



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

ESTUDIO CINÉTICO DE LA MODIFICACIÓN POR ACETILACIÓN DE
ALMIDÓN DE BANANO VARIEDAD GRAN CAVENDISH

MEZA LEON MAYRA ANDREINA
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA
2019



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

ESTUDIO CINÉTICO DE LA MODIFICACIÓN POR
ACETILACIÓN DE ALMIDÓN DE BANANO VARIEDAD GRAN
CAVENDISH

MEZA LEON MAYRA ANDREINA
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA
2019



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO TITULACIÓN
TRABAJO EXPERIMENTAL

ESTUDIO CINÉTICO DE LA MODIFICACIÓN POR ACETILACIÓN DE ALMIDÓN
DE BANANO VARIEDAD GRAN CAVENDISH

MEZA LEON MAYRA ANDREINA
INGENIERA QUÍMICA

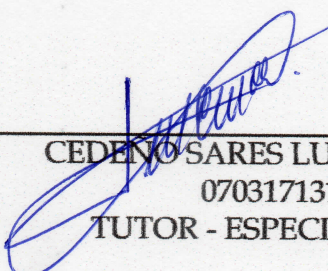
CEDENO SARES LUIS ALBERTO

MACHALA, 16 DE SEPTIEMBRE DE 2019

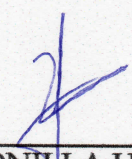
MACHALA
2019

Nota de aceptación:


Quienes suscriben, en nuestra condición de evaluadores del trabajo de titulación denominado ESTUDIO CINÉTICO DE LA MODIFICACIÓN POR ACETILACIÓN DE ALMIDÓN DE BANANO VARIEDAD GRAN CAVENDISH, hacemos constar que luego de haber revisado el manuscrito del precitado trabajo, consideramos que reúne las condiciones académicas para continuar con la fase de evaluación correspondiente.



CEDENO SARES LUIS ALBERTO
0703171314
TUTOR - ESPECIALISTA 1



ROMERO BONILLA HUGO ITALO
0702616251
ESPECIALISTA 2



PEREIRA GUANUCHE FREDDY ALBERTO
0702078825
ESPECIALISTA 3

Machala, 16 de septiembre de 2019

ESTUDIO CINÉTICO DE LA MODIFICACIÓN POR ACETILACIÓN DE ALMIDÓN DE BANANO VARIEDAD GRAN CAVENDISH.

INFORME DE ORIGINALIDAD

5%

INDICE DE SIMILITUD

4%

FUENTES DE INTERNET

3%

PUBLICACIONES

4%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1

Submitted to Escuela Politecnica Nacional

Trabajo del estudiante

<1%

2

Adriana García-Gurrola, Susana Rincón, Alberto A. Escobar-Puentes, Alejandro Zepeda, Fernando Martínez-Bustos. "Microencapsulation of Red Sorghum Phenolic Compounds with Esterified Sorghum Starches as Encapsulant Materials by Spray Drying", Food Technology and Biotechnology, 2019

Publicación

<1%

3

"Characterization of Eudragit types and Kollidon SR inter-polymer complexes and their effects on the drug release", Journal of Applied Pharmaceutical Science, 2019

Publicación

<1%

4

damrios.net

Fuente de Internet

<1%

CLÁUSULA DE CESIÓN DE DERECHO DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL

La que suscribe, MEZA LEON MAYRA ANDREINA, en calidad de autora del siguiente trabajo escrito titulado ESTUDIO CINÉTICO DE LA MODIFICACIÓN POR ACETILACIÓN DE ALMIDÓN DE BANANO VARIEDAD GRAN CAVENDISH, otorga a la Universidad Técnica de Machala, de forma gratuita y no exclusiva, los derechos de reproducción, distribución y comunicación pública de la obra, que constituye un trabajo de autoría propia, sobre la cual tiene potestad para otorgar los derechos contenidos en esta licencia.

La autora declara que el contenido que se publicará es de carácter académico y se enmarca en las disposiciones definidas por la Universidad Técnica de Machala.

Se autoriza a transformar la obra, únicamente cuando sea necesario, y a realizar las adaptaciones pertinentes para permitir su preservación, distribución y publicación en el Repositorio Digital Institucional de la Universidad Técnica de Machala.

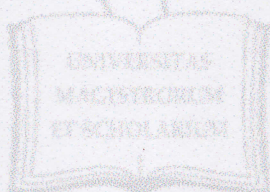
La autora como garante de la autoría de la obra y en relación a la misma, declara que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que asume la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros de manera exclusiva.

Aceptando esta licencia, se cede a la Universidad Técnica de Machala el derecho exclusivo de archivar, reproducir, convertir, comunicar y/o distribuir la obra mundialmente en formato electrónico y digital a través de su Repositorio Digital Institucional, siempre y cuando no se lo haga para obtener beneficio económico.

Machala, 16 de septiembre de 2019



MEZA LEON MAYRA ANDREINA
0704493428



DEDICATORIA

Les dedico este trabajo de investigación a mis padres Freddy y Raquel ya que ellos han sido mi pilar fundamental en esta etapa profesional, por su amor incondicional, por siempre motivarme a seguir adelante y no decaer. A mis hermanos Jonathan, Alexis, Dyland y Jeampiere por estar presentes siempre conmigo, por su cariño y su apoyo moral. A mis abuelitas y demás familiares por su comprensión y apoyo moral y a mi novio por ayudarme y motivarme en todo momento, por apoyarme tanto moral como físico.

AGRADECIMIENTO

Agradezco en primer lugar a Dios por haberme permitido culminar esta meta, a mis padres por siempre apoyarme en todo momento, a mis hermanos, mi novio ya que de una u otra manera estaban presente con su apoyo tanto moral como físico.

Gracias también a mi Tutor por haberme guiado en la elaboración de mi tesis y brindado sus conocimientos para poder lograr culminar esta etapa profesional.

Gracias.

Mayra Andreina Meza León

RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo realizar un estudio cinético de la modificación por acetilación del almidón nativo de banano variedad *Gran Cavendish* en medio básico acuoso con Anhídrido acético como agente esterificante, esta reacción se realizó mediante una esterificación, en la que se emplea un catalizador NaOH y como resultado produce cambios en su estructura química. Para la obtención del almidón nativo los cuales se encontraban en estado verde con un índice de madurez 1 según la escala de Von Loesecke, fueron pelados y cortados en rodajas de 0,5 a 1 cm de largo, con agua en relación 1:1,5 con una solución antioxidante de ácido cítrico (3% conc.), posteriormente se realizó la molienda y cribado de almidón, dejándolo reposar para que el almidón logre sedimentarse. Consecutivamente la suspensión resultante se lo colocó en una centrifuga marca Corning LSE a 5000rpm por 3 minutos y por último, se secó en estufa MERMET de 108 lt a 40-55°C. Para la caracterización fisicoquímica del almidón nativo se le realizó la determinación del porcentaje de humedad con un 7,04%, cenizas con un 3,05 % y pH 4,06. Además a esta investigación se le realizó el porcentaje de acetilo (% Ac) y grado de sustitución (GS) con tiempos y temperaturas diferentes de exposición a la reacción de esterificación, con una relación del catalizador de 0,4 g NaOH/g almidón Nativo, el cual se utilizó un volumen constante de anhídrido acético de 17 mL y el volumen de 500 mL de NaOH al 3% por cada muestra, de almidón nativo los tiempos de reacción fueron 5 min, 15 min, 30 min y 45 min y temperaturas de reacción de 50°C, 60°C y 70°C como resultado a medida que incrementa el tiempo y la temperatura incrementa su porcentaje de acetilo y GS. También, se realizó un estudio cinético, obteniéndose una cinética de primer orden presentando un mejor ajuste en comparación con la reacción de orden cero; sus constantes cinéticas fueron de $0,037\text{min}^{-1}$ a 50° C, $0,0112\text{min}^{-1}$ a 60° C y $0,0066\text{min}^{-1}$ a 70°C , a continuación se estudió la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción mediante Arrhenius obteniéndose una E_a de 79636,392 J/mol°K y se representó mediante una gráfica el porcentaje de eficiencia de reacción (RE) en función del tiempo de reacción a las temperaturas estudiadas, obteniendo un incremento del RE, a 50°C el RE aumentó de 10,39% a 42,96%, el RE a 60°C fue de 39,49% a 60,27%, y el RE a 70°C fue de 64,41% a 83,14%. Para la verificación de la modificación

química del almidón nativo se realizó mediante análisis termogravimétrico (TGA); Se obtuvo para el almidón nativo una pérdida de peso de 4,402 mg, mientras que, la pérdida de peso de los almidones acetilados obtenidos a 50°C, 60°C y 70°C y con tiempo de reacción de 5 min es de 4,357 mg, 4,132 mg y 3,925 mg y con tiempo de reacción de 30 min es de 4,236 mg, 3,856 mg y 3,408 mg. Mediante la Microscopia Electrónica de Barrido (SEM); se evidenció que la morfología del gránulo de almidón nativo de banano variedad *Gran Cavendish* es de una superficie suave, sin presencia de poros ni agrietado, de forma ovalada de periferia prologada; por otro lado a medida que se incrementa el tiempo y temperatura de reacción de acetilación del almidón nativo de banano la superficie del gránulo es atacada por el anhídrido acético evidenciado por la tendencia a formar ligeros daños superficiales en el gránulo.

Palabras Claves: Almidón, Acetilación, pregelatinización, cinética, termogravimétrico.

ABSTRACT

This work aims to perform a kinetic study of the modification by acetylation of native starch banana variety *Great Cavendish* in basic aqueous medium with acetic anhydride as esterifying agent, the reaction was carried out by esterification, in which a catalyst is employed NaOH and as a result it produces changes in its chemical structure. To obtain the native starch, which were in a green state with a maturity index of 1 according to the Von Loesecke scale, they were peeled and cut into slices 0.5 to 1 cm long, with water in a 1: 1 ratio, 5 with an antioxidant solution of citric acid (3% conc.), Then grinding and starch screening was performed, allowing it to stand so that the starch can settle. Subsequently, the resulting suspension was placed in a Corning LSE centrifuge at 5000 rpm for 3 minutes and finally, dried in a MERMET oven from 108 lt to 40-55 °C. For the physicochemical characterization of the native starch, the determination of the percentage of humidity was made with 7.04%, ashes with 3.05% and pH 4.06. In addition to this investigation, the percentage of acetyl (% Ac) and degree of substitution (GS) was performed with different times and temperatures of exposure to the esterification reaction, with a catalyst ratio of 0.4 g NaOH / g Native starch , which used a constant volume of acetic anhydride of 17 mL and the volume of 500 mL of 3% NaOH for each sample, of native starch reaction times were 5 min, 15 min, 30 min and 45 min and temperatures reaction temperature of 50 ° C, 60 ° C and 70 ° C as a result as time increases and temperature increases its percentage of acetyl and GS. Also, a kinetic study was performed, obtaining a first-order kinetics presenting a better fit compared to the zero-order reaction; its kinetic constants were 0.037min⁻¹ at 50 ° C, 0.0112 min⁻¹ at 60 ° C and 0.0066 min⁻¹ at 70 ° C, then the influence of temperature on the reaction rate was studied by means of Arrhenius obtaining an Ea of 79636.392 J / mole ° K and the percentage of reaction efficiency (RE) was plotted as a function of the reaction time at the temperatures studied, obtaining an increase of RE, at 50 ° C the ER increased from 10.39% to 42.96%, the ER at 60 ° C was 39.49% to 60.27%, and the ER at 70 ° C was 64.41% to 83.14% . For verification of the chemical modification of native starch was performed to thermogravimetric analysis (TGA); A weight loss of 4.402 mg was

obtained for the native starch, while the weight loss of the acetylated starches obtained at 50 ° C, 60 ° C and 70 ° C and with a reaction time of 5 min is 4,357 mg, 4,132 mg and 3,925 mg and with a reaction time of 30 min is 4,236 mg, 3,856 mg and 3,408 mg. For scanning electron microscopy (SEM); it is evident that the morphology of the *Gran Cavendish* variety of native banana starch granule is of a smooth surface, without the presence of pores or cracked, oval in shape of an extended periphery; On the other hand, as the acetylation reaction time and temperature of native banana starch increases, the surface of the granule is attacked by acetic anhydride evidenced by the tendency to form slight surface damage in the granule.

Keywords: Starch; Acetylation; pregelatinization; kinetics; thermogravimetric.

ÍNDICE

DEDICATORIA.....	I
AGRADECIMIENTO	II
RESUMEN	III
ABSTRACT	V
Índice de Tablas	IX
Índice de Figuras	X
Índice de Anexos.....	XI
INTRODUCCIÓN	1
Problema de la Investigación.....	2
Justificación	3
OBJETIVOS	4
OBJETIVO GENERAL.....	4
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
CAPITULO I.....	5
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	5
1.1. Banano	5
1.1.2. Variedad <i>Gran Cavendish</i>	5
1.2. Almidón.....	6
1.2.1. Estructura del Almidón.....	7
1.3. Propiedades funcionales del Almidón.	8
1.3.1. Gelatinización.	8
1.3.2. Retrogradación	9
1.4. Usos del Almidón.....	9
1.5. Modificaciones del almidón.	9
1.5.1. Acetilación del almidón.....	9
1.6. Mecanismo de reacción	10
1.6.1. Determinación de la concentración de acetato de almidón con el grado de sustitución (GS).	11
1.7. Determinación del orden de reacción.	12
1.7.1. Método Integral.....	12
1.7.1.1. Reacción de Orden Cero.....	12
1.7.1.2. Reacción de Primer Orden.....	13

1.8.	Ecuación de Arrhenius.	14
1.9.	Eficiencia de Reacción de Acetilación.	14
CAPITULO II.....		15
2.	METODOLOGIA	15
2.1.	Materiales y Métodos.....	15
2.1.1.	Reactivos	15
2.2.2.	Materiales.....	15
2.1.3.	Equipos.....	16
2.2.	Recolección de Banano Variedad <i>Gran Cavendish</i>	16
2.3.	Desarrollo Experimental.....	16
2.3.1.	Extracción del almidón.....	16
2.4.	Caracterización Físicoquímica del almidón nativo.....	17
2.5.	Estudio Cinético.....	17
2.6.	Acetilación del almidón.....	17
2.7.	Determinación de grupos Acetilos, grado de sustitución (GS) y eficiencia de la reacción (RE).	18
2.8.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	19
2.9.	Microscopia Electrónica de Barrido.....	19
CAPITULO III.....		20
3.	RESULTADOS	20
3.1.	Caracterización Físicoquímico del Almidón Nativo	20
3.2.	Evolución del grado de sustitución a diferentes temperaturas.	20
3.3.	Determinación de los parámetros cinéticos.	21
3.4.	Eficiencia de la reacción de modificación química por acetilación.....	24
3.5.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	25
3.6.	Microscopia Electrónica de Barrido.....	27
4.	CONCLUSIONES	30
5.	RECOMENDACIONES	31
6.	BIBLIOGRAFIA.....	32
7.	ANEXOS.....	38

Índice de Tablas

Tabla 1: Composición del banano variedad <i>Gran Cavendish</i>	5
Tabla 2: Parámetros de reacción con las diferentes temperaturas.	17
Tabla 3: Caracterización Físicoquímico del Almidón nativo n=3.....	20
Tabla 4: Resultados de la modificación química con Anhídrido Acético a diferentes temperaturas n=3.....	20
Tabla 5: Valores obtenidos de la Concentración en mol/L de monocetil glucosa del acetato de almidón.	22
Tabla 6: Modelo y Ecuación de orden de reacción.	23
Tabla 7: Datos Cinéticos.	23
Tabla 8: Valores de la eficiencia de reacción a las diferentes temperaturas 50°C, 60°C y 70°C.	24

Índice de Figuras

Figura 1: Estructura de unidades de glucosa (a), amilasa (b), y amilopectina (c) .	7
Figura 2: Reacción química durante la acetilación	10
Figura 3: Grado de Sustitución (GS) del almidón modificado a diferentes temperaturas.	21
Figura 4: Cinética de Orden Cero y Primer Orden.....	22
Figura 5: Dependencia lineal de $\ln k$ en relación de $1/T$	24
Figura 6: Eficiencia de reacción (RE) de la acetilación en función del tiempo de reacción y temperatura.	25
Figura 7: Curvas de TGA del almidón nativo, almidón acetilado (50°C, 5min), (60°C, 5min) y (70°C, 5min).	26
Figura 8: Curvas de TGA del almidón nativo, almidón acetilado (50°C, 30min), (60°C, 30 min) y (70°C, 30min).	27
Figura 9. Fotografía del gránulo de almidón nativo (A, B) y almidón modificado de 50°C 30min (C, D), almidón modificado 60°C 30min (E, F), almidón modificado 70°C 30min (G, H)	28

Índice de Anexos

Anexo 1: Extracción del almidón nativo	38
Anexo 2: Determinación de humedad y pH.....	38
Anexo 3: Acetilación del almidón.....	39
Anexo 4: Determinación de los grupos acetilos y Grados de Sustitución (GS) ...	39
Anexo 5: Análisis de Termogravimétrico (TGA)	40
Anexo 6: Escala de Von Loesecke para medir la maduración en las frutas de banano	41

INTRODUCCIÓN

El banano es una fruta tropical mayormente consumida por su agradable sabor y aroma con un alto valor nutricional, siendo la segunda fruta más consumida en el mundo porque contiene vitaminas A, C, B6, minerales y rica en energía, además, después del café, cacao, cereales y azúcar viene siendo la quinta materia prima más consumida mundialmente¹. Se encuentra en diversas partes de las plantas, en las cuales son: cereales, arroz, tubérculos, raíces, frutas. El almidón está estructurado de los residuos de la glucosa, por lo que están unidos en enlaces α - 1,4 y enlaces ramificados α - 1,6 el cual forman amilosa y amilopectina. Para mejorar las propiedades del almidón se realizan distintos tratamientos tanto físicos, químicos y enzimáticos³.

Por otro lado, la modificación química o física del almidón acetilado, genera dispersión, gelificación consistencia en los productos, además, ayuda a mejorar el poder aglutinante, consistencia de sus pastas y cambios de pH⁴. Para su uso depende de su Grado de Sustitución (GS) para ser utilizado en las industrias en la elaboración de productos alimentarios y no alimentarios⁵. Para realizar la acetilación del almidón en medio acuoso, se utiliza como agente modificante al anhídrido acético (AA) y como catalizador (NaOH), para lograr obtener resultados tales como; un porcentaje de acetilo (%Ac) y consecuentemente el grado de sustitución (GS) que representa al número promedio de los grupos hidroxilos que son sustituidos por los grupos acetilos en la unidad anhidroglucosa (UAG). Esta reacción se desarrolla a un pH entre 8-8,5.

Problema de la Investigación

En la actualidad se han realizado algunos estudios en base al almidón, ya que es un polímero abundante y económico, por el cual, ha sido mediante la modificación que se da dentro del gránulo de almidón es uno de los mecanismos para ampliar su utilización como por ejemplo en almidones termoplásticos insumos de los plásticos biodegradable, siendo importante para minimizar la cantidad de desechos plásticos sintéticos que no poseen esta propiedad. Por otro lado, el almidón nativo en condiciones normales contiene desventajas (pH, temperatura, presión, etc.) limitando su aplicación industrial de manera general ofreciendo una disminución en su estabilidad y resistencia al esfuerzo de corte, desintegración térmica, elevada retrogradación, incompatibilidad con algunos solventes y sinéresis, insolubles en agua fría, por lo cual la importancia de la modificación química aplicando los métodos más usuales como la oxidación, eterificación, esterificación, etc; conceden una mejor estabilidad al cambiar sus propiedades fisicoquímicas y funcionales. Considerando la eficacia y beneficios que se adquiere en los productos, empleando almidones nativos útiles, pero que debido a sus debilidades ante el proceso industrial la modificación química por acetilación es una alternativa, siendo esta una reacción de esterificación, controlado por el pH, el volumen de agente modificante, catalizador empleado, exponiéndolo a diferentes tiempos y temperaturas de reacción, cuya intención es valorar su velocidad de reacción.

Justificación

La modificación del almidón nativo tiene como objetivo mejorar las propiedades fisicoquímicas como el poder de aglutinante, estabilidad y consistencia al sufrir variación de pH y temperatura. Además, cambia su textura, solubilidad, adhesión y tolerancias a las temperaturas utilizadas en los procesos industriales. Se han desarrollado distintos métodos para producir almidones modificados con diferentes aplicaciones, siendo los métodos en general físicos, químicos y enzimáticos. El estudio cinético y el mecanismo de reacción de la acetilación del almidón nativo de banano variedad *Gran Cavendish* no ha sido estudiado ampliamente, en este proceso se emplea el Anhídrido Acético como agente modificante y como catalizador el NaOH, obteniéndose almidón acetilado, que es uno de los atractivos en la síntesis de productos no tóxicos, cuando son de bajo grado de sustitución, constantes a variación de pH y temperatura en la suspensión acuosa y insuficiente disposición a la retrogradación y sinéresis, biocompatibles y biodegradables. Por otro lado, en el proceso de la acetilación catalizada en medio básico acuoso, ocurre una secuencia de reacción en paralelo que contiene una sustitución con proceso deseado y transformaciones no anheladas, en el cual, el medio hidroliza al agente modificante incidiendo en la eficiencia de reacción, también aquello es influenciado por la fuente botánica del almidón.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la cinética de modificación por acetilación del almidón de banano variedad *Gran Cavendish* a diferentes condiciones de reacción.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar el almidón proveniente de banano variedad *Gran Cavendish*.
- Determinar el orden de reacción y sus parámetros cinéticos pertenecientes de la reacción de modificación química por acetilación del almidón de Banano variedad *Gran Cavendish* y el efecto de la temperatura en las condiciones de reacción.
- Determinar la eficiencia de la reacción por acetilación.
- Evaluar en muestras seleccionadas el comportamiento térmico y morfológico de los almidones nativos y modificados del almidón de banano variedad *Gran Cavendish*.

CAPITULO I

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1. Banano

El banano se originó en el Sudeste asiático, en diferentes regiones de India, Malasia, Nueva Guinea e Indonesia, el cual, el banano es una planta que fue cultivada hace muchos años. Esta herbácea gigante, es perteneciente a las monocotiledóneas y a la familia musácea⁶. En el siglo XX empezaron a adjuntar la mayor información acerca de la actividad bananera, a partir de esa época la producción bananera de Ecuador genera un excelente consumo interno, el cual, dieron la iniciativa a ser exportado, principalmente a países más cercanos como Chile y Perú, tomando en cuenta el tiempo de maduración del banano⁶.

Entre los alimentos más importantes del mundo se encuentra el Banano, ya que es un alimento básico, logrando utilizarse en diferentes maneras ya sea, para cocinar, asar y postres⁷. El banano es un alimento muy beneficioso para la salud, tanto para niños como adultos, debido a su valor nutricional, ayuda al sistema nervioso, funcionamiento del metabolismo y nos aporta energía a nuestro cuerpo ya que contiene además un contenido alto de potasio y vitaminas C y B6⁸.

1.1.2. Variedad *Gran Cavendish*

El banano se divide en distintas especies con frutas no comestibles, utilizadas para alimentación de ganada, fibra, etc., mientras que, existen otras variedades que son frutas carnosas, el cual, en estas se encuentran varios grupos de diploides (AA y AB) y triploide (AAA, AAB y ABB). En el grupo triploide AAA se encuentra el subgrupo *Gran Cavendish*, utilizado para exportar y para postres⁶. El banano tiene diferentes variedades de cultivo con el género *Musa* que tiene como subgrupo al *Cavendish*, en la producción mundial está representando un 43 % y 57% para consumo alimenticio⁷. La altura de esta variedad de banano es aproximadamente entre 2,8 m y 3m, siendo la planta más vigorosa y alta, ya que es muy productiva, generando un buen tamaño del fruto.

Tabla 1: Composición del banano variedad *Gran Cavendish*⁹.

Humedad (%)	74.4
Carbohidratos totales (%)	22.7
Ceniza (%)	0.7

1.2. Almidón

El almidón, es uno de los polímeros naturales más abundantes e importante para ser utilizado como materia prima a diario en aplicaciones alimenticias y no alimenticias. El diámetro de los gránulos del almidón son de 1 – 200 μm , tiene forma esférica, angular, simple o compuesta, depende de su fuente botánica³. Además, es una molécula de reserva que se encuentra en diversas partes de las plantas, en las cuales son: cereales, arroz, tubérculos, raíces, frutas. Se considera que en la pulpa de banano verde en maduración logra tener valores de 70 y 80% en almidón al estar seco. También, este almidón a las enzimas α -amilasa y glucoamilasa es resistente¹⁰. Está compuesto químicamente por unidades de glucosa y se graniza en discretas partículas genéricamente llamados gránulos, su morfología y tamaño varían dependiendo de la fuente vegetal¹¹.

Un almidón estimado contiene 2 estructuras: con un 25% de amilosa, que es un polímero lineal y 75% de amilopectina, es un polímero ramificado¹² en dependencia de su fuente botánica. El almidón nativo reduce su utilización en industrias, ya que tiene limitación funcional como: resistencia baja a tensión de cizallamiento, retrogradación y descomposición térmica, hidrofílico, y demás deficiencias que limitan su aplicación industrial, el cual son debido a la menor estabilidad térmica y resistencia de corte, pérdida de textura durante su mezclado, para la cual una posible solución es su modificación química³. Mediante algunas condiciones de proceso como cillazamiento mecánico, presencia de plastificante y temperatura, el almidón nativo logra convertirse en almidón termoplástico.

Durante la plastificación, el almidón nativo es convertido de una material semicristalino a un material amorfo, sustituyendo los puentes de hidrogeno que están entre las macromoléculas de la amilosa y amilopectina formadas con el plastificante, logrando como resultado al almidón termoplástico. Siendo muy hidrofílico el cual es una desventaja, ya que existen los grupos hidroxilos enlazados en las unidades glucosídicas formadas por el polisacárido. En la retrogradación la concentración del plastificante tiene un rol muy importante, ya que cuando el plastificante tiene más de un 25% logra limitar la retrogradación en el almidón. El almidón termoplástico se lo conoce como un material reversible y logra insertarse en el suelo como abono orgánico, por dicha razón, se cree que es muy importante para disminuir los desechos plásticos sintéticos del planeta.

1.2.1. Estructura del Almidón

El almidón está estructurado por unidades anhídrido glucosa (UAG), compuesto por la amilosa en donde se encuentra de manera lineal en enlaces α - 1,4 y amilopectina de manera ramificada en los enlaces α - 1,6. Los gránulos del almidón se pueden presentar de la siguiente manera: elongadas, esféricas o aplanadas y esto en dependencia de su fuente botánica. Las moléculas de amilosa son pequeñas en relación a la moléculas de amilopectina⁵. La amilosa es un polímero lineal con unidades anhídrido glucosa unidas por enlaces glucosídicos α -D (1,4) su peso molecular es de 106gr/mol, con un grado de polimerización de 250-1000 unidades D-glucosa¹³. El almidón contiene un 20 y 25 % de amilosa, tienen las cadenas en forma de hélice. La estructura tiene grupos hidrófilos que se encuentran al exterior y los grupos hidrófobos están al interior de su hélice. Además, logra formar complejos como ácidos grasos y yodo¹⁴.

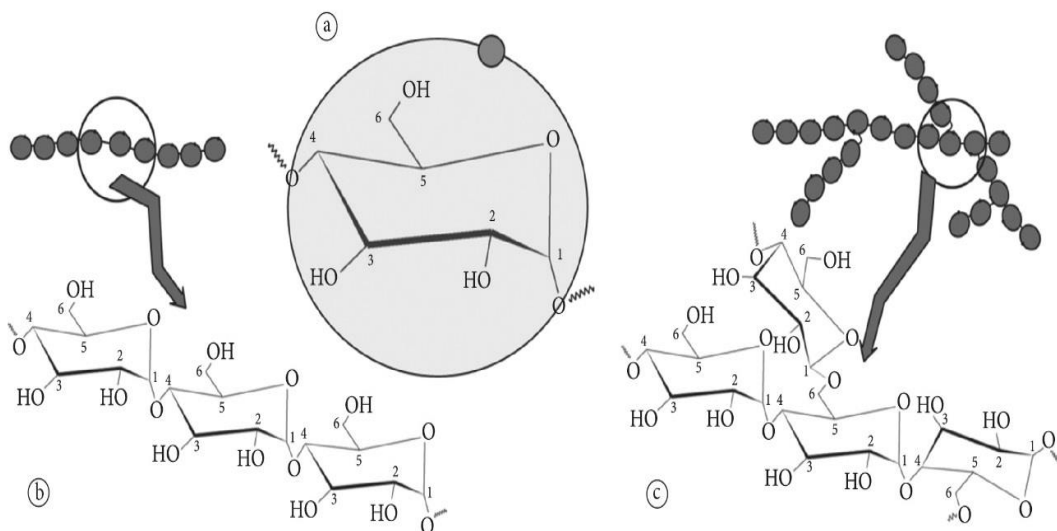


Figura 1: Estructura de unidades de glucosa (a), amilosa (b) y amilopectina (c)¹⁵.

En la amilosa los polímeros se agrupan muy estrechamente cuando se forman los puentes de hidrogeno entre los hidroxilos, el cual reducen la afinidad con el agua. Al ser de forma lineal benefician la elaboración de las películas fuertes.

La amilopectina es un polisacárido es una molécula más grande que se encuentra en la naturaleza, formada por unidades glucosídicas (α -D-glucosa) de forma ramificada unidas con enlaces α -D (1,4) y α -D (1,6), cada ramificación contiene entre 20 a 30 unidades glucosídicas¹³. El almidón contiene un 70 y 75% de amilopectina dependiendo de su fuente botánica. Las ramificaciones de la

amilopectina tienen forma doble hélice en grupos cristalinos¹⁴, y tiene un aproximado de 100000 molécula de glucosa⁵.

Las estructuras lineales de la amilopectina son cortas y forman complejos de color rosa por el yodo, mientras que con ácidos grasos no se logra formar complejos. Además, permite formar hélices cortas para introducir dentro de ella pequeñas moléculas. Los enlaces α -D (1,6), es donde se forman las hélices, formando solo hélices cortas con la parte lineal de la molécula⁵.

1.3. Propiedades funcionales del Almidón.

La longitud de las cadenas de α -glucano, la relación amilosa/amilopectina y el grado de ramificación de la amilopectina define el tamaño, la estructura y utilidad particular de los gránulos de almidón de cada especie de planta¹⁵. Las propiedades funcionales más importantes en las que se puede determinar el uso del almidón son: la retención de agua, la retrogradación del almidón, solubilidad, poder de hinchazón, absorción de agua¹⁶. Al realizarse el tratamiento hipotérmico genera modificaciones físicas que cambian su estructura⁵.

1.3.1. Gelatinización.

La gelatinización es un proceso irreversible e incluye la hinchazón granular, fusión cristalina y solubilización del almidón¹⁷. Este es el primer cambio que sufren los gránulos de almidón cuando se agrega agua caliente, destruyendo su estructura cristalina, el cual, en este proceso el orden molecular entre los gránulos es destruido provocando que empiece a desaparecer la zona cristalina causando una mayor viscosidad y pegado, a esto se lo conoce como temperatura de gelatinización¹⁶. Al colocar más calor, la molécula de agua que están cubriendo los gránulos en su interior hacen que se rompan los enlaces de hidrógeno, provocando la hinchazón, siendo ya irreversible después de haber tenido una Temperatura máxima, llamada temperatura de gelatinización⁵. Sin embargo, existen gránulos de almidón más resistentes a mayor temperatura, debido a que tienen distintas relaciones amilosa/amilopectina y en relación a la fuente botánica llegando a una diferencia de hasta 10°C para sé que gelatinice¹⁸.

Después de haber absorbido agua y aumentar su volumen también aumenta su viscosidad, logrando que se rompan y suceda un esparcimiento de amilosa y

amilopectina, formando una mezcla de moléculas disueltas en amilopectina e hinchazón rica en amilopectina⁵.

1.3.2. Retrogradación

Es un proceso que sucede cuando las moléculas de los gránulos de almidón gelatinizados empiezan a reasociarse de una forma sistemática. Mediante la retrogradación se produce gel de almidón que puede llegar a contener una baja solubilidad cuando empieza a enfriarse debido a la recristalización de las moléculas de almidón¹⁶. En la retrogradación del almidón, tanto corta y la de largo plazo, pueden ocurrir varios cambios físicos, que el almidón gelatinizado cambia de su estado amorfo, produciendo mayor viscosidad y mayor grado de cristalinidad¹⁹.

1.4. Usos del Almidón

Al almidón nativo se lo utiliza en productos alimenticios y en las industrias como materia prima un 75%, por ejemplo en la industrias de cartón y papel, adhesivos, textiles, farmacéuticos y otros⁵. También ha sido utilizado en aplicaciones termoplásticas mecánicas y térmicas con mejores propiedades, materiales de embalaje biodegradables y películas delgadas y en productos alimenticios³.

1.5. Modificaciones del almidón.

La modificación del almidón nativo consiste en mejorar sus propiedades, por lo que incluye varios factores, entre ellos, el tipo de tratamiento, la temperatura y el tiempo, el cual depende del tipo de alimento que sea utilizado²⁰. Existen distintos tipos de modificaciones que son: físico, químico y enzimáticos²¹, en esta investigación nos ajustamos en la modificación química por esterificación con anhídrido acético (acetilación).

1.5.1. Acetilación del almidón.

La acetilación del almidón es una modificación química que transforma los grupos hidroxilos de los monómeros de glucosa en grupos acetilados funcionales (CH_3CO), provocando la alteración de la estructura molecular del almidón, reaccionando los grupos hidroxilos que se encuentran en los C_2 , C_3 y C_6 sustituyéndose por grupos acetilos¹⁵. Los almidones acetilados son producidos con el uso de reactivos como el anhídrido acético, acetato de vinilo, con un agente alcalino (NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que actúan como catalizador²², por el cual, la acetilación es una

esterificación de grupos hidroxilo en la unidad de anhidroglucosa de la molécula de almidón²³.

Al ingresar los grupos acetilos comprime la resistencia de los enlaces entre las moléculas de almidón, aumentando su capacidad de hinchamiento y la solubilidad a diferencia del almidón nativo. La aparición de enlaces de hidrogeno en el almidón acetilado está limitada por la fuerza de repulsión electrostática de la molécula de almidón¹⁵. El almidón acetilado está determinado por aplicaciones mediante su grado de sustitución (GS) con un porcentaje bajo (0,01- 0,2) siendo utilizado para varias aplicaciones en películas biodegradables, estabilizadores, texturizadores, adherentes, espesantes, agente de encapsulación y alimentaria.

El acetato de almidón es resistente a altas temperaturas y acidez, por dicha razón los de alto grado de sustitución no son usadas para varias aplicaciones alimenticias²⁴. Por lo tanto, cuando el GS de los almidones acetilados son altos de (2 -3) son utilizados para la aplicación de industrias como para material de recubrimiento, aglutinante de comprimido, adhesivos termoplásticos y filtro de cigarro²⁵.

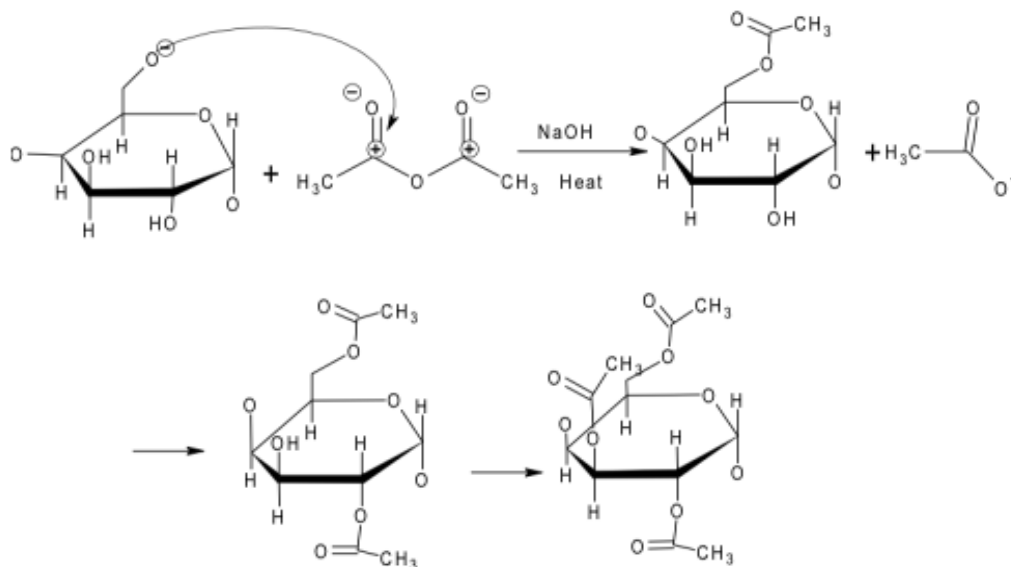
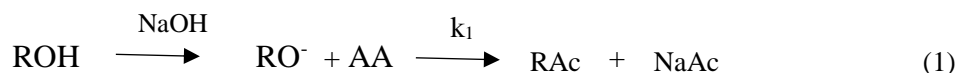


Figura 2: Reacción química durante la acetilación²⁶.

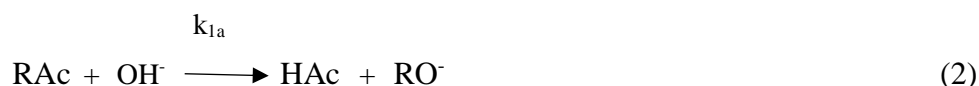
1.6. Mecanismo de reacción

La molécula de almidón esta estructura por la unión de anhidroglucosa, que se enlaza al grupo hidroxilo (ROH), este se moviliza liberando un hidrogeno (RO⁻)

para poder sustituir los grupos acetilos derivados del anhídrido acético (AA) y como resultados los que no fueron sustituidos son hidrolizados a NaAc²⁷:



Mediante este medio de reacción ayuda a la formación del éster del almidón que logre ser reversible, así obteniendo ácido acético (HAc) como producto final y RO⁻ :

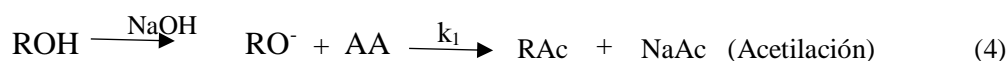


Cuando el agente modificante es atacado en el medio de reacción, el Anhídrido acético (AA) puede formarse a HAc e hidrolizase a NaAc:



En caso de que el medio de reacción no es acuoso la ecuación 2 y 3 en muy poca extensión se desarrollan, mientras que, en medio básico acuoso asumen a ser calificadas las reacciones como no deseadas²⁷.

No logra depreciarse frente a la acetilación, la velocidad de hidrolisis del Anhídrido. Por ello, en el mecanismo se detalla dos reacciones para la evaluación cinética:



1.6.1. Determinación de la concentración de acetato de almidón con el grado de sustitución (GS).

El grado de sustitución GS se lo determina mediante titulación de los almidones acetilados obtenidos de análisis alcalino mediante 2 métodos: Inicialmente, por los grupos acetilo y segundo mediante titulación. Los porcentajes de grupos acetilos y grado de sustitución nos ayudan a conocer el grado de modificación obtenido, pero no definir su posición estructural para la sustitución, por lo que las concentraciones no son directas²⁷. Las sustituciones nucleofílica pueden realizarse en los C₂, C₃ y C₆, el cual, donde se realiza la mejor suspensión acuosa es en el C₆ que es la monoacetil glucosa. Mediante la siguiente relación del GS y la fracción molar se determina así²⁷:

$$GS = \sum_{i=0}^{i=3} iXi \quad (6)$$

Donde, X_i = Fracción molar del acetato de almidón, por mol de almidón nativo colocado al reactor y $i= 0$ para glucosa, 1 glucosa monoacetilada, 2 glucosa diacetilada y 3 glucosa triacetilada²⁷.

Cuando existen grados de sustitución bajos, es probable que sea muy baja la formación de glucosa di y triacetilada respecto a la monoacetilada, considerando la relación entre fracción molar del monoacetil glucosa y GS como en la ecuación (6) como $GS \approx X_1$.^{27, 28}.

$$C_1 = \frac{GS.Nt}{V} \quad (7)$$

Donde, C_1 = Concentración en mol/L de monocetil glucosa del acetato de almidón.
 N = Moles totales del almidón nativo y V = Volumen del reactor.

1.7. Determinación del orden de reacción.

La reacción química es el proceso donde una o más sustancias de reactivos se transforman en otros llamados productos, por el cual, se rompen los enlaces producidos por los reactivos, formando enlaces nuevos, obteniendo un producto diferente²⁹. Para determinar el orden de reacción existen dos métodos diferencial e integral, el cual, al orden de reacción se le denomina factor exponencial de la concentración que está siendo analizado, el cual en esta investigación se llevara a cabo el método integral. En algunos casos la velocidad de reacción se presenta en una ecuación matemática así:

$$v = k[A]^a [B]^b \quad (8)$$

1.7.1. Método Integral

Este método es utilizado con un método prueba y error, logrando admitir en qué orden de reacción está establecido, ya sea de orden cero, primer orden o segundo orden.

1.7.1.1.Reacción de Orden Cero

Para determinar la Formación del producto (B) mediante las reacciones de orden cero son a partir de:

$$v = \frac{d[B]}{dt} = k[B]^0 = k \quad (9)$$

Siendo $[B]_0$ y $[B]$ las concentraciones y los tiempos $t = 0$ y t , obteniendo las siguientes ecuaciones:

$$\int_{[B]_0}^{[B]} \frac{d[B]}{[B]} = k \int_0^t dt \quad (10)$$

$$[B] \frac{[B]}{[B]_0} = k[t]_0^t \quad (11)$$

$$[B] - [B]_0 = kt \quad (12)$$

$$[B] = [B]_0 + kt \quad (13)$$

Mediante el cual, la que se adquiere de forma general de una recta es la ecuación 13:

$$y = mx + b \quad (14)$$

En donde m es igual a k que es la pendiente, y b la ordenada en el origen que es igual a $[B]_0$.

1.7.1.2.Reacción de Primer Orden.

Para realizar una reacción de primer orden es a través de la ecuación:

$$v = \frac{d[B]}{dt} = k[B] \quad (15)$$

A partir de la ecuación 15, para las concentraciones se reordena e integra entre los límites $[B]$ y $[B]_0$ y para los tiempos entre t y $t = 0$, se logra las siguientes ecuaciones:

$$\frac{d[B]}{dt} = k[B] \quad (16)$$

$$\frac{[B]}{[B]_0} = k dt \quad (17)$$

$$\text{Ln} \frac{[B]}{[B]_0} = k t \quad (18)$$

$$\text{Ln}[B] - \text{Ln}[B]_0 = kt \quad (19)$$

$$\text{Ln}[B] = \text{Ln}[B]_0 + kt \quad (20)$$

$$k_1 = \frac{\ln\left(\frac{[B]_0}{[B]}\right)}{t} \quad (21)$$

La ecuación que se ha semeja a la ecuación 14 es la ecuación 21, tiene la forma de la recta, ya que m sigue siendo la pendiente y a diferencia de b que es ordenada en el origen igual a $\ln[B]_0$.

1.8. Ecuación de Arrhenius.

La ecuación de Arrhenius está relacionado entre la temperatura y la energía de activación que es utilizada para determinar la energía promedio que las moléculas deben obtener en la reacción. Cuando en las reacciones complejas contengan tres velocidades específicas, no es necesario que se verifique la ecuación y si se verifica, los parámetros calculados son muy limitados. Usando la ecuación de la siguiente manera²⁹:

$$k = k_0 e^{-\frac{Ea}{Rt}} \quad (22)$$

En donde k_0 es el factor de frecuencia o la constante de temperatura, R la constante de los gases, T la temperatura y Ea la energía de activación.

La energía de activación es muy empleada en la cinética, ya que se puede determinar la energía mínima que sea necesaria para que logre originarse una reacción química dada. Además, al tomar logaritmos la expresión queda de la siguiente manera sí que toma las dos partes²⁹:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Ea}{Rt} \quad (23)$$

1.9. Eficiencia de Reacción de Acetilación.

La eficiencia de reacción cuyo fundamento es el porcentaje de acetilo (%Ac) que se basa en la introducción del grupo acetato en los carbonos 2,3 y 6, el cual es un parámetro importante de analizar³⁰. Para determinar el % acetilo teórico se utiliza la siguiente formulación:

$$\%Acetilo\ Teorico = \frac{A(0,4215)}{100+M(0,4215)} \quad (24)$$

Donde, A es el peso gr del Anh. Acético usado por cada 100gr de almidón y M es el peso gr de la muestra. A continuación la ecuación para determinar la eficiencia de reacción (RE).

$$\%Eficiencia\ de\ Reaccion\ (RE) = \frac{\%Acetilo\ real}{\%Acetilo\ Teorico} \times 100 \quad (25)$$

CAPITULO II

2. METODOLOGIA

2.1. Materiales y Métodos

Para llevar a cabo la consiguiente investigación se utilizó los siguientes reactivos, materiales y equipos.

2.1.1. Reactivos

- Almidón Nativo
- Ácido Cítrico al 3%
- Anhídrido acético
- Ácido clorhídrico (HCl) 0,8N
- Hidróxido de sodio (NaOH) al 3%
- Hidróxido de sodio (NaOH) al 0,45 N
- Fenolftaleína
- Alcohol etílico al 96%
- Gas Nitrógeno
- Agua destilada

2.2.2. Materiales

- Guantes
- Mascarilla
- Mandil de laboratorio
- Vasos de precipitación de 100, 250, 500 y 1000 mL
- Probeta de 100mL
- Bureta de 50 mL
- Soporte de bureta
- Balón volumétrico de 1000mL
- Embudo
- Soporte de embudo
- Capsula
- Pipeta de 10mL
- Frascos ámbar de 60mL
- Papel filtro

- Espátula
- Tamiz de malla
- Bandejas de aluminio
- Pinza
- Peletizador
- Disco o porta crisol
- Crisol
- Cinta de carbono doble haz.
- Portamuestra.

2.1.3. Equipos

- Balanza analítica
- ph-metro
- Estufa de calentamiento
- Desecador
- Termómetro
- Equipo de agitación y calentamiento
- Centrifuga
- TGA2 METTER TOLEDO
- Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) TESCAN MIRA 3.
- Evaporizador de Oro Sputter Coating Q105R

2.2. Recolección de Banano Variedad *Gran Cavendish*.

Se realizó la recolección del banano variedad *Gran Cavendish* en la Bananera Santa Bárbara, situada en El Retiro en la provincia de El Oro, los cuales se encontraban en estado verde con un índice de madurez 1 según la escala de Von Loesecke (Ver Anexo N 6) para conocer la etapa de maduración en el banano, siendo en un periodo de 9 a 10 semanas y un calibre de 39 a 46 cm para la extracción del almidón nativo.

2.3. Desarrollo Experimental

2.3.1. Extracción del almidón

Se pelaron y cortaron en rodajas de 0,5 a 1 cm de largo, colocándolo en un recipiente con agua en relación 1:1,5 con una solución antioxidante de ácido cítrico (3% conc.). Para la molienda húmeda se lo realizó en una licuadora casera, luego se cribó por medio de un lienzo, realizando varios lavados hasta que el líquido de

salida no tenga más residuos de almidón, dejándolo reposar para que el almidón logre sedimentarse. Posteriormente la suspensión resultante se lo coloco en una centrifuga marca Corning LSE a 5000 rpm por 3 minutos, eliminando el sobrenadante en agua destilada y quedando solo el almidón. Por último, se secó en estufa MERMET de 108 lt a 40-55°C³¹.

2.4. Caracterización Físicoquímica del almidón nativo

En el análisis químico, se realizó la determinación de humedad basado en la metodología AOAC 20th 950.46 B* ISO 6496:1999 (A PI-5.8-04-01-00B2 7), cenizas por el método INEN 14:1983 (API -5.8-04-04-00B21) y para la determinación del pH se utilizó el método potenciómetro³².

2.5. Estudio Cinético

Se estableció un estudio cinético basándonos en una relación de 0,4 gr NaOH/g Almidón Nativo, el catalizador se estableció en un volumen de 500 mL de NaOH al 3% y 40 g de Almidón Nativo variedad *Gran Cavendish*.

Tabla 2: Parámetros de reacción con las diferentes temperaturas.

Tiempo (min)	Volumen Anh. Acético (mL)	Relación NaOH/Almidón Nativo (g)	Volumen Catalizador (mL)	pH
5	17	0,4	500	8 – 8,5
15	17	0,4	500	8 – 8,5
30	17	0,4	500	8 – 8,5
45	17	0,4	500	8 – 8,5

Fuente: Elaboración Propia

2.6. Acetilación del almidón

La acetilación del almidón se realizó mediante una modificación basada en otros autores²⁵. Antes de la acetilación, el almidón se secó en un horno durante 24 horas a 40–55 ° C. El almidón nativo, se pesó 40g y se colocó con 100 mL de agua destilada, luego se agregó gota a gota 17 mL de anhídrido acético, agitando y añadiendo una solución acuosa al 3% de NaOH, con Temperaturas (50, 60, 70) ° C, mantenido a esta temperatura durante los tiempos propuestos (5, 15, 30, 45) min, conservando un pH con un intervalo de 8 - 8,5. Al finalizar la reacción, se agregó

HCl al 0,8N hasta obtener un pH de 4,5. Posteriormente, fue lavado 2 veces con agua destilada y centrifugado de 950 rpm por 10 min, siendo lavado una vez más con alcohol etílico al 96%, el almidón acetilado se secó a 40°C por 24 h. Los productos secos se molieron antes de las siguientes pruebas.

2.7. Determinación de grupos Acetilos, grado de sustitución (GS) y eficiencia de la reacción (RE).

Para realizar estos análisis, se usó la metodología ²⁵. Principalmente, se pesó 1g en base seca a un vaso de precipitación de 250 mL, se agregó 50 mL de agua destilada y 2 gotas de fenolftaleína, para neutralizar la muestra se utilizó NaOH al 0,01 N, consecutivamente se añadieron 25 mL de NaOH a 0,45 N agitando constantemente durante 30 minutos.

A continuación, las muestras fueron tituladas con HCl al 0,8 N utilizando fenolftaleína como indicador, además, fue valorado el blanco usando almidón nativo, utilizando el mismo procedimiento. El porcentaje de grupos acetilos sustituidos, se determinó basándonos en el volumen del HCl 0,8N consumido como se muestra en la ecuación 1; donde 0,043 es el miliequivalente del grupo acetilo.

$$\%Acetilos = \frac{\text{mL blanco} - \text{mL muestra} (N \cdot 0,043 \cdot 100)}{\text{Peso muestra base seca (g)}} \quad (26)$$

El GS es calculado mediante la ecuación 26, donde el valor 162 equivale al peso molecular de la unidad anhidro glucosa²⁵.

$$GS = \frac{162 \cdot \%Acetilos}{4300 - (42 \cdot \%Acetilos)} \quad (27)$$

Donde, 162 es el peso molecular de la Unidad anhidroglucosa, 42 es el peso molecular del grupo $\text{CH}_3\text{-C=O}$ Y 4300 es 100 por el peso molecular del grupo $\text{CH}_3\text{-C=O}$.

Para determinar el % acetilo teórico se utiliza la siguiente formulación:

$$\%Acetilo \text{ Teorico} = \frac{A(0,4215)}{100 + M(0,4215)} \quad (28)$$

Donde, A es el peso gr del Anh. Acético usado por cada 100gr de almidón y M es el peso gr de la muestra.

Para determinar la eficiencia de reacción se utilizó la siguiente formulación³⁰:

$$\%Eficiencia\ de\ Reaccion\ (RE) = \frac{\%Acetilo\ real}{\%Acetilo\ Teorico} \times 100 \quad (29)$$

2.8. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico estudia el comportamiento térmico con atmósfera inerte y atmósfera oxidante, determina en una muestra la pérdida de masa en función de su temperatura³³.

El análisis de TGA³⁴, se realizó mediante un analizador Térmico (STAR^e System TGA2 METTLER TOLEDO). Se taro el crisol de cerámica de 70 µl, seguidamente se pesó 5 mg de muestra, colocándolas en una bandeja de platino se calentó de 25°C a 550°C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Cada muestra fue analizada con una atmósfera de nitrógeno con una velocidad de flujo de 10mL/min. Cada curva fue observada en un monitor con un software METTLER STAR^e Default DBV14.00.

2.9. Microscopia Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope) utiliza electrones para crear una imagen de los aspectos morfológicos de distintos materiales³⁵.

Al almidón nativo y 3 muestras de almidón modificado se les realizó el análisis en un Microscopio Electrónico de Barrido²⁵. Cada muestra fue colocada en un portamuestra con cinta de carbón doble faz, con una cobertura de Oro para mejorar su contraste y prevenir cualquier daño provocado por el haz de electrones, para este fin se usó un evaporizador de Oro Sputter Coating Quorum Q105R bajo las siguientes condiciones: 15mA y 80 mTorr por 60 segundos, produciendo una capa de un espesor aproximado de 20nm. Las observaciones en el SEM se realizaron con el detector de Electrones Retrodispersados (BSE) a 10kV. Las fotografías de los gránulos de almidón nativo y modificado fueron tomadas con una magnificación de 2.87kX y 667X.

CAPITULO III

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización Físicoquímico del Almidón Nativo

En la tabla 3, se observan los datos obtenidos del % de Humedad, % de Cenizas y pH, el cual, nos damos cuenta que tiene similitud con dicho autores^{12, 39}.

Tabla 3: Caracterización Físicoquímico del Almidón nativo n=3.

Parámetro	Valor
% Humedad	7,04 ± 0,072
% Cenizas	3,05 ± 0,083
pH	4,06 ± 0,032

Fuente: Elaboración propia

3.2. Evolución del grado de sustitución a diferentes temperaturas.

Al realizar una modificación química de almidón como consecuencia de la reacción se conoce primero el porcentaje de acetilo y seguidamente el grado de sustitución (GS) para conocer al número de los grupos hidroxilos remplazados por la unidad anhidroglucosa (UAG). Como resultado el grado de sustitución (GS) en función del tiempo y temperatura, fue aumentando a medida que iba aumentando la temperatura y el tiempo de reacción de 5 a 45 min. Estableciendo un valor promedio de cada resultado obtenido como indica la Tabla 4:

Tabla 4: Resultados de la modificación química con Anhídrido Acético a diferentes temperaturas n=3.

Tiempo (min)	Vol. de AA (mL)	Vol. NaOH 3% (mL)	50°C		60°C		70°C	
			% Ac.	GS	% Ac.	GS	% Ac.	GS
5	17	500	1,72	0,065±0,001	6,536	0,263±0,010	10,66	0,448 ± 0,003
15	17	500	2,67	0,103 ± 0,004	7,25	0,293 ± 0,005	11,35	0,479 ± 0,004
30	17	500	4,65	0,183 ± 0,027	8,12	0,332 ± 0,020	12,38	0,496 ± 0,001
45	17	500	7,11	0,287 ± 0,002	9,976	0,416 ± 0,012	13,76	0,596 ± 0,001

Fuente: Elaboración propia.

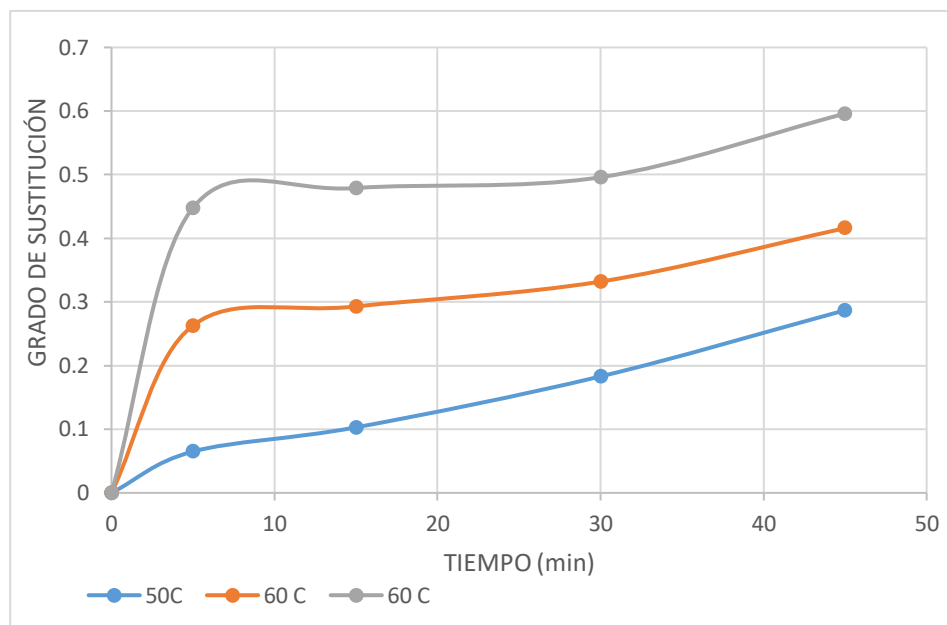


Figura 3: Grado de Sustitución (GS) del almidón modificado a diferentes temperaturas.

En la figura 3, podemos observar como incrementa gradualmente los grados de sustitución (GS) a medida que iba aumentando su tiempo y temperatura, obteniendo entre 5 min y 45 min valores de 0,065- 0,287 a 50°C , 0,263 – 0,416 a 60°C y 0,448- 0,596 a 70°C.

Esto indica que a medida que avanzaba la reacción de acetilación, el monómero de anhídrido acético contiene una alta concentración conduciendo a una mayor disponibilidad de moléculas de acetatos en el almidón y activando los grupos hidroxilos del almidón para provocar un ataque nucleofílico en las unidades de anhídrido. Siendo esta la tendencia similar a los resultados obtenidos por otros autores^{27, 30} el cual también obtuvieron valores con un incremento de GS.

3.3.Determinación de los parámetros cinéticos.

Se desarrolló un estudio cinético a diferentes temperaturas 50° C, 60° C y 70° C y tiempos de reacción, en donde se tabuló en la tabla 4 correspondiente al grado de sustitución (GS), y mediante la ecuación 7 a la cual representa la Concentración en mol/L de monocetil glucosa del acetato de almidón con respecto a todos los tiempos de reacción establecidos. Demostrado en la tabla 5.

Tabla 5: Valores obtenidos de la Concentración en mol/L de monocetil glucosa del acetato de almidón.

	50°C		60°C		70°C	
Tiempo (min)	GS	C (mol/L)	GS	C (mol/L)	GS	C (mol/L)
5	0,065	0,016035426	0,263	0,0648818	0,448	0,11051712
15	0,103	0,025409983	0,293	0,07228277	0,479	0,11816451
30	0,183	0,045145892	0,332	0,08190108	0,496	0,12235824
45	0,287	0,070802573	0,416	0,10262673	0,596	0,14702724

Fuente: Elaboración Propia.

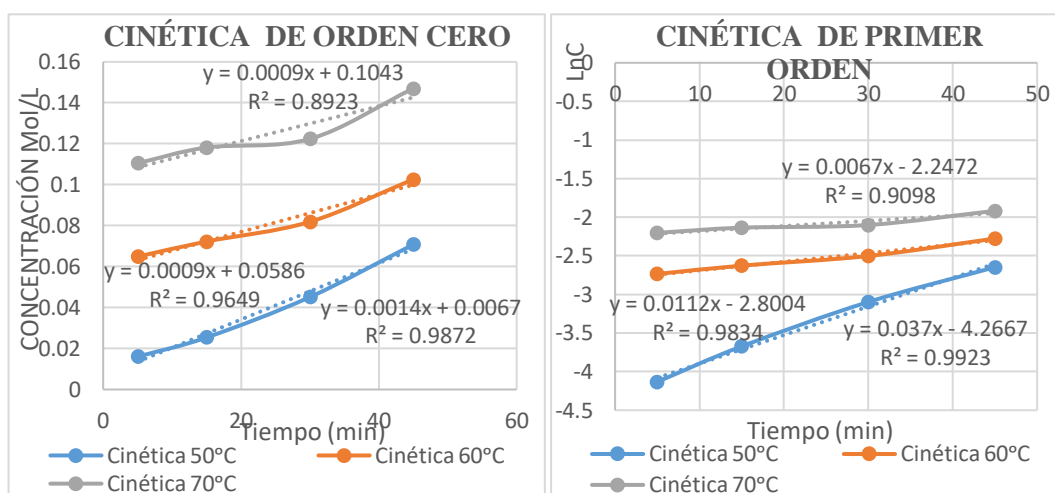


Figura 4: Cinética de Orden Cero y Primer Orden.

En la figura 4, La regresión Lineal evidencia que el mejor ajuste a las tres temperaturas estudiadas corresponde a una cinética de primer orden hecho que coinciden con dichos autores²⁷, el cual, también lograron obtener un cinética de primer orden y que la constante de velocidad aumenta a medida que aumentan las temperaturas como se demuestra en la siguiente tabla 6:

Tabla 6: Modelo y Ecuación de orden de reacción.

T (° C)	Modelo y Ecuación de Orden Cero	R ²	Kmin ⁻¹	Modelo y Ecuación de Primer Orden	R ²	Kmin ⁻¹
50	y = 0,0014x + 0,0067	0,9872		y = 0,037x - 4,2667	0,9923	
	C = 0,0014t + 0,0067	0,9872	0,0014	Ln C = 0,037t - 4,2667	0,9923	0,037
60	y = 0,0009x + 0,0586	0,9646		y = 0,0112x - 2,8004	0,9834	
	C = 0,0009t + 0,0586	0,9646	0,0009	Ln C = 0,0112t - 2,8004	0,9834	0,0112
70	y = 0,0009x + 0,1043	0,8923		y = 0,0067x - 2,2472	0,9098	
	C = 0,0009t + 0,1043	0,8923	0,0009	Ln C = 0,0073t - 2,2472	0,9098	0,0067

Fuente: Elaboración propia.

Con los valores obtenidos de las constante de velocidad pertenecientes a la reacción de modificación química por acetilación se procedió a realizar una gráfica para obtener los valores de la Energía de activación (Ea), debido a la influencia en la temperatura de reacción estudiada, por tal motivo se relacionó este parámetro con la constante de velocidad de acuerdo con la ecuación 22 de Arrhenius.

$$k = k_0 e^{-\frac{Ea}{Rt}} \quad (22)$$

Mediante la resolución matemática de esta ecuación, el cual, nos permite graficar los logaritmos naturales de la constante cinética de primer orden en función del inverso de la temperatura de reacción en grados absolutos, por lo tanto, la energía de activación se determina mediante la pendiente de la recta.

Tabla 7: Datos Cinéticos.

Temperatura (°k)	1/t (°k)	Constante de velocidad k(min ⁻¹)	Ln k
50	0,003095975	0,037	-3,296837366
60	0,003003003	0,0112	-4,491841501
70	0,002915452	0,0067	-5,02068563

Fuente: Elaboración Propia.

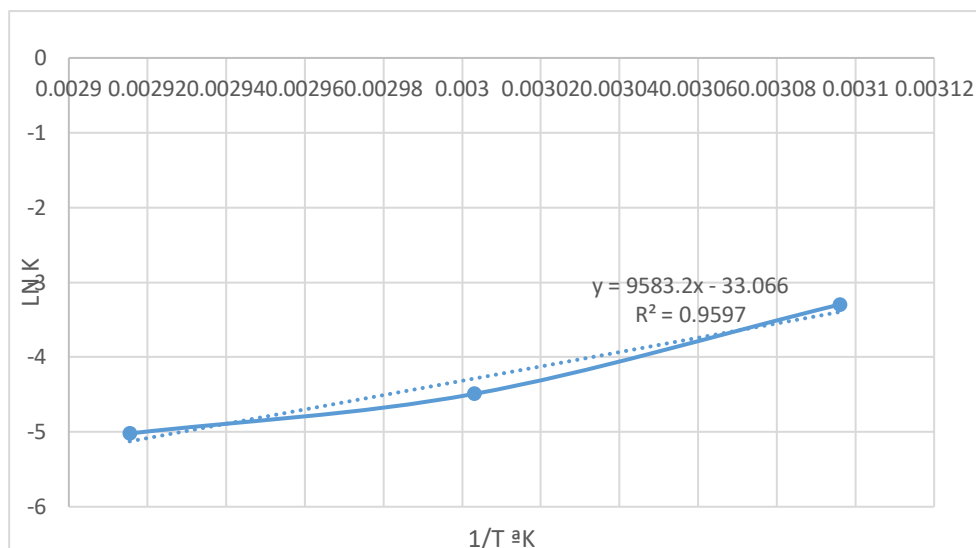


Figura 5: Dependencia lineal de ln k en relación de 1/T.

Mediante la ecuación de Arrhenius, se puede obtener una línea recta con el valor del $\ln k_0$ con respecto a $1/T$. En la figura 5 se obtiene la pendiente perteneciente a la ecuación de la recta y esta tiene relación con $-E_a/R$, obteniéndose el valor de la energía de activación de $79636,392 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$. La energía de activación del proceso químico de acetilación tiene una tendencia a ser elevado, estando en dependencia a la fuente botánica del almidón y el agente esterificante, tal efecto es reportado por dichos autores²⁷.

3.4. Eficiencia de la reacción de modificación química por acetilación.

La eficiencia de reacción es un parámetro importante en el estudio de mecanismo de la reacción de acetilación, ya que en el mecanismo de reacción puede obtenerse reacciones no deseadas. En la tabla 8, determinamos los valores de eficiencia de reacción basándonos en la ecuación 29, cuyos resultados se detallan a continuación:

Tabla 8: Valores de la eficiencia de reacción a las diferentes temperaturas 50°C , 60°C y 70°C .

Tiempo (min)	%RE (50°C)	%RE (60°C)	%RE (70°C)
5	10,39	39,49	64,41
15	15,95	43,80	68,58
30	28,09	49,06	74,80
45	42,96	60,27	83,14

Fuente: Elaboración Propia.

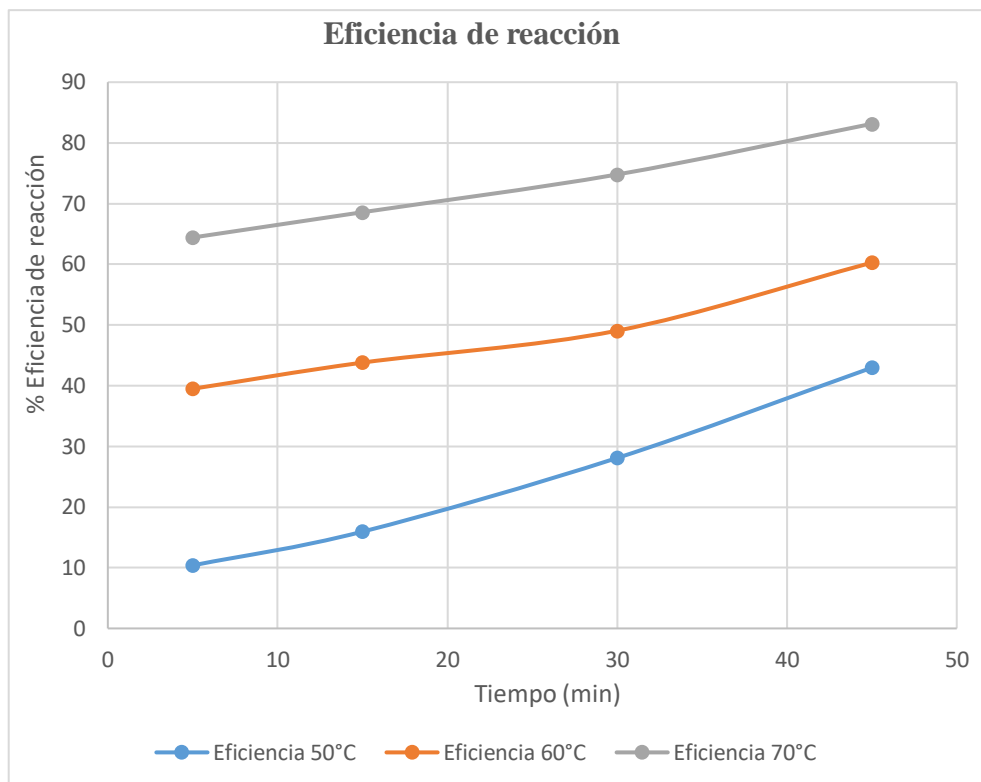


Figura 6: Eficiencia de reacción (RE) de la acetilación en función del tiempo de reacción y temperatura.

En la figura 6, de la eficiencia de reacción RE en función de los tiempos de reacción, se acrecienta, a medida que se incrementa el tiempo y la temperatura, obteniendo un incremento del RE, a 50°C el RE aumentó de 10,39% a 42,96%, el RE a 60°C fue de 39,49% a 60,27%, y el RE a 70°C fue de 64,41% a 83,14%. Esto logra indicar que después de la modificación del almidón sufrieron cambios estructurales en las moléculas de almidón nativo^{27, 30}.

3.5. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) fue realizado para conocer si existe cambio en la estabilidad térmica del almidón nativo con diferencia del almidón acetilado utilizando 5,085 mg de cada muestra. En la figura 7 se puede observar los resultados obtenidos del TGA del almidón nativo, almidón acetilado (50°C, 5 min), (60°C, 5 min) y (70°C, 5 min). La descomposición inicial del almidón nativo y modificado comenzó en 271°C y terminó en 335°C, mientras que el calentamiento adicional a 550°C proporcionó como consecuencia la carbonización y formación de cenizas del almidón nativo y modificado. Se obtuvo para el almidón nativo una pérdida de peso de 4,402 mg, mientras que, la pérdida de peso de los almidones acetilados obtenidos

a 50°C, 60°C y 70°C y con tiempo de reacción de 5 min es de 4,357 mg, 4,132 mg y 3,925 mg. Para los almidones acetilados la descomposición inicial fue diferente al almidón nativo con pérdidas de pesos menores. Estableciendo que el almidón nativo en la etapa 2 obtiene mayor pérdida de peso que los almidones acetilados, ya que han perdido peso más rápido, obteniendo como producto final la formación de cenizas^{28, 36}.

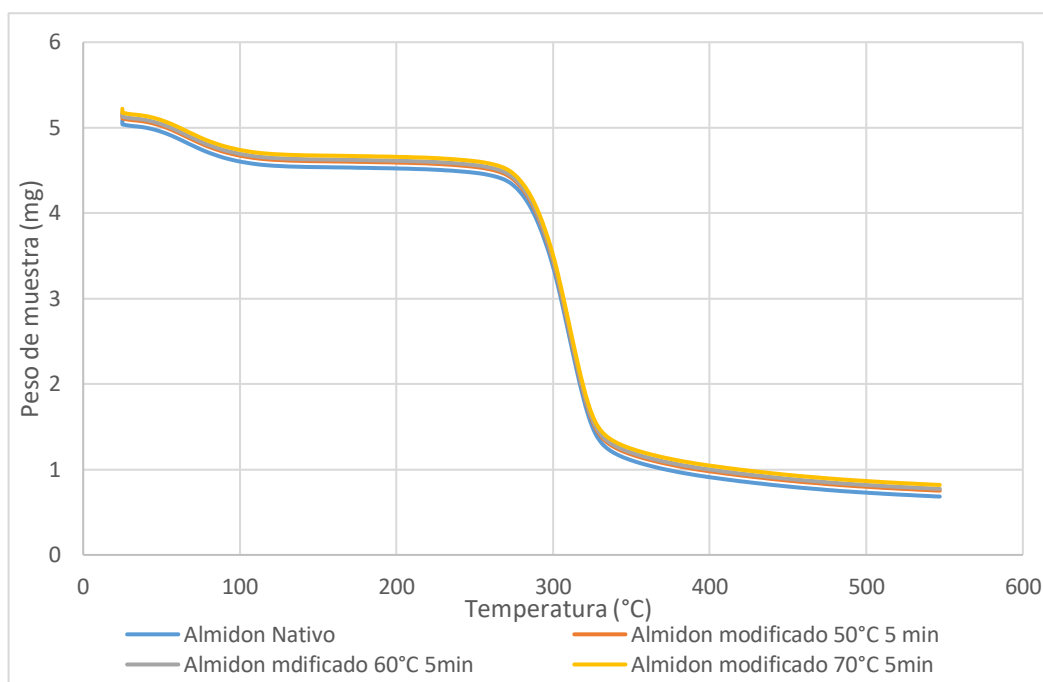


Figura 7: Curvas de TGA del almidón nativo, almidón acetilado (50°C, 5min), (60°C, 5min) y (70°C, 5min).

En la figura 8, los resultados obtenidos del TGA del almidón nativo y almidón acetilado de (50°C, 30min), (60°C, 30min) y (70°C, 30 min). La descomposición inicial del almidón nativo y modificado comenzó en 271°C y terminó en 335°C, mientras que el calentamiento adicional a 550°C proporcionó como consecuencia la carbonización y formación de cenizas del almidón nativo y modificado. Se obtuvo para el almidón nativo una pérdida de peso de 4,402 mg, mientras que, la pérdida de peso de los almidones acetilados obtenidos a 50°C, 60°C y 70°C y con tiempo de reacción de 30 min es de 4,236 mg, 3,856 mg y 3,408 mg. Para los almidones acetilados la descomposición inicial fue diferente al almidón nativo con pérdidas de pesos menores. Estableciendo que el almidón nativo en la etapa 2 obtiene mayor pérdida de peso que los almidones acetilados, ya que han perdido peso más rápido, obteniendo como producto final la formación de cenizas^{28, 36}.

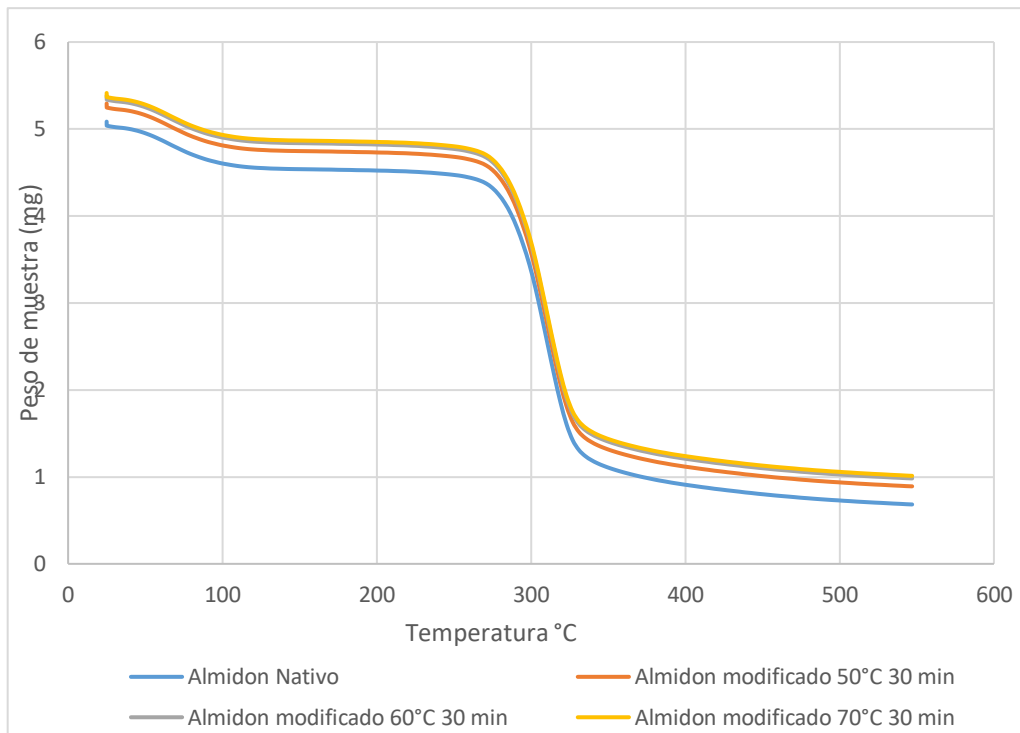


Figura 8: Curvas de TGA del almidón nativo, almidón acetilado (50°C, 30min), (60°C, 30 min) y (70°C, 30min).

3.6. Microscopia Electrónica de Barrido

Se realizó la microscopia electrónica de barrido a las muestras de almidón nativo y almidón modificado con temperaturas de 50°C, 60°C y 70°C con tiempos de 30 min, teniendo concordancia con el análisis termogravimétrico (TGA), para determinar los cambios morfológicos del gránulo producidos por la modificación, el cual, los resultados obtenidos concuerdan con los valores obtenidos del grado de sustitución. A continuación en la figura 9, las fotografías del gránulo de almidón nativo modificado con las temperaturas y tiempos establecidos.

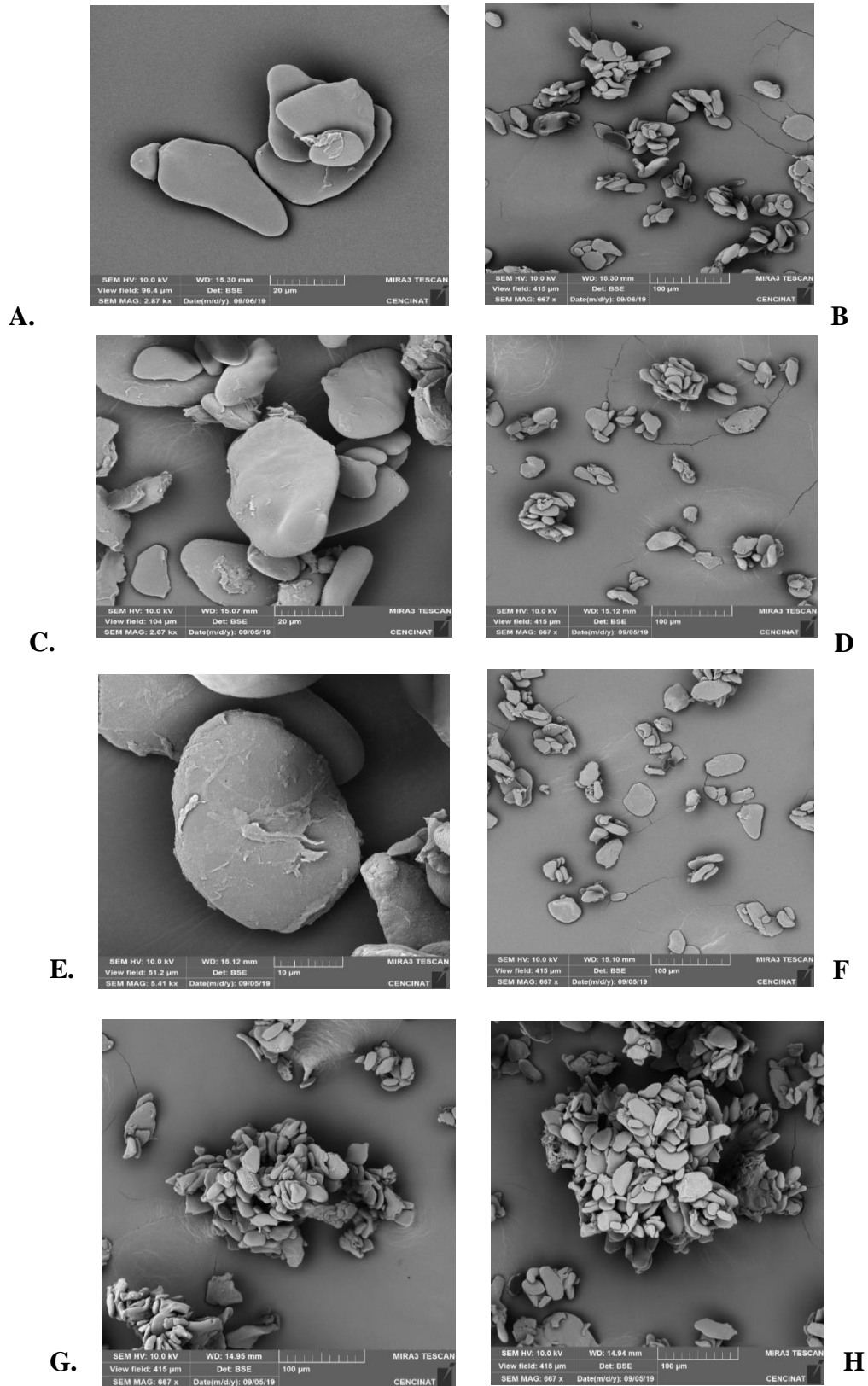


Figura 9: Fotografía del gránulo de almidón nativo (A, B) y almidón modificado de 50°C 30min (C, D), almidón modificado 60°C 30min (E, F), almidón modificado 70°C 30min (G, H).

La superficie de los gránulos de almidón nativo de banano variedad *Gran Cavendish* de la figura 9, el A y B, presenta superficie suave, sin presencia de poros ni grietas, de forma elíptica, ovalada y alargadas con extremos truncados, presenta gránulos de gran tamaño comparados con almidones de raíces y tubérculos como lo indica³⁷, pero en comparación con gránulos pertenecientes a otras especie de banano esta es de menor tamaño como lo indican^{18, 38, 30}. Los gránulos acetilados de la Figura C, D, E, F, G y H se evidencia una fusión de los gránulos a mayor % de Acetilo y Grado de Sustitución (GS), a medida que aumentan los tiempos y temperaturas de exposición del almidón nativo en la reacción, también presentan daños graduales y superficiales en el gránulo producto de la modificación debido a la penetración del agente modificante que para el caso es el Anhídrido acético.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo realizamos la caracterización del almidón nativo variedad *Gran Cavendish* obteniendo como resultado un 7,04% de humedad, un 3,05 % de Cenizas y 4,06 de pH, dichos resultados fueron similares a dichos autores^{12,39}.

La reacción de modificación química del almidón nativo variedad *Gran Cavendish* por acetilación a distintos tiempos y temperaturas de reacción proporcionaron almidones acetilados con bajo y alto grado de sustitución, con valores de 0,065 a 0,596, y su velocidad de reacción corresponde una cinética de primer orden, ya que obtuvo un mejor ajuste en comparación con una cinética de orden cero, las constantes cinéticas resultantes son $0,037\text{min}^{-1}$ a 50°C , $0,0112\text{min}^{-1}$ a 60°C y $0,0066\text{min}^{-1}$ a 70°C ; con respecto al efecto de la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción se valoró mediante Arrhenius y se obtuvo una Energía de Activación (E_a) de $79636,392\text{ J/mol}^\circ\text{K}$, siendo similares a los resultados reportado por dichos autores²⁷.

La eficiencia de la reacción en función de los tiempos de reacción establecidas para este estudio, evidencia un incremento a medida que incrementa el tiempo y la temperatura de reacción, obteniendo un incremento del RE, a 50°C el RE aumentó de 10,39% a 42,96%, el RE a 60°C fue de 39,49% a 60,27%, y el RE a 70°C fue de 64,41% a 83,14%^{27, 30}.

A partir del análisis termogravimétrico se determinó que el almidón nativo tiene mayor pérdida de peso que los almidones acetilados, se obtuvo para el almidón nativo una pérdida de peso de 4,402 mg, mientras que, la pérdida de peso de los almidones acetilados obtenidos a 50°C , 60°C y 70°C y con tiempo de reacción de 5 min es de 4,357 mg, 4,132 mg y 3,925 mg y con tiempo de reacción de 30 min es de 4,236 mg, 3,856 mg y 3,408 mg^{28, 36}. Se Evidencia que la morfología del gránulo de almidón nativo de banano variedad *Gran Cavendish* es de una superficie suave, sin presencia de poros ni agrietado, de forma ovalada de periferia prologada^{18, 38}, es de gran tamaño en comparación con otras especies de raíces y tubérculos, pero con los de la misma especie los gránulos son más pequeños; por otro lado a medida que se incrementa el tiempo y temperatura de reacción de acetilación del almidón nativo de banano la superficie del granulo es atacada por el anhídrido acético evidenciado por la tendencia a formar ligeros daños superficiales en el gránulo^{25, 30}.

5. RECOMENDACIONES

- Realizar otros análisis de modificación del almidón con diferentes fuentes botánicas, con los factores de tiempo y temperatura estudiadas.
- Controlar el volumen del agente modificante AA y el volumen de catalizador NaOH, debido a que podría ocurrir un oscurecimiento y una gelatinización no deseada.
- Desarrollar un estudio cinético de las reacciones no deseadas entre ellas la hidrólisis para conocer el comportamiento cinético global.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) Martínez, C.; Cayón, G.; Ligarreto, G. Composición Química y Distribución de Materia Seca Del Fruto En Genotipos de Plátano y Banano. *Cienc. y Tecnol. Agropecu.* **2016**, *17* (2), 217–227.
- (2) Mohamad, Y.; Abdullah, N.; Muhammad, N.; Matias-Peralta, M. Application of Starch and Starch-Based Products in Food Industry. *Sci. Technol.* **2018**, *10* (2), 144–174.
- (3) Valencia, T.; Victoria, M. Desarrollo de Una Metodología Sostenible de Síntesis de Almidones Acetilados. **2015**.
- (4) Pérez, O.; Ley, N.; González, E.; Ferráz, Y.; Toledo, L. Determinación de Condiciones de Reacción y Cinética En La Acetilación de Almidón de Yuca. *Cent. Azúcar* **2018**, *45*, 88–100.
- (5) Aristizábal, J.; Sánchez, T.; Mejía, D. Guía Técnica Para Producción y Análisis de Almidón de Yuca. *Organ. las Nac. unidas para la Agric. y la Aliment.* **2007**, 153.
- (6) Dawson, C. Banano - Perfil de INFOCOMM. *Nations Unies Crucead* **2016**, 1–19.
- (7) Sadimantara, G.; Leomo, S.; Rakian, T.; Jaya, M.; Sri, N. W. The Response of Dwarf Banana Cavendish Growth and Production under Natural Shade. *Int. al J. ChemTech Res.* **2016**, *9* (12), 541–548.
- (8) Ministerio de Comercio Exterior. Informe Sobre El Sector Bananero Ecuatoriano. **2017**, 1–33.
- (9) Tirado, J. Banano (Cavendish Gigante) de Rechazo Como Sustitucion Parcial de Cebada En La Calidad Fisicoquimica y Sensorial de La Cerveza Artesanal., Escuela Superior Politecnica Agropecuaria De Manabi., 2018.
- (10) Chavez Salazar, A. Obtencion de Almidon Modificado a Partir de Tres Cultivares de Musaceas. *Univ. Caldas* **2015**, 39.
- (11) Santiago, M. Elaboración y Caracterización de Películas Biodegradables Obtenidas Con Almidón Nanoestructurado., Universidad Veracruzana,

2015.

- (12) Contreras-Pérez, R. K.; Torre-Gutiérrez, L. D. la; González-Cortés, N.; Jiménez-Vera, R. Caracterización Funcional de Almidones de Plátano Cuadrado (Musa Balbisiana Colla). *Eur. Sci. Journal, ESJ* **2018**, *14* (30), 82. <https://doi.org/10.19044/esj.2018.v14n30p82>.
- (13) Vanier, N. L.; El Halal, S. L. M.; Dias, A. R. G.; da Rosa Zavareze, E. Molecular Structure, Functionality and Applications of Oxidized Starches: A Review. *Food Chem.* **2017**, *221*, 1546–1559. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.138>.
- (14) Herrera Marquez, O. Estudio de Formulaciones Detergentes y Metodos Para La Limpieza Del Almidon En La Industria Alimentaria Utilizando Micro/Nanoparticuls, Enzimas y Tensioactivos. *Univ. Granada* **2016**, 275.
- (15) Alcázar-Alay, S. C.; Almeida Meireles, M. A. Physicochemical Properties, Modifications and Applications of Starches from Different Botanical Sources. *Food Sci. Technol.* **2015**, *35* (2), 215–236.
- (16) Salas Cuestas, S. Y. Caracterizacion Fisicoquimica y Propiedades Funcionales Del Almidon de Arracacha Modificado Por Irradiacion UV-C, Universidad de Tolima, **2018**.
- (17) Ji, Z.; Yu, L.; Liu, H.; Bao, X.; Wang, Y.; Chen, L. Effect of Pressure with Shear Stress on Gelatinization of Starches with Different Amylose/Amylopectin Ratios. *Food Hydrocoll.* **2017**, *72*, 331–337. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.06.015>.
- (18) Martinez, O.; Lapo, B.; Pérez, J.; Zambrano, C.; Maza, F. Mecanismo de Gelatinización Del Almidón Nativo de Banano Exportable Del Ecuador. *Rev. Colomb. Química* **2015**, *44* (2), 16–21.
- (19) Jagannadham, K.; Parimalavalli, R.; Surendra, A. Effect of Triple Retrogradation Treatment on Chickpea Resistant Starch Formation and Its Characterization. *J. Food Sci. Technol.* **2017**, *54* (4), 901–908. <https://doi.org/10.1007/s13197-016-2308-7>.
- (20) Vargas, G.; Martínez, P.; Velezmoro, C. Functional Properties of Potato

- (*Solanum Tuberosum*) Starch and Its Chemical Modification by Acetylation. *Sci. Agropecu.* **2016**, *7* (3), 223–230. <https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2016.03.09>.
- (21) Masina, N.; Choonara, Y.; Kumar, P.; du Toit, L.; Govender, M.; Indermun, S.; Pillay, V. A Review of the Chemical Modification Techniques of Starch. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *157*, 11. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.094>.
- (22) Mello, S.; Colussi, R.; Zanella, V.; Bartz, J.; Radunz, M.; Villarreal, L.; Guerra, A.; Zavareze, R. Structure , Morphology and Functionality of Acetylated and Oxidised Barley Starches. *Food Chem.* **2015**, *168*, 247–256. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.046>.
- (23) Colussi, R.; Mello, S.; Zanella, V.; Bartz, J.; Gutkoski, L.; Zavareze, R.; Guerra, A. Acetylation of Rice Starch in an Aqueous Medium for Use in Food. *LWT - Food Sci. Technol.* **2015**, *62* (2), 1076–1082. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.01.053>.
- (24) Sahnoun, M.; Ismail, N.; Kammoun, R. Enzymatically Hydrolysed , Acetylated and Dually Modified Corn Starch : Physico-Chemical , Rheological and Nutritional Properties and Effects on Cake Quality. *J Food Sci Technol* **2015**. <https://doi.org/10.1007/s13197-015-1984-z>.
- (25) Salcedo-Mendoza, J. G.; Rodriguez-Lora, M. C.; & Figueroa-Florez, J. A. Efecto of Acetylation on Structural and Functional Properties of Starches from Cassava (*Manihot Esculenta Crantz*) and Yam (*Dioscorea Alata Cv. Diamante 22*). *Rev. Mex. Ing. Quim.* **2016**, *15*, 787–796.
- (26) Prieto, J.; Trejo, C.; Prieto, F.; Méndez, M.; Bello, L.; Román, A. Acetilación y Caracterización Del Almidón de Cebada. *Rev. Latinoam. Recur. Nat.* **2010**, *6* (1), 21–31.
- (27) Pérez, O.; Ley, N.; González, E.; Toledo, L. Cinética y Distribución de Producto En La Acetilación de Almidón de Bajo Grado de Sustitución. *Univeridad Cent. Las Villas* **2018**, *75* (583), 8.
- (28) Xu, Y.; Miladinov, V.; Milford, A. Synthesis and Characterization of Starch Acetates with High Substitution. *Cereal Chem.* **2004**, No. November, 1–8.

<https://doi.org/10.1094/CCHEM.2004.81.6.735>.

- (29) Mendoza, R.; Salcedo, R. “Determinación Experimental de La Cinética Aparente de La Degradación Del o-Clorofenol Por Ozono En Medio Acuoso”. Universidad Nacional Del Centro Del Perú., 2014.
- (30) Guerra, D.; Bello, L.; Gonzalez, R.; Solorza, J.; Arambula, G. Efecto Del Tiempo de Reaccion En La Acetilacion de Almidon de Platano. *Rev. Mex. Ing. Química* **2008**, *12* (3), 505–511.
- (31) Mazzeo, M., Alzate , A., & Marin, M. Obtencion de Almidon de Banano a Partir de Residuos Poscosecha Del Platano Dominico Harton (Musa AAB Simmonds). *Vector* **2008**, *3*, 57–69.
- (32) NTE INEN 526:2013. Harinas de Origen Vegetal. Determinación de La Concentración de Ión Hidrógeno o PH. *NTE* **2013**.
- (33) Fonthal, G. L. J. Análisis de Polímeros Reciclados Mediante Calorimetría Diferencial de Barrido y Termogravimetría. *Divulg. científica y Tecnológica* **2017**, *1*, 105–111.
- (34) Qin, Y.; Liu, C.; Jiang, S.; Xiong, L.; Sun, Q. Characterization of Starch Nanoparticles Prepared by Nanoprecipitation: Influence of Amylose Content and Starch Type. *Ind. Crops Prod.* **2016**, *87*, 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.038>.
- (35) Ipohorski, M.; Bozzano, P. b. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): En La Caracterización de Materiales. *Cienc. Invest.* **2013**, *63* (3), 43–53. <https://doi.org/10.1093/nq/s10-IV.96.358-a>.
- (36) Rendó, R.; García, E.; Güizado, M.; Salgado, René y Rangel, N. Obtención y Caracterización de Almidón de Plátano (Musa Paradisiaca L.) Acetilada a Diferentes Grados de Sustitución. *Afinidad Lxviii* **2011**, 294–300.
- (37) Núñez, F. de M. Extracción y Caracterización Del Almidón de Banano Verde y de Su Residuo de Pulpa. **2003**, 1–56.
- (38) Martínez, E. Caracterización Morfológica y Contenido de Almidón Resistente y Disponible En Bananos (Musa Sapientum) Exportables Del Ecuador. *Rev. Esp. Nutr. Humana y Diet.* **2015**, *19* (3), 153–159.

<https://doi.org/10.14306/renhyd.19.3.161>.

- (39) Lucas, J.; Quitero, V.; Cardenaas, C. Caracterización de Harina y Almidón Obtenidos a Partir de Plátano Guineo AAAea (*Musa Sapientum* L .). **2013**, 1–14.
- (40) Ramírez, C.; Tapia, A.; Calvo, P. Evaluacion de La Calidad de Fruta de Banano de Altura Que Se Produce En El Canton de Turrialba, Costa Rica. *InterSedes* **2010**, *XI* (20), 107–127.

ANEXOS

7. ANEXOS

Anexo 1. Extracción del Almidón Nativo.



Anexo 2. Determinación de humedad y pH.



Anexo 3. Acetilación de almidón.



Anexo 4. Determinación de los grupos acetilo y grados de sustitución.



Anexo 5. Análisis de Termogravimétrico (TGA).



Anexo 6. Escala de Von Loesecke para medir la maduración en las frutas de banano⁴⁰.

