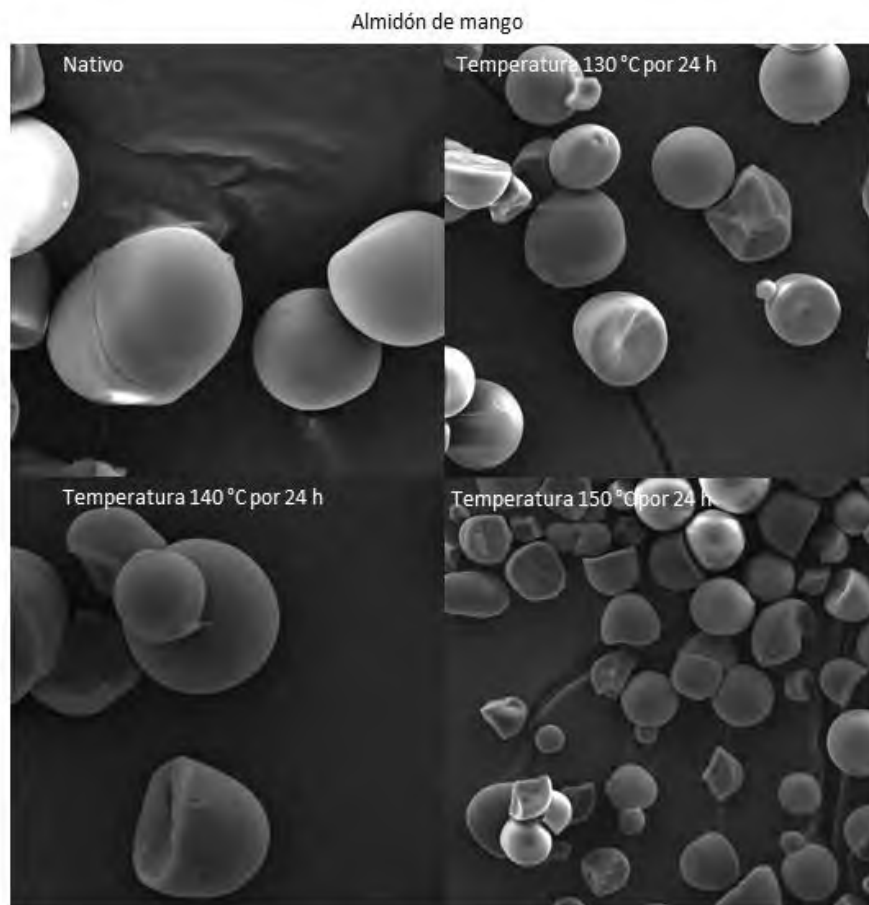


Figura 12 Microscopías comparativas de los almidones nativos con los almidones calentados.

En la **Figura 12** se muestran las comparaciones de tres temperaturas con respecto al almidón nativo en las que se logra observar que la superficie del gránulo comienza a mostrar deformaciones, como es el caso de los almidones de maíz y yuca. En estos dos tipos de almidón a las temperaturas de 140 y 150 °C se observan cavidades que se generan por el calentamiento, esto hace referencia a una degradación (Govindaraju L. 2021) En el caso de los almidones de malanga, plátano macho y mango no se observan este tipo de deformaciones, más, sin embargo, si existen cambios como el aglomeramiento en el caso específico del almidón de malanga o la disminución de cenizas sobre el gránulo de almidón de plátano, lo cual es una buena señal para proceder a una modificación.

En las cinco fuentes se logra observar algunos gránulos de almidón que aún mantienen la forma nativa. Por lo tanto, se concluye que estas temperaturas no logran impactar de manera

significativa la morfología del gránulo de almidón, no se puede afirmar que porcentaje de la muestra es afectada por los calentamientos a la temperatura de síntesis. Además, al observar morfologías con una buena calidad se puede llegar a concluir que los rendimientos a estas temperaturas no se verán comprometidos por la morfología.

8.5 Difracción de rayos x

El difractograma de la **Figura 13** muestra las señales características de las cinco fuentes nativas de almidón.

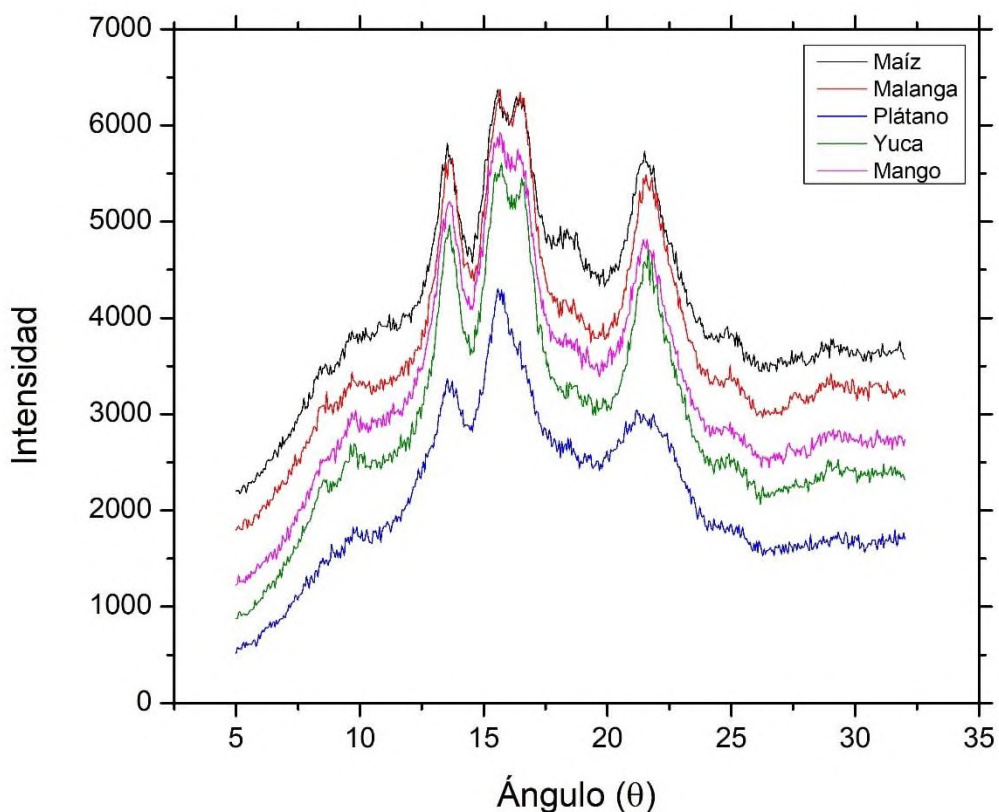


Figura 13 Difractograma de cinco diferentes fuentes botánicas de almidón nativo.

En los siguientes difractogramas se aprecian los picos característicos del almidón, los cuales están relacionados con su cristalinidad. De las cinco fuentes se logra observar el carácter cristalino del gránulo de almidón que es brindado por las cadenas de amilopectina, de las cinco fuentes se logran diferenciar dos patrones, el almidón de malanga, yuca, maíz y mango tienen un patrón del tipo A (Edith Agama 2011) mientras que el almidón de plátano una estructura de tipo C (Ramírez Centeno 2021). Las estructuras de tipo-A son ortorrómbicas (Shahrim N. 2019) mientras que las de tipo-B son hexagonales. Las señales con un patrón de tipo-C tienen una combinación de ambos patrones (tipo A y B) (Guo K 2020). Las estructuras de tipo A tienen un ordenamiento ortorrómbico que afecta el ordenamiento de las

ramificaciones siendo estas más cortas, a lo que se esperaría un mayor número de cadenas por clúster (amilopectina), mientras que las estructuras de tipo B tienen un ordenamiento de cristal de tipo hexagonal haciendo que tengan cadenas más largas. El efecto de estas diferencias se esperaría observarlo en la temperatura de degradación, debido a que entre más compacta la estructura cristalina y mayor su cristalinidad, es mayor la temperatura que se necesita para su degradación. Por lo tanto, los almidones que presentaron una estructura de tipo-A tendrían una mayor temperatura de degradación. Los almidones de maíz, mango, malanga y yuca se espera su temperatura de degradación mayor que el almidón de plátano macho.

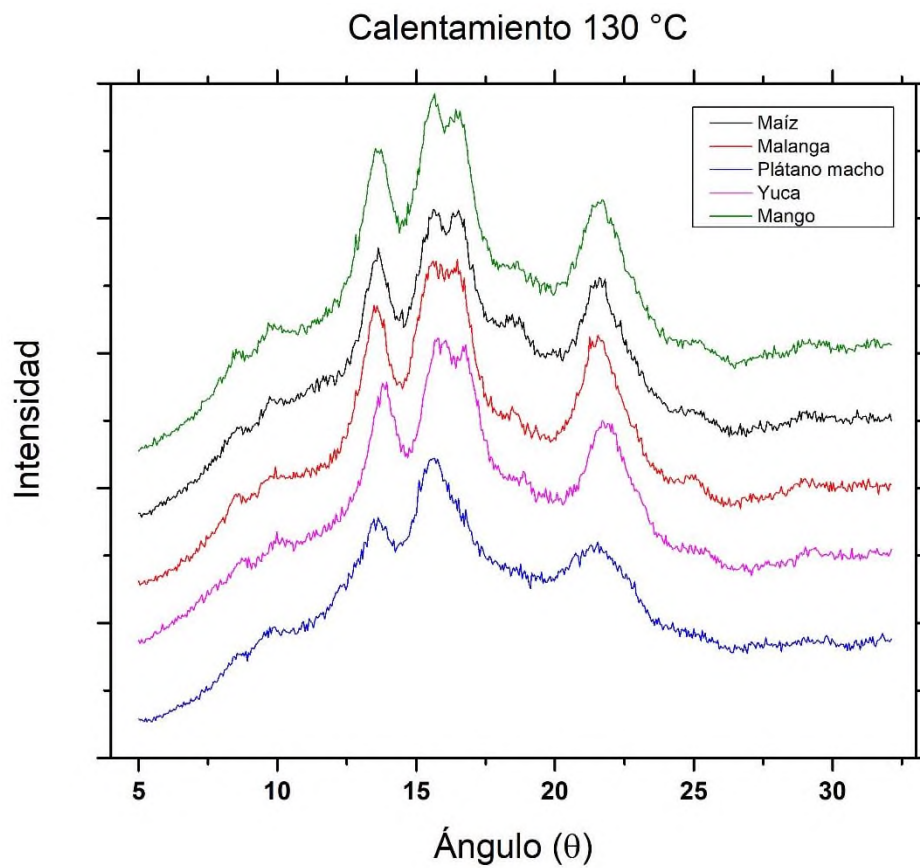
En la **Tabla 9** se muestran los valores de cristalinidad calculados mediante el área de las señales y aplicando la ecuación 5. Por lo tanto, estos porcentajes nos permiten tener una relación con las temperaturas de degradación (**Tabla 11**) en la que podemos observar que el almidón de mango que tiene un mayor porcentaje de cristalinidad (35%) también es aquel que tiene una mayor temperatura de degradación (317 °C) así sucesivamente mientras los porcentajes de cristalinidad disminuyen las temperaturas de degradación también, siendo el almidón de plátano el que presenta un menor porcentaje de cristalinidad y la menor temperatura de degradación de los cinco almidones (297 °C). Además, este resultado concuerda con su contenido de amilosa, el cual es más alto con respecto a las otras fuentes de almidón.

Tabla 9 Porcentaje de cristalinidad de cinco almidones nativos de diferentes fuentes botánicas.

Almidón	Cristalinidad (%)
Maíz	27
Malanga	29
Plátano macho	26
Yuca	30
Mango	35

8.5.1 Difracción de rayos x en muestras de almidón con calentamiento isotérmico

A continuación, en la **Figura 13** se muestran los difractogramas resultantes de las muestras de almidón sometidas a un calentamiento isotérmico durante 24 horas.



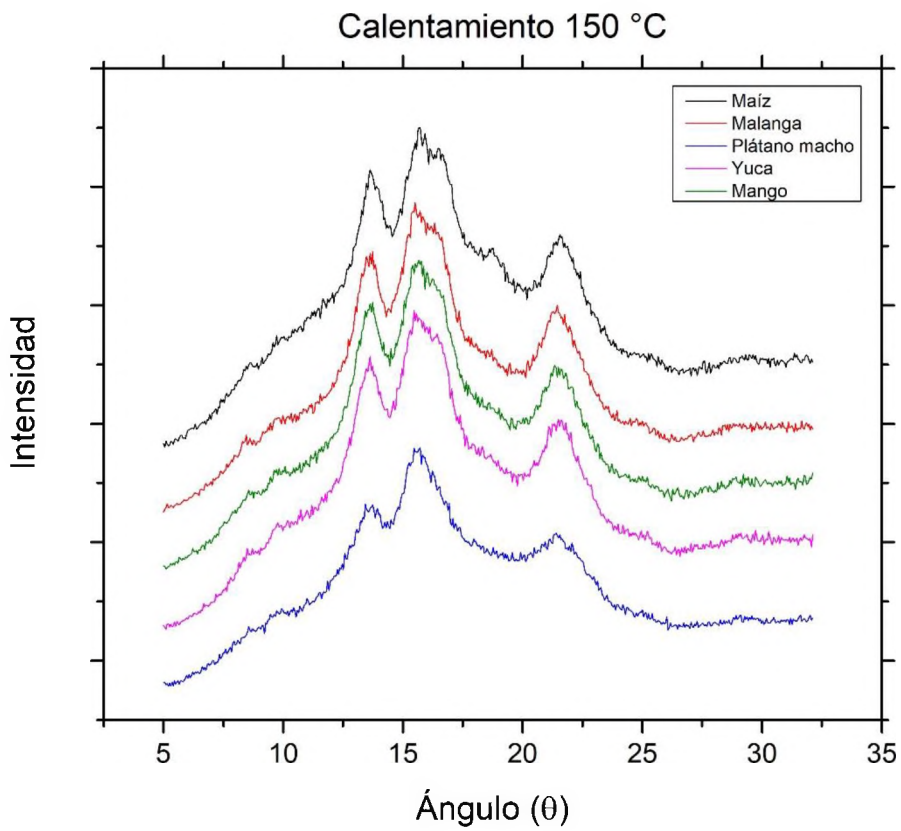
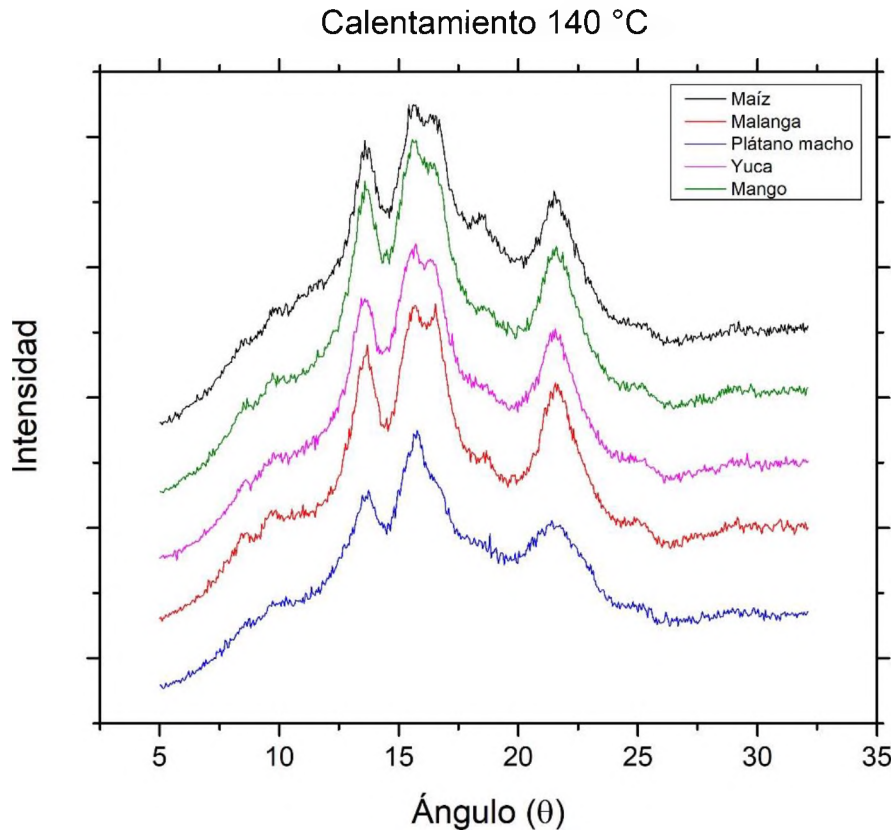


Figura 14 Difractogramas de las muestras de almidón modificadas térmicamente.

El comportamiento de los almidones ante las tres temperaturas de calentamiento resulta similar. A mayor temperatura se observa una mayor deformación del patrón característico de difracción de un almidón nativo. El almidón de mango en comparación de los demás almidones tiene una mayor disminución en la intensidad de la señal ubicada alrededor de 16°. Al observar el patrón de difracción hace referencia a las zonas cristalinas dentro de la estructura granular, por lo tanto, aún existe cierta cantidad de cadenas de amilopectina de manera organizada y estable dentro del gránulo, con esto podemos asegurar que, a temperaturas de 130, 140 y 150 °C presentaron un efecto significativo al ser sometidas por calentamiento, para comprobar lo mencionado se obtuvieron los porcentajes de cristalinidad descritos en la **Tabla 10**.

Los valores del porcentaje de cristalinidad presentan una disminución conforme aumenta la temperatura de calentamiento en las cinco fuentes. En el caso particular del almidón de mango se tiene una disminución de 35% a un 20% lo cual es el 15% que disminuyó al ser sometido a calentamiento de 150 °C, por otra parte, el almidón de yuca fue el almidón que disminuyó en menor cantidad su porcentaje de cristalinidad con únicamente el 6%, incluso al ser sometido a 150 °C, es el almidón que en la prueba de TGA mantuvo una temperatura de degradación muy similar al nativo, por lo tanto, se podría decir que este almidón tiene una mayor resistencia a la degradación térmica que los otros cuatro almidones.

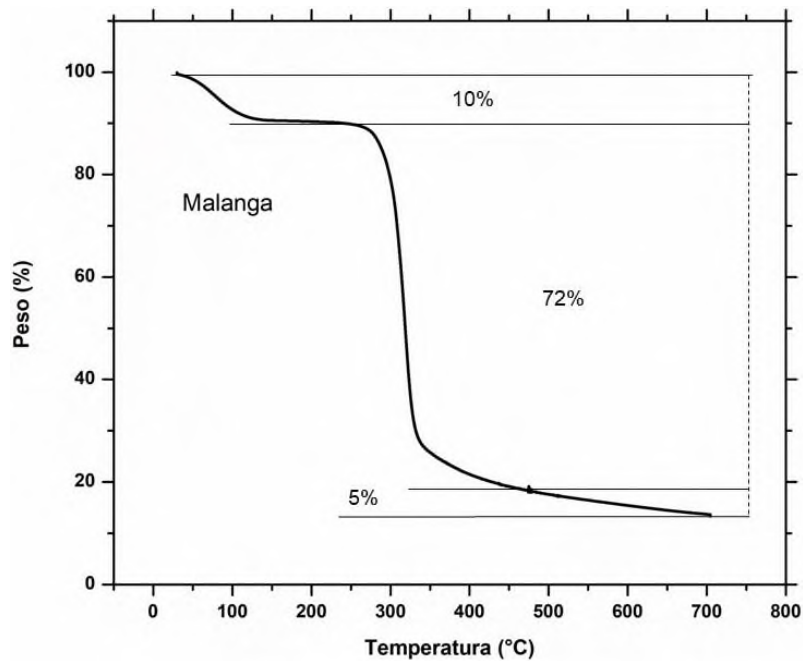
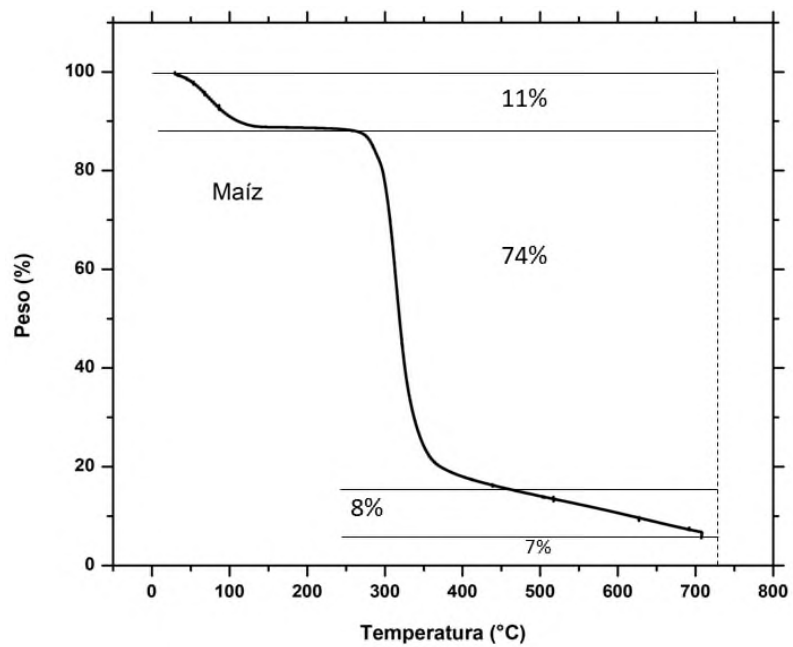
Tabla 10 Porcentaje de cristalinidad de cinco almidones modificados.

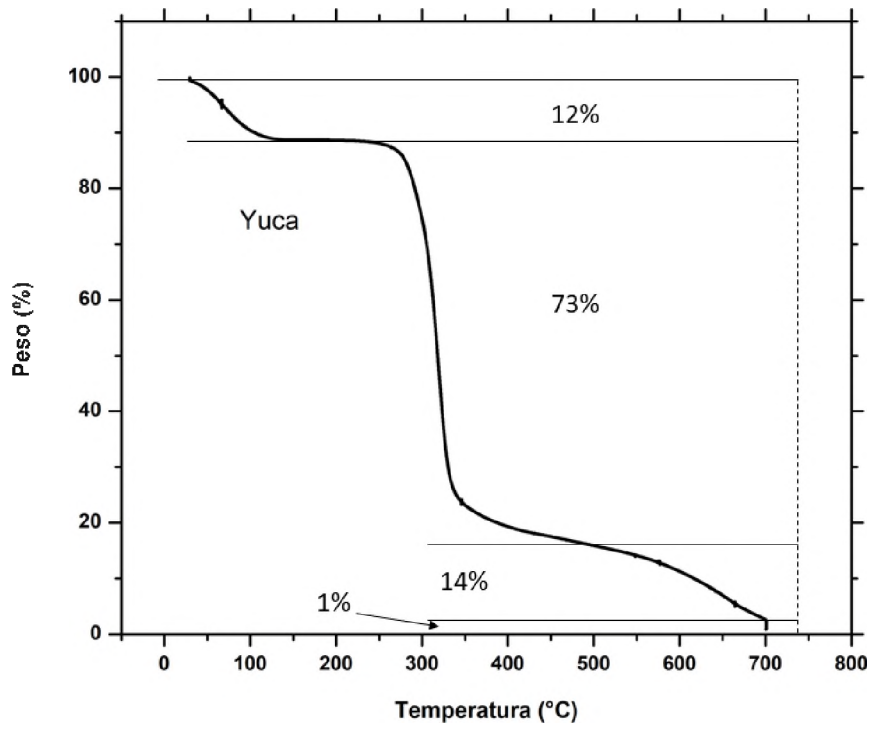
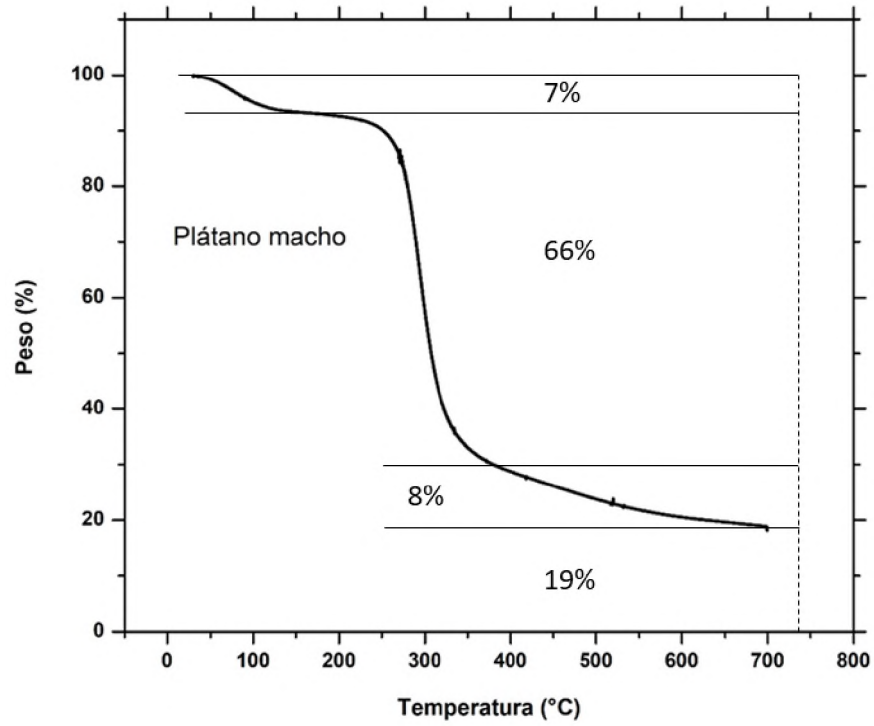
Almidón	Porcentaje de cristalinidad (%)			
	NA	A	B	C
Maíz	27	23	18	17
Malanga	29	30	26	21
Plátano M.	26	20	17	15
Yuca	30	32	21	24
Mango	35	29	22	20

NA= almidones nativos, A= temperatura de calentamiento a 130 °C, B= temperatura de calentamiento a 140 °C, C= temperatura de calentamiento a 150 °C

8.6 Análisis termogravimétrico

Los termogramas obtenidos mediante el análisis térmico de las cinco fuentes nativas de almidón se presentan en la **Figura 15**.





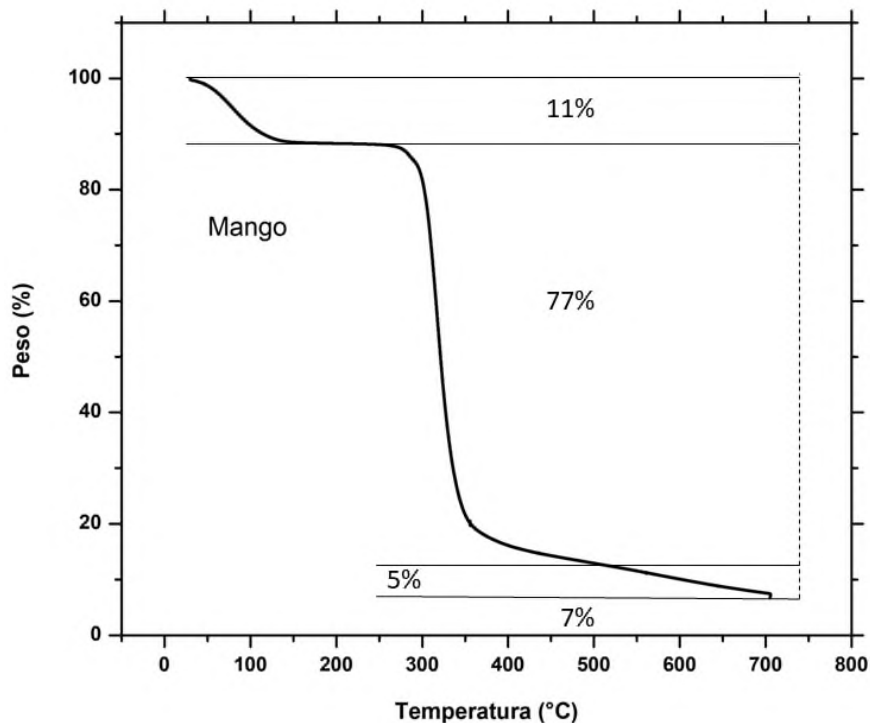


Figura 15 Termogramas de las cinco fuentes de almidón estudiadas, obtenidos a partir de 25 °C hasta 700 °C con una velocidad de calentamiento 10°C/min.

En los termogramas se logra observar una degradación térmica similar a las reportadas en la literatura para estos almidones (Liu X. 2012). En los termogramas se observan al menos tres pérdidas de masa, la primera pérdida empieza con una temperatura de 60 °C aproximadamente y culmina a 120 °C. En la literatura, esta pérdida de masa está asociada a la pérdida de humedad presente en los gránulos de almidón (X. W. Liu). La segunda pérdida es la correspondiente a la degradación de almidón (amilosa-amilopectina), la cual representa una pérdida de masa del 73 al 77%. La tercera pérdida de masa está descrita como la eliminación de compuestos volátiles de carbono y oxígeno (Mrithula Shanmathy 2021).

En la **Tabla 11** se presentan los valores de las temperaturas de degradación de los almidones obtenidos a partir de la primera derivada de cada uno de los termogramas.

Tabla 11 Temperaturas de degradación de las cinco fuentes de almidones nativos.

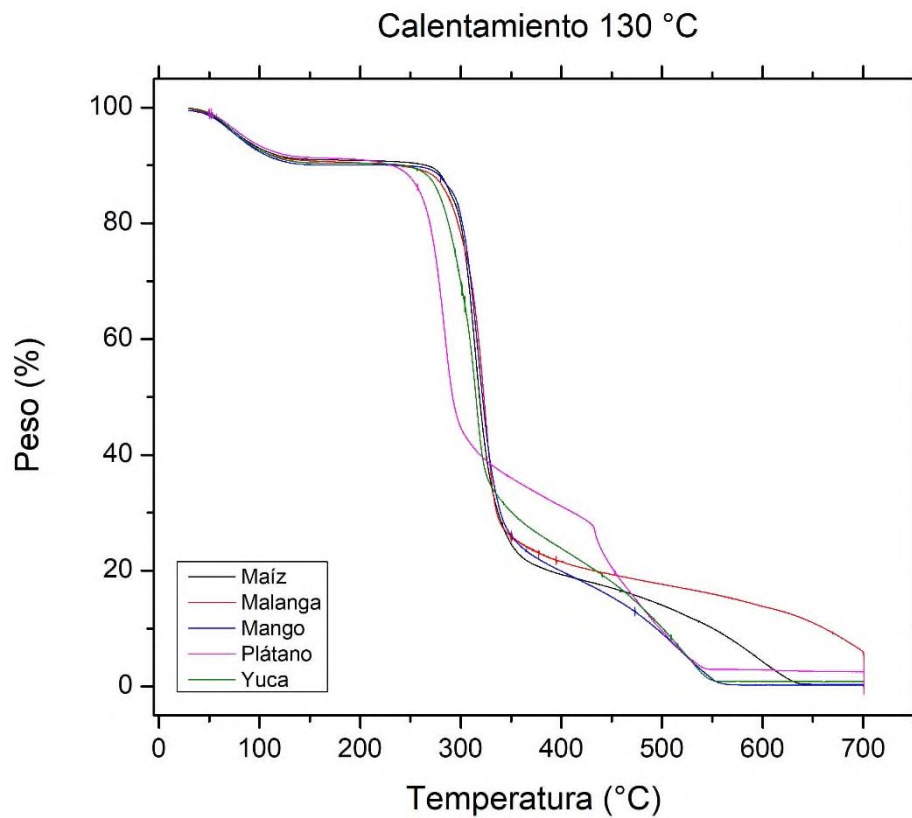
Almidón	Temperatura de degradación (°C)
Maíz	310.7
Malanga	312.5
Plátano macho	297.
Yuca	316.8
Mango	317.5

El almidón con menor valor de la temperatura de degradación fue el almidón de plátano macho mientras que el almidón de mango fue el cual tuvo un mayor valor de temperatura. Estas diferencias se deben principalmente al tamaño de gránulo y al contenido de minerales, proteínas y lípidos que contiene cada una de fuentes de almidón, entre mayor su contenido, mayor su temperatura de degradación. Además, estas diferencias están relacionadas con el grado de cristalinidad presente en la fuente, tal como se observó en el análisis de difracción de rayos X. Este resultado concuerda con lo concluido en el análisis químico proximal.

Los cinco almidones presentaron una masa residual, por ejemplo, el plátano macho tiene una masa residual de aproximadamente el 17%. Este resultado está relacionado con el contenido de minerales presentes en esta muestra, lo cual concuerda con los resultados de análisis químico proximal de los almidones nativos. Por otra parte, el almidón de yuca fue la segunda fuente de almidón con menor porcentaje de proteínas, lípidos y cenizas, por lo tanto, el resultado obtenido por gravimetría térmica fue el esperado (1% de masa residual).

8.6.1 Análisis termogravimétrico en fuentes de almidón sometidas a calor

En la **Figura 16** se muestran los termogramas resultantes de las variedades de almidón al ser modificados por calentamiento, se agruparon por temperaturas a las que fueron modificados para comparar el efecto que tuvo este calentamiento en cada fuente.



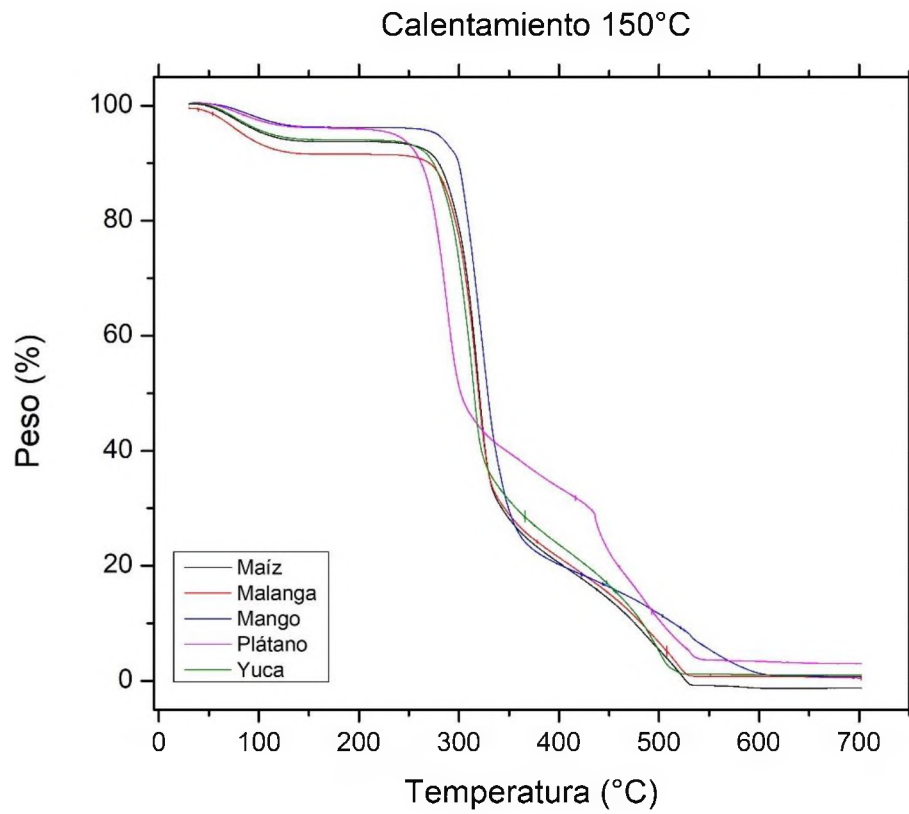
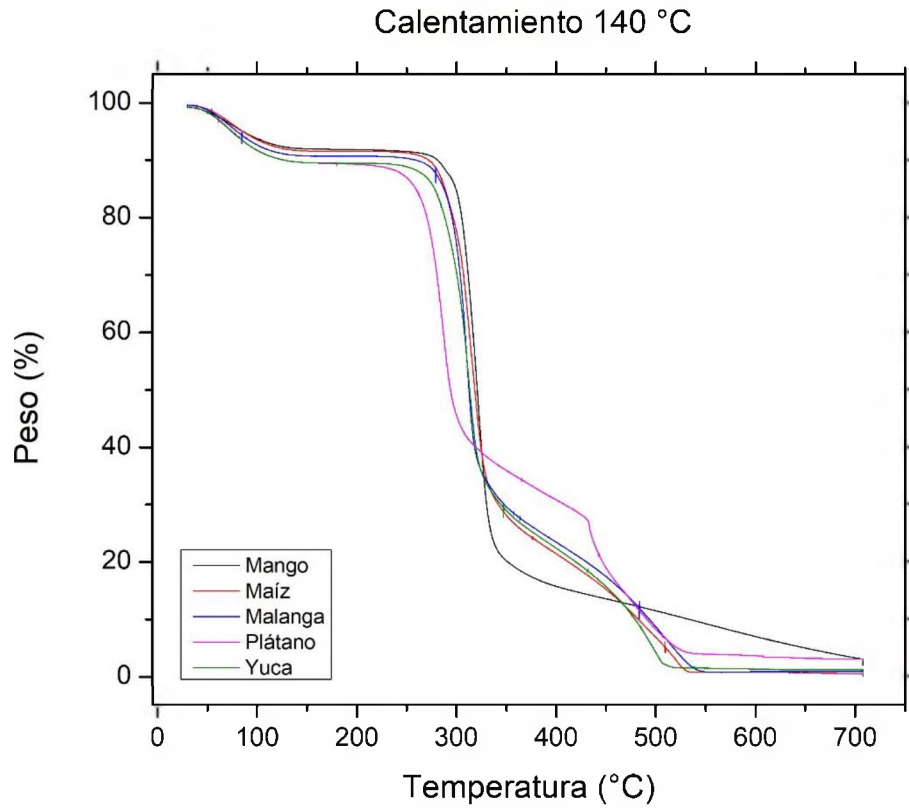


Figura 16 Termogramas de almidones modificados a las diferentes temperaturas.

En la **Figura 16** se aprecia poca diferencia en los termogramas de los almidones sometidos a calentamiento a diferentes temperaturas. Sin embargo, a partir de su análisis se concluye que existen diferencias entre ellos.

En la **Tabla 12** se presentan las temperaturas de degradación de los almidones nativos y después de su calentamiento, en el caso del almidón nativo de maíz presenta una temperatura de degradación de 310 °C y cuando es sometido a calentamiento por 24 h a 130 °C, su temperatura de degradación no experimenta algún efecto. Sin embargo, a las temperaturas de calentamiento de 140 °C y 150 °C, aumenta a 315.4 °C y 317.9 °C, respectivamente. Esto probablemente se debió a que los gránulos de almidón superficiales se degradaron primero cuando se incrementó la temperatura de calentamiento y sirvieron de protección a los que se encontraban en el interior. Para el almidón de malanga, sus gránulos de almidón se degradaron prácticamente a la misma temperatura (312 °C, a 130 °C y 140 °C) y aumento dos grados para le temperatura de calentamiento de 150 °C. Un comportamiento similar lo presentaron la fuente de almidón de mango.

Tabla 12 Temperaturas de degradación de los almidones modificados

Almidón	Temperatura de degradación (°C)			
	NA	A	B	C
Maíz	310.7	310	315.4	317.9
Malanga	312.5	322	312	315.5
Plátano M.	297	284	286	288
Yuca	316.8	314.2	313.5	313.7
Mango	317.5	314.5	319.5	318.3

El almidón de plátano macho presentó un comportamiento diferente en su temperatura de degradación comparada con las fuentes de maíz, malanga y mango. El almidón nativo plátano se degradó a una temperatura de 297 °C y esta disminuyó a 284 °C, 286 °C y 288 °C cuando es sometido a calentamiento a 130 °C, 140 °C y 150 °C, respectivamente. Este se debió posiblemente al tamaño y la forma del grano de esta fuente, que favoreció su degradación térmica. Un comportamiento similar en la temperatura de degradación del almidón de plátano

fue observado para el almidón de yuca. Cabe señalar que cuando aumenta la temperatura de calentamiento, el efecto del calentamiento térmico es manifestado más que otras temperaturas.

8.7 Perfil de viscosidad

En la **Figura 17** se muestra el perfil de viscosidad de las cinco fuentes de almidón y en la **Tabla 13** se observan los valores del pico de viscosidad en la gelatinización y retrogradación de estos.

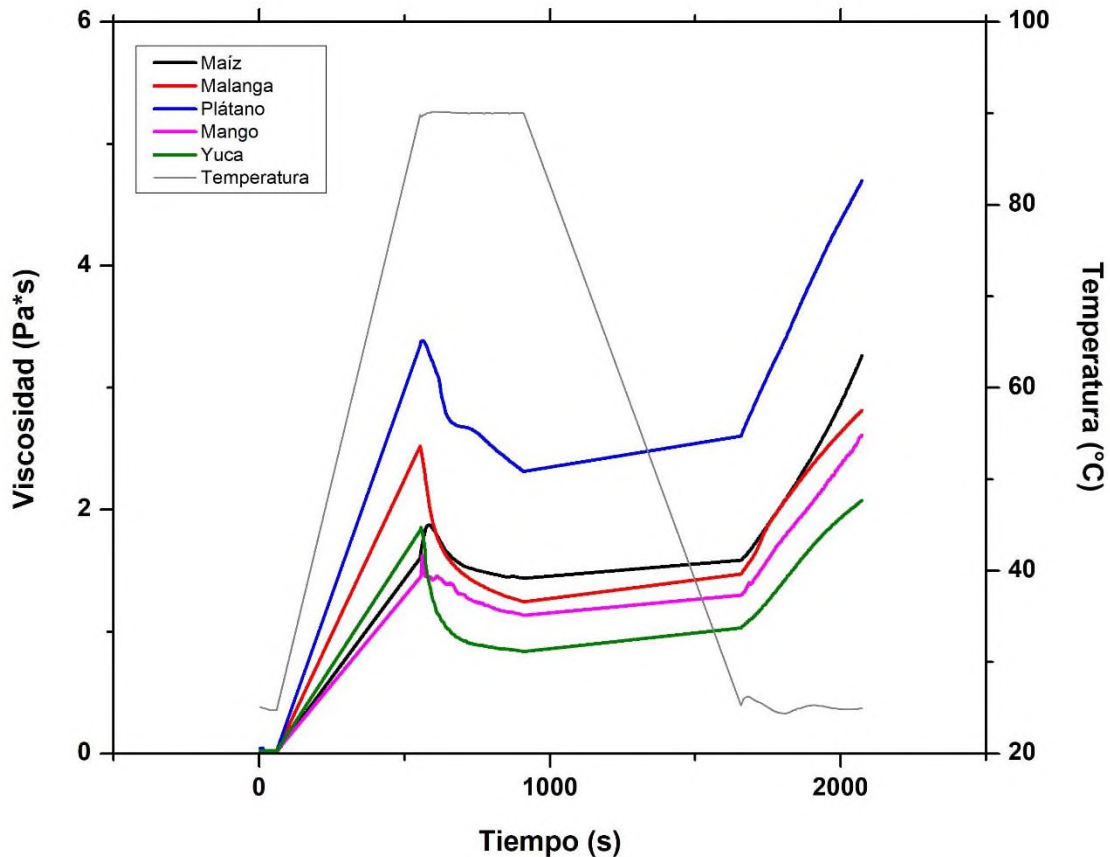


Figura 17 Perfil de viscosidad de cinco diferentes fuentes botánicas de almidón.

En la **Figura 17** se logra observar una diferencia de viscosidades de las cinco fuentes. Esto se debe al fenómeno de gelatinización y retrogradación. Estos dos fenómenos se ven afectados por características del porcentaje de amilosa-amilopectina, tamaño de gránulo, pureza de almidón etc., por tales motivos se esperaba que este comportamiento de las cinco fuentes fuera diferente. En la **Tabla 13** se observa que el almidón de plátano macho es el almidón con un valor mayor de viscosidad, siendo el almidón de mango con menor viscosidad. Con estos resultados se observa que el almidón de plátano macho logra una mayor interacción con moléculas de agua mediante puentes de hidrógeno lo que lleva a incrementar

su viscosidad, por lo tanto, tiene una mayor deformación en su estructura interna, es decir, las cadenas de amilosa logran colapsar la estructura granular. Caso contrario con el almidón de mango, ya que este almidón genera menos interacciones con las moléculas de agua, por lo que se observa un aumento menor de su viscosidad y esto debido a que es menor la apertura de cadenas de amilosa, por lo que se podría decir que es más estable la estructura granular de este almidón.

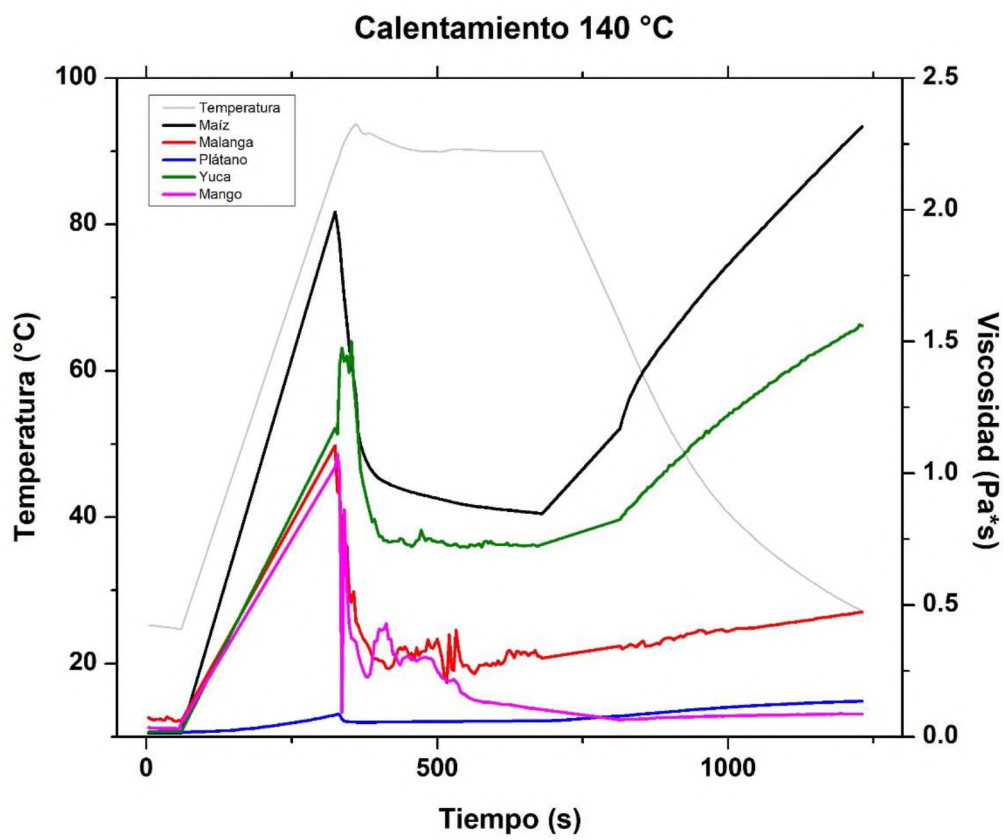
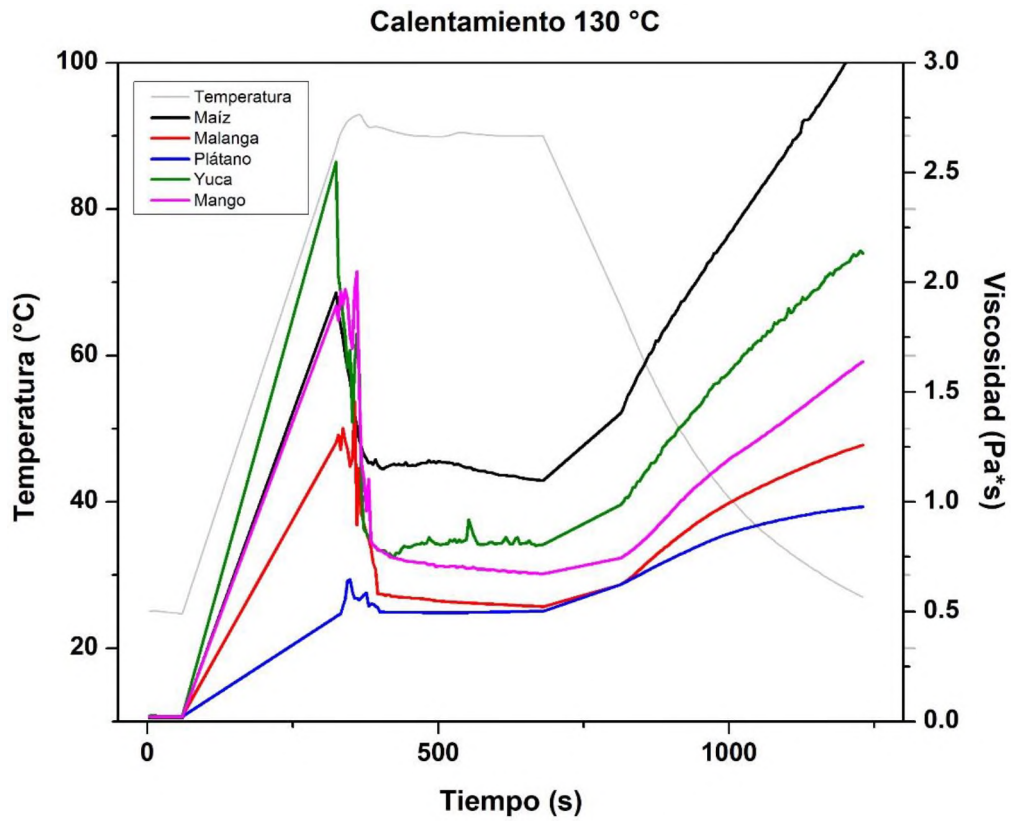
Se logra observar una tendencia en cuatro almidones (maíz, malanga, plátano y yuca) que entre mayor es el contenido de humedad del almidón menor, es el valor de la viscosidad, por ejemplo, almidón de yuca tiene 9.56% de humedad y su viscosidad es de 1.80 Pa*s mientras que almidón de malanga tiene 6.56% de humedad su viscosidad aumenta a 2.52 Pa*. Esto puede ser debido a que los almidones con mayor humedad tienden a formar una estructura más compacta debido a los puentes de hidrógeno formados con el agua.

Tabla 13 Valores de viscosidad en el punto de gelatinización y su temperatura de gelatinización.

Almidón	Viscosidad de gelatinización (Pa·s)	Temperatura de gelatinización (°C)
Maíz	1.88	72
Malanga	2.52	77
Plátano	3.39	77
Yuca	1.80	66
Mango	1.45	71

8.7.1 Análisis de viscosidad en fuentes de almidón sometidas a calor

A continuación, en la **Figura 18** se muestran los resultados obtenidos del análisis de viscosidad en las muestras de almidón sometidas a calentamiento.



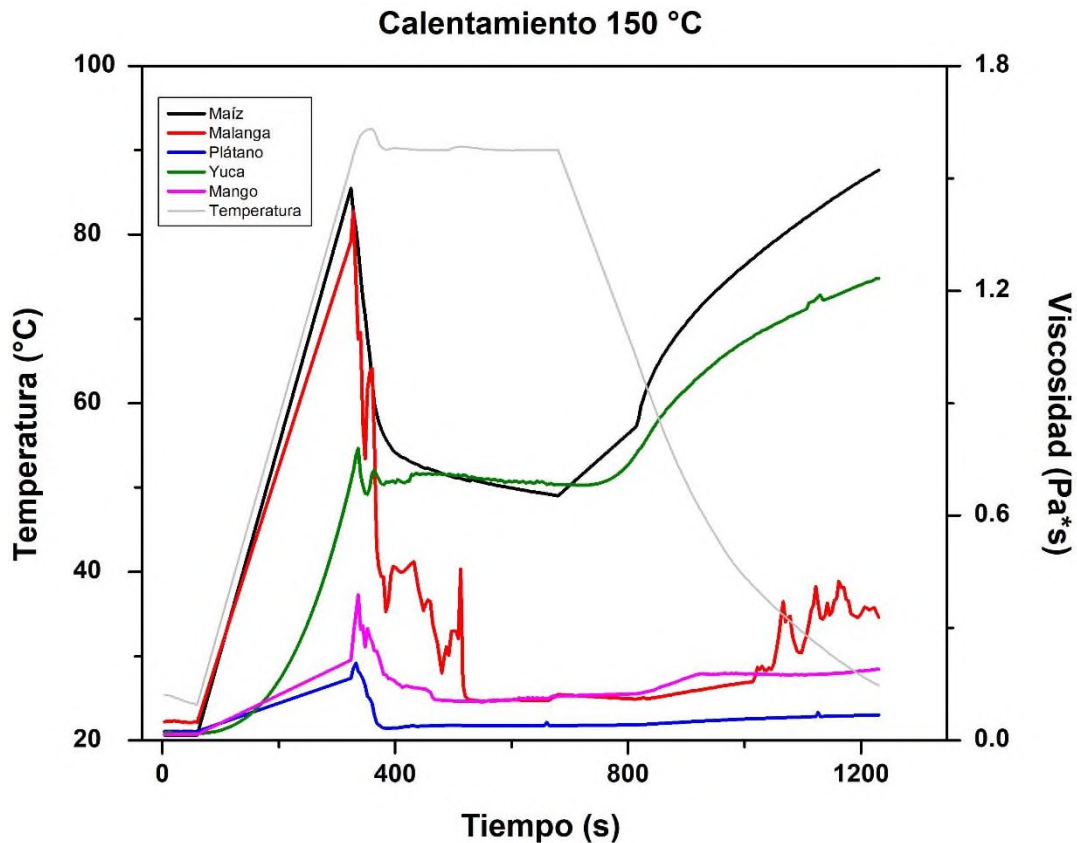


Figura 18 Perfil de viscosidad de cinco fuentes de almidón a tres diferentes temperaturas de calentamiento.

Una vez realizado el análisis de viscosidad de las cinco fuentes a diferentes temperaturas de calentamiento, se puede observar que entre mayor sea la temperatura de calentamiento el valor de la viscosidad va a disminuir. Por ejemplo, el almidón de yuca presenta la viscosidad más alta en los almidones calentados a 130 °C la cual es de 2.5 Pa*s, al aumentar la temperatura de calentamiento a 150 °C su viscosidad es disminuida a 0.7 Pa*s, haciendo que con 20 °C de diferencia en el calentamiento el almidón de yuca pierda aproximadamente un 20% de viscosidad. Al igual que el anterior caso sucede con las demás fuentes de almidón, ahora es importante mencionar que aún con las temperaturas de 150 °C se observa que los gránulos de almidón gelatinizan, pero el porcentaje que esto ocurra es menor, esto debido a que los cambios en su estructura interna han afectado a tal grado que la captación de agua por las cadenas de amilopectina es menor, lo que podría referenciar a que las cadenas de amilopectina disminuyeron su longitud o simplemente existen menos ramificaciones.

En el caso particular del almidón de plátano macho se observa que es el almidón con un valor de viscosidad muy por debajo de los demás, llegando a ser de aproximadamente 0.2 Pa*s cuando el almidón nativo tiene un valor por encima de 3 Pa*s. Analizando este resultado se intuye que esto es debido a que es el almidón que presentó un porcentaje menor de amilopectina. Sin embargo, el segundo aumento de viscosidad (retrogradación) tampoco se observa como en las demás fuentes por lo que pareciera que la amilosa no interacciona con las moléculas de agua del entorno por lo tanto no está formando un gel y esto indica que la estructura interna de este almidón cambió.

Se logra observar una señal menos homogénea en la fuente de almidón de malanga, esto puede ser debido a que la muestra de almidón de malanga al ser sometida a calor se observa mediante microscopia electrónica que los gránulos forman aglomerados y se encuentran más compactos, por lo tanto estos aglomeramientos dificultan la gelatinización del gránulo, es decir, el tiempo de gelatinización es más tardado de algunos gránulos debido a que se encuentran dentro de estos aglomerados, por lo que se observan diferentes aumentos de viscosidad continuos en ambas fases de gelatinización y retrogradación.

8.8 Análisis de viscoelasticidad

En las siguientes figuras se muestran los gráficos obtenidos del análisis de viscoelasticidad de las cinco muestras de almidón nativo, para una mejor comprensibilidad de estos únicamente se graficaron los valores de G' (modulo elástico o de almacenamiento) debido a que este valor fue el superior en todas las pruebas.

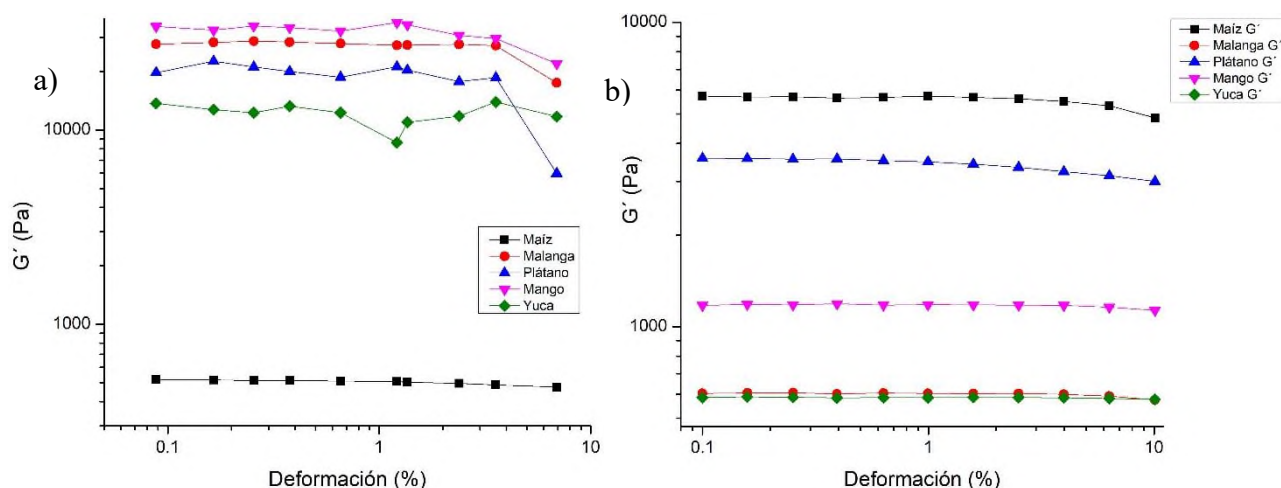


Figura 19 Barrido de deformación a una temperatura de a)90 °C y de b)25 °C de enfriamiento de cinco variedades de almidón nativo con un 10% (p/v) total de sólidos.

En la **Figura 19a** se observa un comportamiento variable en el almidón de yuca, plátano y mango mientras que los almidones de maíz y malanga mantienen cierta linealidad, esto sucede debido a que a esta temperatura el gránulo de almidón es gelatinizado lo que hace que el hinchamiento de este aumente y las cadenas lineales de amilosa salgan del granulo lo que como resultado produzca un ordenamiento diferente que a su vez se observa de manera macroscópica como un gel, por lo que se podría decir que las fuentes de yuca, plátano y mango bajo las condiciones de deformación de estudio es visible la destrucción de su estructura interna, mientras que el almidón de maíz se mantiene constante por lo que su estructura es más estable al rango de deformaciones al que fue sometida la muestra. Por otra parte, en la **Figura 19b** se observa un comportamiento diferente, en este caso las cinco fuentes de almidón tienen un comportamiento lineal. Esto es debido a que en la etapa de enfriamiento las cadenas de amilosa fuera de la estructura granular forman una estructura más compacta con interacciones de puentes de hidrogeno, por lo cual genera una red más estable, la cual no se observa tenga alguna afectación en el rango de deformaciones utilizadas,

por lo tanto, un almidón retrogradado tiene una estructura interna con mayor estabilidad que un almidón gelatinizado (hecho gel).

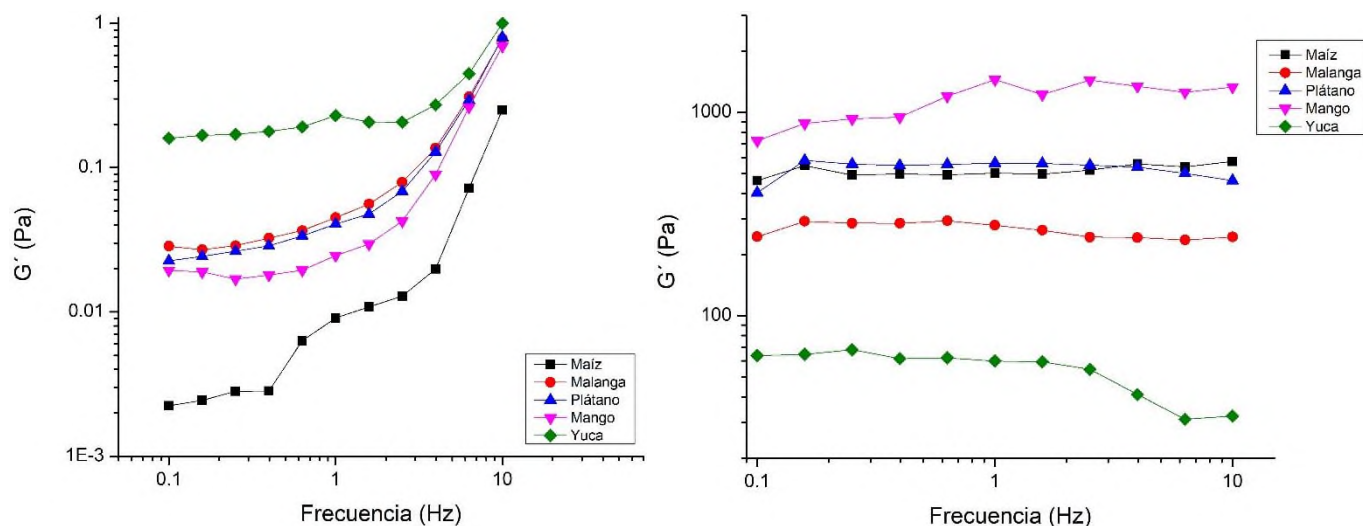


Figura 20 Barrido de frecuencia a una temperatura de a)90 °C y de b)25 °C de enfriamiento de cinco variedades de almidón nativo con un 10% (p/v) total de sólidos.

En la **Figura 20a** se observa el barrido de frecuencia de las cinco fuentes de almidón y el resultado obtenido del módulo de almacenamiento. El barrido de frecuencia se hizo de 0.1 a 10 Hz. En las cinco fuentes se observa una tendencia exponencial con valor bajos del módulo de almacenamiento, lo cual hace referencia a una menor rigidez o elasticidad del material. Mientras tanto, es un caso contrario la **Figura 20b** en la cual se observan tendencias más constantes, cuatro fuentes (mango, malanga, maíz y plátano) tienen valores altos del módulo de almacenamiento, por lo tanto, son materiales con una mayor rigidez, mientras que el valor del almidón de yuca es menor. Esto se puede deber al contenido de amilosa amilopectina, tamaño de gránulo o incluso peso molecular.

8.8.1 Análisis de viscoelasticidad en muestras de almidón sometidas a calor

Se realizaron los análisis de viscoelasticidad para cada una de las fuentes y sus respectivos calentamientos, de los cuales se generaron alrededor de 24 gráficos y se analizaron sus resultados, con lo cual para una mejor comprensibilidad de estos únicamente se graficaron los valores de G' (módulo elástico o de almacenamiento) debido a que este valor fue el superior en todas las pruebas.

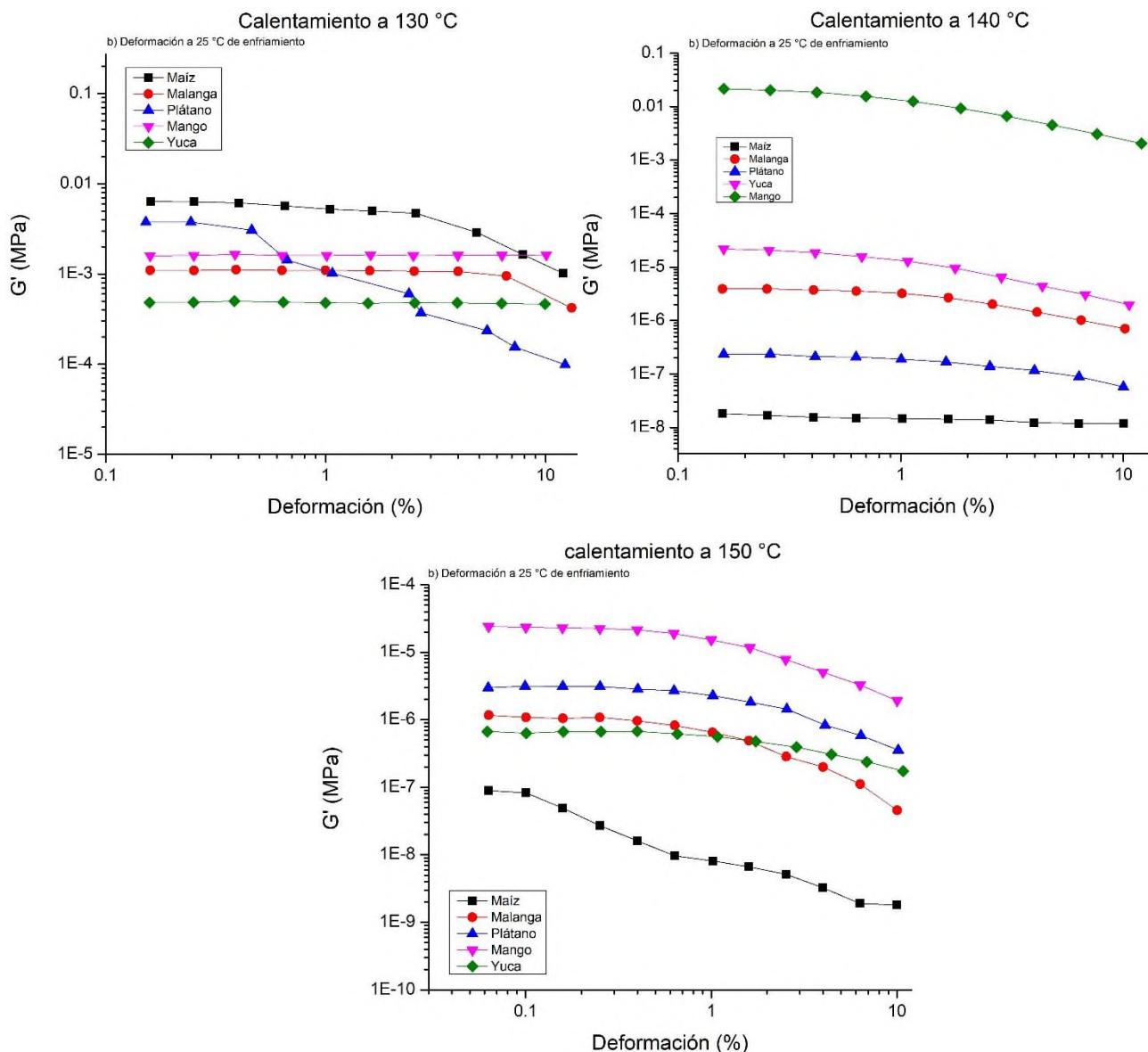


Figura 21 Análisis de viscoelasticidad en fuentes de almidón sometidos a calor, barrido de deformación a 25 °C de enfriamiento con un 10% (p/v) total de sólidos.

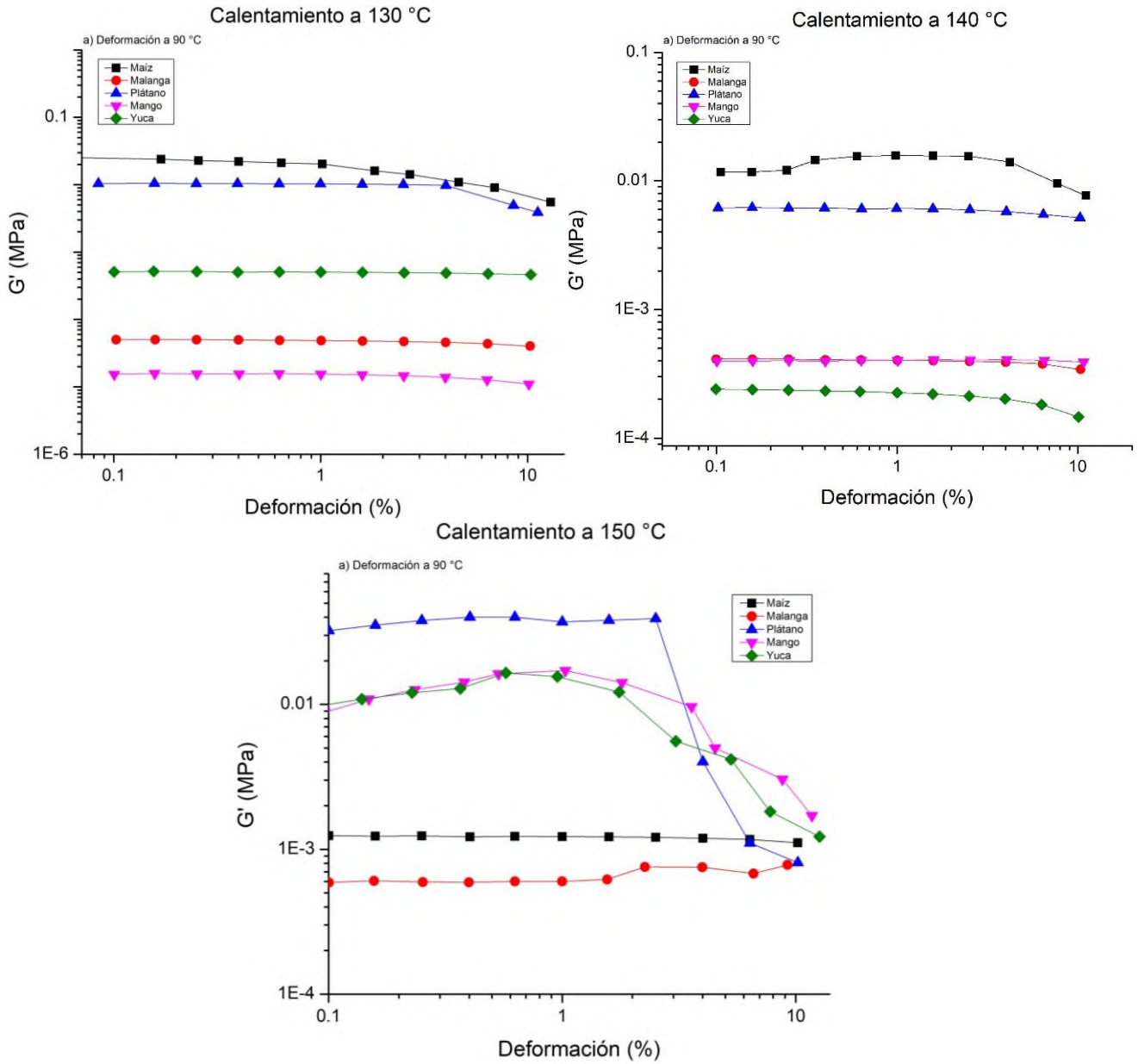


Figura 22 Análisis de viscoelasticidad en fuentes de almidón sometidos a calor barrido de deformación a 90 °C con un 10% (p/v) total de sólidos.

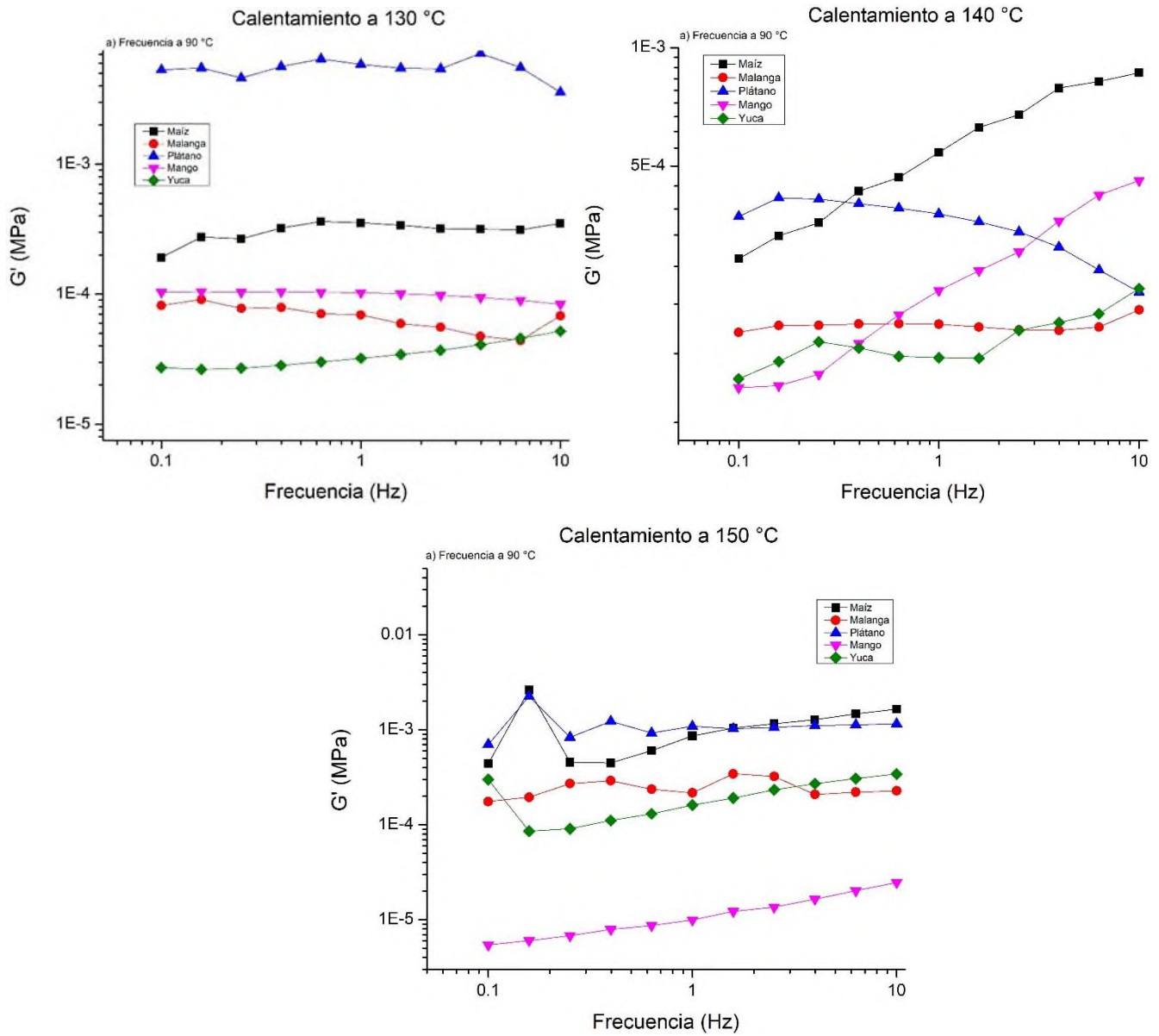


Figura 23 Análisis de viscoelasticidad en fuentes de almidón sometidos a calor, barrido de frecuencia a 25 °C de enfriamiento con un 10% (p/v) total de sólidos.

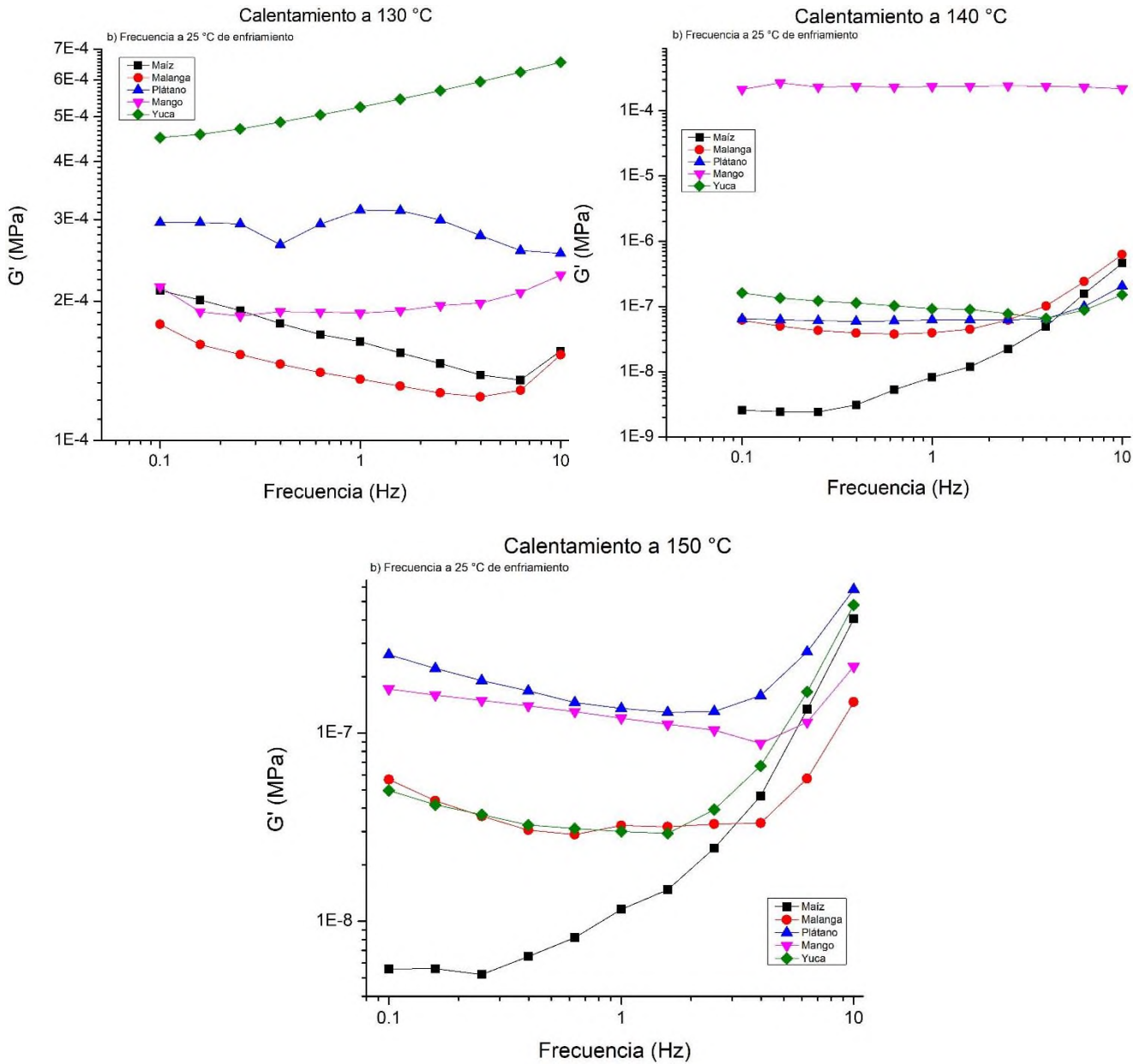


Figura 25 Análisis de viscoelasticidad en fuentes de almidón sometidos a calor, barrido de frecuencia a 25 °C de enfriamiento con un 10% (p/v) total de sólidos.

Los resultados de viscoelasticidad se dividieron en sus cuatro pruebas y se presentan los distintos calentamientos para cada una de ellas, en las cuales se logra observar de manera clara que los valores de la escala para el módulo de almacenamiento (G') son de una magnitud menores a 1 Pa*s en comparación a los valores obtenidos en las muestras nativas que superan la escala de 1000 Pa*s. Por tanto, al someter los almidones al calentamiento se está reduciendo la estabilidad del gel que se está formando y esto se logra observar en los gráficos de deformación en el cuales se puede observar que a temperaturas de calentamiento de 150

°C en la etapa de gelatinización (a 90 °C), las fuentes de plátano macho, yuca y mango tienen un comportamiento constante hasta 3% de deformación. Después de dicho porcentaje, el valor de G' comienza a descender hasta valores de $1E-3$ y esto sucede debido a que la muestra no resiste el porcentaje aplicado de deformación, por lo tanto, quiere decir que estas muestras de almidón tienen una región viscoelástica hasta 3% de deformación.

En el caso de la etapa de retrogradación (a 25 °C de enfriamiento) se observa que al aumentar la temperatura a la cual se sometieron los almidones hay una disminución más evidente del módulo G' , aparte que las cinco fuentes presentan una menor estabilidad a la deformación, dejando de tener un comportamiento constante alrededor del 1% de deformación.

Para las gráficas de frecuencia se toma un porcentaje de deformación (5%) y se mide a diferentes velocidades, para estos resultados observamos que los valores de este son aún más bajos que los de deformación, más sin embargo muestran una ligera tendencia a aumentar su valor, más sin embargo los valores son menores que a los nativos por lo que demuestran una menor rigidez la cual era de esperar debido a los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X esto debido a que los porcentajes de las muestras calentadas perdieron cierto porcentaje de cristalinidad (sección 8.5.1) por lo que tienden a aumentar su grado de libertad y su rigidez comienza a disminuir dando como resultado un gel semi-liquido con una viscosidad baja.

9 Conclusiones

Se llevó a cabo el estudio del efecto térmico en los gránulos de almidón de maíz, plátano macho, malanga, yuca y mango cuando son sometidos a temperaturas de calentamiento de 130 °C, 140 °C y 150 °C, durante un tiempo de 24 horas. El análisis químico proximal de los almidones antes y después del calentamiento mostraron una disminución en los porcentajes de proteínas, lípidos y minerales. Estos resultados les confieren ventajas para su uso en reacciones químicas, degradaciones y en sus procesos de gelatización y retrogradación.

En el análisis por FTIR se observa una tendencia en los cinco almidones de disminución en las señales de vibración de los grupos hidroxilos (-OH) al aumentar la temperatura de calentamiento. Esto indica que hay pérdida de humedad de los almidones. Al igual, las demás señales características del almidón disminuyen; por ejemplo, las señales correspondientes a los lípidos y las proteínas.

En las micrografías de SEM de las cinco fuentes de almidón, se observó que la mayoría de los gránulos mantienen la morfología nativa de estos. Por lo tanto, este sometimiento a calor no logra impactar de manera significativa la morfología del gránulo de almidón.

En los difractogramas de los almidones se observa una mayor deformación del patrón característico de difracción de un almidón nativo cuando estos son sometidos a calentamiento. También se observa una disminución en los valores del porcentaje de cristalinidad conforme aumenta la temperatura de calentamiento en las cinco fuentes. Por ejemplo, el almidón de mango tiene una disminución de la cristalinidad de 35% a un 20% cuando es sometido a calentamiento.

El análisis térmico por gravimetría mostró que las temperaturas de degradación de los almidones nativos y después de su calentamiento, no presentan un efecto significativo en sus valores.

El análisis de viscosidad (pasting) de las cinco fuentes de almidón a diferentes temperaturas de calentamiento, mostró que entre mayor sea la temperatura de calentamiento, el valor de

viscosidad disminuye. Por ejemplo, el almidón de yuca presenta una pérdida de aproximadamente el 20% de viscosidad a una temperatura de 150 °C comparado con su valor a 130 °C. Al someter los almidones a calentamiento se reduce la estabilidad del gel que se forma en su proceso de gelatinización.

10 Perspectivas

Determinar el porcentaje de amilosa y amilopectina después del calentamiento de los almidones nativos.

Determinar el porcentaje de gránulos degradados debido a su exposición de calor de estos.

11. Referencias

- Abiose Sumbo, H. & Victor I. A. «Comparison of chemical composition, functional properties and amino acids composition of quality protein maize and common maize (*Zea may L.*)» *African journal of food science and technology* (2014): 5(3) 81-89.
- Acosta Osorio, A. A., Herrera Ruiz, G., Pineda Gómez, P., de los Angeles Cornejo Villegas, M., Martínez Bustos, F., Gaytán, M., & Rodríguez García, M. E. «Analysis of the apparent viscosity of starch in aqueous suspension within agitation and temperature by using rapid visco analyzer system.» *Mechanical engineering research* (2011): 1(1) 110.
- Alejandro Aparicio Saguilán, Guadalupe Méndez Montealvo, Javier Solorza Feria & Luis A Bello Pérez. «Thermal and viscoelastic properties of starch gels from maize varieties.» *Journal of the Science of Food and Agriculture* (2006): 86:1078–1086.
- Atwijukire, E., Hawumba, J. F., Baguma, Y., Wembabazi, E., Esuma, W., Kawuki, R. S., & Nuwamanya,. «Starch quality traits of improved provitamin A cassava (*Manihot esculenta Crantz*).» *Heliyon* (2019): e01215.
- Aurelio Ramírez, Alejandro Aparicio S., José L. Mata & Gerardo Gonzales G. «Chemical modification of banana starch by the in situ polymerization of ϵ -caprolactone in one step.» *starch-starke* (2016): 68, 1-13.
- Badui Dergal, S. «Química de los alimentos, México.» *Pearson education* (2016).
- Bahdanovich, P., Axelrod, K., Khlystov, A. Y., & Samburova, V. «Optimized spectrophotometry method for starch quantification.» *Analytica* (2022): 3(4), 394-405.

BeMiller, J. N. & Whistler, R. L. «Starch: chemistry of starch.» *Journal of Cereal Science* (2009): 34(1) 1-17.

Billmeyer, F. W. «Textbook of polymer science.» *John Wiley & Sons* (1984).

Brazel, C. & Rosen, S. «Fundamental principles of polymeric materials.» *John Wiley & Sons* (2012).

Curis, S. W. «Food carbohydrates: chemistry, physical properties and applications.» *CRC Press* (2005).

Edith Agama Acevedo, Francisco J. Garcia Suarez, Felipe Gutierrez Meraz, Mirna M. Sanchez Rivera, Eduardo San Martin, Luis A. Bello Pérez. «Isolation and partial characterization of Mexican taro (*Colocasia esculenta* L.) starch.» *Starch* (2011): 63(3), 139-143.

Fernández Gutiérrez, J. A. «Estudio de la interacción de los biopolímeros caseína y almidón por el proceso de extrusión (Doctoral dissertation).» (2013).

Govindaraju, I., Chakraborty, I., Baruah, V. J., Sarmah, B., Mahato, K. K., & Mazumder, N. «Structure and morphological properties of starch macromolecule using biophysical techniques.» *Starch-Stärke* (2021): 73(1-2). 2000030.

Guo, K., Lin, L., Fan, X., Zhang, L., & Wei, C. «Comparison of structural and functional properties of starches from five fruit kernels.» *Food chemistry* (2018): 257, 75-82.

Guo, K., Zhang, L., Bian, X., Cao, Q., & Wei, C. «A-, B- and C-type starch granules coexist in root tuber of sweet potato.» *Food Hydrocolloids* (2020): 98, 105279.

Ivanova Ruiloba, Meilyn Li, Rosa Quintero, Jhonny Correa. «Elaboración de bioplástico a partir de almidón de semillas de mango.» s.f.

<<https://revistas.utp.ac.pa/index.php/ric/article/view/1815/html#:~:text=Se%20reporta%20que%20las%20semillas,es%20un%20fruto%20muy%20abundante.>>.

Judith Prieto M., Carmen U. Rubio Hinojosa, Alma D. Román Gutiérrez, María A. Méndez Marzo, César A. González Ramírez y Francisco Prieto García. «Degradación física de almidón de cebada (*Hordeum sativum* Jess). Corelación entre la gelatinización y el tamaño de gránulo.» *Multiciencias* (2009): 9(2),115-125.

Karina Ríos Ríos, González Mondragón Edith, Segura Campos Maira, Ramírez Jiménez Mariela, López Luna Jesús, López Martínez Irma & Betancur Ancona David. «Physicochemical and Nutritional Characterization of Starch Isolated from *Colocasia antiquorum* Cultivated in Oaxaca, Mexico.» *Journal of Chemistry* (2016): 1–7 Article ID 6721418.

Lemos, P. V. F., Barbosa, L. S., Ramos, I. G., Coelho, R. E., & Druzian, J. I. «Characterization of amylose and amylopectin fractions separated from potato, banana, corn, and cassava starches.» *International journal of biological macromolecules*, (2019): 132, 32-42.

Lineback, D. R. «Current concepts of starch structure and its impact on properties .» *Journal of the Japanese Society of starch science* (1986): 33(1) 80-88.

Liu, N., Xue, Y., Guo, Z., Li, W., & Tang, J. «Genome-wide association study identifies candidate genes for starch content regulation in maize kernels.» *Frontiers in plant science* (2016): 7, 1046.

Liu, X., Wang, Y., Yu, L., Tong, Z., Chen, L., Liu, H., & Li, X. «Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions.» *Starch - Stärke* (2012): 65(1-2), 48-60.

- Louis, M., Nwokocha Ndubisi, A., Aviara Chandra Senan, & Peter, A. «A comparative study of some properties of cassava (*Manihot esculenta*, Crantz) and cocoyam (*Colocasia esculenta*, Linn) starches.» (2009): 76, 362-367.
- Marta, H., Cahyana, Y., Djali, M., & Pramafisi, G. «The properties, modification, and application of banana starch.» *Polymers* (2022): 14(15), 3092.
- Martínez, de la Cruz S. & Jiménez Ramos, E. «Obtención y caracterización física y química del almidón de yuca (*Manihot esculentum*) variedad guayape.» (2016).
- Millán, D. «Estudios estructurales y moleculares del almidón de fuentes no convencionales: mango (*M. indica* L.), plátano (*Musa paradisíaca*) y okenia (*Okenia hypogaea*). » *Maestría en ciencias en desarrollo de productos bióticos* (2004).
- Mrithula Shanmathy, Monalisha Mohanta, A. Thirugnanam. «Development of biodegradable bioplastic films from Taro starch reinforced with bentonite.» *Carbohydrate polymer, technologies and applications* (2021): (2), 100173.
- Nakamura, Y., & Kainuma, K. «On the cluster structure of amylopectin.» *Plant Molecular Biology* (2022): 1-16.
- Nwokocha, L. M., Aviara, N. A., Senan, C., & Williams, P. A. «A comparative study of some properties of cassava (*Manihot esculenta*, Crantz) and cocoyam (*Colocasia esculenta*, Linn) starches.» *Carbohydrate polymers* (2009): 76(3), 362-367.
- Olatunde, G.O. Arogundade, L.K. Orija, O.I. «Chemical, Functional and Pasting Properties of Banana and Plantain Starches Modified by Pre-Gelatinization, Oxidation and Acetylation. » *Cogent Food Agric* (2017): 3(1), 1283079.
- Paredes López, O., Bello Perez, L. A. & López, M. G. «Amylopectin: structural gelatinisation and retrogradation studies .» *Food chemistry* (1994): 50(4) 411-417.

- Parker, R. and Ring, S. G. «Aspects of the physical chemistry of starch.» *Journal of Cereal Science* (2001): 34, 1-17.
- Peacock, A. & Calhoun, A. «Polymer chemistry: Properties and applications.» (2006).
- Pozo Rodríguez, S. Bouza, R., et al. «Study of the structural order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis.» *Journal of polymers* (2018): 25, 266.
- Ramírez Centeno Silvia, Marcos Fernández Angel, Aparicio Saguilán Alejandro, Navarro Crespo Rodrigo, Ramírez Hernández Aurelio, Báez García José Eduardo, Delia Esther Páramo Calderón. «Modification of banana starch (*Musa paradisiaca* L.) with polyethylene terephthalate: Virgin and bottle waste.» *Carbohydrate Research* (2021): Volume 508.
- Rincón Lodoño, N., Vegas Rojas L., Contreras Padilla, M., Acosta Osorio, A. A., & Rodríguez García, M. E. «Analysis of the pasting profile in corn starch: Structural, morphological, and thermal transformations, Part I.» *International journal of biological macromolecules* (2016): 91, 106-114.
- Ríos Ramos, E. P. & Zelada Romero, H. M. «Determinación del rendimiento de glucosa por hidrólisis enzimática de almidones de yuca (*Manihot esculenta*) camote (*Ipomoea batatas*) y papas (*Solanum tuberosum*).» (2017).
- Shahrim, N. A., Sarifuddin, N., & Ismail, H. «Extraction and characterization of starch from mango seeds.» *Journal of physics: Conference series* (2019): Vol. 1082, No. 1, p. 012019.
- Tang, J., Zou, F., Guo, L., Wang, N., Zhang, H., Cui, B., & Liu, X. «The relationship between linear chain length distributions of amylopectin and the functional properties of the debranched starch-based films.» *Carbohydrate Polymers* (2022): 279, 119012.

- Tester, R., Karkalas, J. & Qi, X. «Starch: composition, fine structure and architecture.» *Journal of cereal science* (2004): 39(2) 151-165.
- Thompson, B. D. «On the non-random nature of amylopectin branching.» *Carbohydrate polymers* (2000): 43:223-239.
- Thorn, W. and Mohazzeb, S. «Molecular weights, lengths, and distribution of side-chains in *-D-polyglucanes.» *Starch-Starke* (1990): 42: 373-376.
- Vega Rojas, L. J., Londoño Restrepo, S. M., & Rodríguez García, M. E. «Study of morphological, structural, thermal, and pasting properties of flour and isolated starch from unripe plantain (*Musa paradisiaca*).» *International journal of biological macromolecules* (2021): 183, 1723-1731.
- Wakker, Menno A. Van Dijk & André. *Concepts of Polymer Thermodynamics*. Technomic, 1997.
- Warren, F. J., Gidley, M. J., & Flanagan, B. M. «Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure—a joint FTIR–ATR, NMR, XRD and DSC study.» *Carbohydrate polymers*, (2016): 139, 35-42.
- Windra, A., Ulyarti, U., & Sari, D. W. «Correlation Study Between Modification Types and Characteristics of Cassava Starch (*Manihot utilissima*) Using Pearson Correlation: Modified Cassava Starch.» *Jurnal Bio-Geo Material Dan Energi* (2022): 2(2), 67-85.
- Zhang, R., Ma, S., Li, L., Zhang, M., Tian, S., Wang, D., ... & Wang, X. «Comprehensive utilization of corn starch processing by-products: A review. .» *Grain & Oil Science and Technology* (2021): 4(3), 89-107.
- Zobel, H. F. «Molecules to granules: a comprehensive starch review.» *Starch Starke* (1988): 40(2), 44-50.

