

Área de Conocimiento de Agricultura

SÍNTESIS DE UN BIOPOLÍMERO MODIFICADO POR ENTRECruzAMIENTO A PARTIR DE ALMIDÓN DE YUCA Y PAPA ÚTIL PARA UN ENVASE BIODEGRADABLE

Trabajo Monográfico para optar al título de
Ingeniero Químico

Elaborado por:

Paola del Carmen López Dávila
Carnet: 2016-0739u

Tutor:

MPhil. Martha Benavente Silva

22 de noviembre, 2024.
Managua, Nicaragua,

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de Tesis a mi familia, por el apoyo constante y su paciencia mientras dedicaba horas a la investigación y la redacción de este trabajo. También quiero agradecer a todas aquellas personas que me brindaron su ayuda y apoyo durante todo el proceso, a mis amigos que me escucharon y dieron consejos valiosos, a mis profesores que me guiaron y motivaron, y a todas las personas que me acompañaron en este camino.

Este trabajo es el resultado de un esfuerzo colectivo y quiero agradecer a todos los que formaron parte de él, ya que me animaron y motivaron cada día para culminar mis estudios profesionales.

Espero que este trabajo sea una muestra de mi agradecimiento y de mi compromiso con el aprendizaje y el crecimiento personal.

Paola del Carmen López Dávila

AGRADECIMIENTO

En primer lugar, deseo expresar mi más profundo agradecimiento a Dios, por darme sabiduría, ánimo y fuerza para poder seguir adelante y de esta forma terminar una etapa más de mi vida. A mis padres, mis tíos por formarme con el deseo de superación y transmitirme valores fundamentales que hicieron ser la persona que soy en día.

A mi tutora la profesora MPhil. Martha Benavente Silva, por su guía, apoyo y paciencia a lo largo de todo este proceso. Sus conocimientos y habilidades en la materia fueron fundamentales para el desarrollo de este trabajo, y sin su orientación, no hubiera sido posible alcanzar los resultados que aquí se presentan.

De igual forma, quiero agradecer a la Universidad Nacional de Ingeniería, por brindarme la oportunidad de facilitar las instalaciones de sus laboratorios y todos los recursos necesarios para hacer realidad este proyecto, gracias a los servicios de apoyo de la universidad fueron clave para la realización de esta investigación.

Finalmente, quisiera agradecer a todos los participantes de mi investigación, quienes dedicaron su tiempo y su esfuerzo para colaborar con este trabajo. Y en realidad no hubiera sido posible realizar sin su colaboración. Espero que este trabajo contribuya de alguna manera a nuevas investigaciones para que se pueda realizar biopolímeros con mejores resultados y de ser así usarlos para la producción en nuevos bioplásticos y de esa forma reducir el uso de plásticos que se usan a diario y reducir el planeta por su exceso utilidad.

Br. Paola del Carmen López Dávila

22 de noviembre del 2024

M.Sc. Ing Miguel Fonseca Chávez

Director de Área de Conocimiento DACA

Su Despacho

Estimado Maestro Fonseca

He revisado el documento de Monografía titulado **SÍNTESIS DE UN BIOPOLÍMERO MODIFICADO POR ENTRECruzamiento a partir de Almidón de Yuca y PAPA ÚTIL PARA UN ENVASE BIODEGRADABLE**, realizado por la Bachiller Paola del Carmen López Dávila, por lo que doy la autorización para que la Monografía sea defendida según lo establecido en la Normativa de Culminación de Estudios de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Sin más a que referirme, le saludo.

Atentamente,

MPhil. M.Sc. Lic. Martha Benavente Silva

Tutor

RESUMEN

Este estudio tuvo como objetivo la modificación química de almidones de papa y yuca para desarrollar biopolímeros aptos para aplicaciones sostenibles. Se utilizó el proceso de entrecruzamiento, que permite sustituir grupos hidroxilo en la estructura del almidón por grupos funcionales como acetilos. Para confirmar la eficacia del proceso, se realizaron análisis por espectroscopia infrarroja (IR), que permitieron identificar las variaciones en los grupos funcionales y determinar el grado de modificación alcanzado en ambos tipos de almidón.

Durante la modificación del almidón de papa, los resultados mostraron un comportamiento uniforme con la aparición de picos intensos en las vibraciones C=O y C-H, lo que refleja una mayor incorporación de grupos funcionales alifáticos. En el caso del almidón de yuca, se observó una mayor diversidad de grupos funcionales, como nitrilos y alquinos, aunque con variaciones en la intensidad de los picos. Esto indica que la modificación del almidón de yuca fue menos uniforme, pero resultó en una estructura más diversa.

Las diferencias en la modificación química entre ambos tipos de almidón podrían atribuirse a factores como la pureza del almidón, las condiciones experimentales (temperatura, tiempo de reacción) y la calidad de los reactivos utilizados. Además, el almidón de yuca, con mayor contenido de amilosa, mostró un comportamiento distinto en términos de gelatinización, tardando más en alcanzar esta fase debido a su estructura más densa y compacta. Esto sugiere que la fuente del almidón juega un papel crucial en la modificación y en las propiedades finales del biopolímero.

En cuanto a sus aplicaciones, el biopolímero obtenido del almidón de papa se presenta como una opción más adecuada para envases biodegradables, gracias a su mayor flexibilidad y resistencia. El biopolímero de yuca, aunque menos flexible, puede ser útil en aplicaciones que requieran mayor rigidez estructural, aunque su fragilidad limita ciertos usos. Optimizar las condiciones del proceso de modificación podría mejorar aún más las propiedades mecánicas y de biodegradabilidad.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
I. INTRODUCCIÓN	11
II. OBJETIVOS.....	13
2.1 Objetivo General	13
2.2 Objetivos Específicos.....	13
III. MARCO TEÓRICO	14
3.1 Biopolímeros.....	14
3.2 Almidón.....	14
3.2.1 Estructura Molecular	14
3.2.3 Almidón de Papa	15
3.2.4 Almidón de yuca	16
3.2.5 Propiedades fisicoquímicas de los almidones	16
3.2.6 Propiedades funcionales de los almidones.....	17
3.3 Modificación del Almidón.....	18
3.3.1 Modificación Química	18
3.4 Técnicas de Confirmación.....	20
3.5 Componentes para la elaboración de biopolímeros	21
3.5.1 Plastificantes	21
3.5.2 Glicerina.....	21
3.6 Modificadores Químicos.....	22
IV. METODOLOGÍA	23
4.1 Lugar de Estudio.....	23
4.2 Materiales	23
4.2.1 Almidón de yuca y papa.....	23
4.2.2 Reactivos para la modificación de almidón de yuca y papa.....	24
4.2.3 Reactivos para análisis por espectroscopia infrarroja	24
4.2.4 Plastificantes usados para la preparación del biopolímero	24
4.2.5 Modificador químico usado para la preparación del biopolímero	25
4.3 Equipos y Materiales de Laboratorio.....	25
4.4 Procedimiento	25
4.4.1 Modificación Química del Almidón de Papa	25
4.4.2 Confirmación de la Modificación Química del Almidón.....	28
4.4.3 Determinación de la Acetilación por Espectroscopia Infrarrojo	29
4.4.4 Preparación del Biopolímero.....	30

4.5	Diseño de Experimentos	31
4.5.1	Tipo de investigación.....	31
4.5.2	Hipótesis.....	31
4.5.3	Variables del Diseño	32
4.5.4	Tipo de Diseño	32
V.	DISCUSIÓN Y RESULTADOS	35
5.1	Modificación Química del Almidón de yuca y papa	35
5.1.1	Modificación Química del Almidón de papa.....	37
5.1.1.1	Estabilidad del pH y progresión de la reacción	37
5.1.1.2	Reacción de acetilación y formación de enlaces covalentes.....	38
5.1.1.3	Consumo de NaOH y su relación con la reactividad del almidón de papa	38
5.1.2	Modificación Química del Almidón de yuca	40
5.2	Determinación de la acetilación por espectroscopia de infrarrojo	43
5.2.4	Evaluación de la modificación química de almidón de yuca nativo	54
5.2.7	Comparación de almidones modificados de papa y yuca	62
5.3	Comprobación de Modificación Química del almidón	66
5.4	Evaluación de Hipótesis	70
5.5	Obtención del Biopolímero	70
VI.	CONCLUSIÓN	75
VII.	RECOMENDACIONES	77
VIII.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
IX.	ANEXO	81

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Selección del diseño experimental	31
Tabla 2. Variables o factores independientes del diseño experimental	32
Tabla 3. Cruce de variables independientes	33
Tabla 4. Volumen de reactivo usado en la modificación química de almidón de papa	35
Tabla 5. Volumen de reactivo usado en la modificación química de almidón de yuca.....	35
Tabla 6. Variación de pH obtenidos en el proceso de modificación de almidón de papa.....	38
Tabla 7. Variación de pH obtenidos en el proceso de modificación de almidón de yuca.....	38
Tabla 8. Resultado de confirmación de % grupo de acetilo y grado de sustitución en las muestras de almidón de papa modificado	67
Tabla 9. Resultado de confirmación de % grupos acetilo de sustitución en las muestras de almidón de yuca modificado	68
Tabla 10. Volumen de reactivo para biopolímero de tres tipos de almidón	69

LISTA DE FUGURAS

	Página
Figura 1. Estructura de Amilosa (a) y Amilopectina (b).....	15
Figura 2. Reacción de acetilación del Almidón	19
Figura 3. (a) Agitación de mezcla de almidón y (b) Reacción de mezcla de almidón.....	26
Figura 4. (a) Lavado y filtrado de almidón y (b) filtrado de almidón de papa modificado.....	27
Figura 5. Mezclado de las muestras de almidón de yuca	27
Figura 6. Ajuste de pH de almidón.....	27
Figura 7. Masa de muestra de almidón modificado de yuca.....	31
Figura 8. Mezcla de almidón modificado de yuca y glicerina	31
Figura 9. Espectro IR de almidón de papa nativa	44
Figura 10. Espectro IR de almidón No.1 de papa modificado	45
Figura 11. Espectro IR de muestra No.4 de almidón modificado de papa	46
Figura 12. Espectro IR de muestra No.5 de almidón modificado de papa	47
Figura 13. Espectro IR de muestra No.9 de almidón modificado de papa	48
Figura 14. Espectro IR de muestra No.16 de almidón modificado de papa	48
Figura 15. Espectro IR de almidón de yuca nativa	54
Figura 16. Espectro IR de muestra No.10 almidón de yuca modificado	55
Figura 17. Espectro IR de muestra No.12 almidón de yuca modificado	56
Figura 18. Espectro IR de muestra No.13 almidón de yuca modificado	58
Figura 19. Espectro IR de muestra No.15 almidón de yuca modificado	59
Figura 20. Biopolímero de almidón de yuca modificado	71
Figura 21. Biopolímero de almidón de papa modificado	71
Figura A.1. Diagrama de flujos del proceso de modificación química por entrecruzamiento de almidón de papa o yuca.....	84
Figura A.2 Diagrama de flujos del proceso de confirmación de la modificación química de almidón de papa o yuca.....	85
Figura A.3 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.....	86
Figura A.4. % Grado acetilo y grado de sustitución con respecto al número de experimento.....	86
Figura A.5. Volumen de HCl vs Grupo acetilo y grado de sustitución.....	87

LISTA DE ANEXOS

	Página
Anexo 1. Equipo de laboratorio.....	80
Anexo 2 Materiales y equipo de laboratorio.....	81
Anexo 3. Diagrama de Flujo para la modificación del almidón.....	82
Anexo 4. Etapas del proceso de confirmación de la modificación del almidón a través de técnicas analíticas.....	83
Anexo 5. Resultados de las evaluaciones.	84

I. INTRODUCCIÓN

El uso de plásticos derivados del petróleo se ha vuelto fundamental en la vida cotidiana debido a sus excelentes propiedades mecánicas y fisicoquímicas, junto con su bajo costo. Estos plásticos han sustituido a materiales más caros o menos duraderos, y hoy en día, la mayoría de los objetos a nuestro alrededor contienen plásticos total o parcialmente, convirtiéndose en elementos imprescindibles. No obstante, a pesar de su contribución al desarrollo industrial, los plásticos son una de las principales causas de los problemas ambientales, generando contaminación visual, emisiones de gases de efecto invernadero y otros impactos negativos.

El plástico es un material compuesto por polímeros sintéticos, materia orgánica, o una mezcla de ambos, siendo ampliamente utilizado en la industria del empaque. Cada año, la producción de materiales plásticos a base de polímeros sintéticos sigue en aumento. En Nicaragua, la contaminación por plásticos sintéticos es un problema serio, visible en cauces, calles, alcantarillas y canales. El plástico, al tener un tiempo de degradación extremadamente largo, permanece en el ambiente durante años, causando daños en los suelos, ecosistemas acuáticos y afectando la salud humana. Es urgente, por tanto, encontrar alternativas sostenibles que puedan reemplazar a los plásticos convencionales y reducir su impacto ambiental.

Ante la creciente preocupación mundial por la contaminación causada por los plásticos, ha surgido la necesidad urgente de desarrollar alternativas más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente. En este contexto, los polímeros biodegradables se presentan como una solución viable para reemplazar los plásticos convencionales.

Entre las opciones más prometedoras, el almidón ha despertado gran interés debido a su abundancia natural, bajo costo y capacidad de ser modificado para aplicaciones en la industria de los bioplásticos. Este polisacárido, sintetizado por diversas plantas, puede transformarse en biopolímeros bajo condiciones adecuadas de plastificación, que no solo son biodegradables, sino que también se descomponen generando abono orgánico, lo que contribuye a un ciclo de producción sostenible. Los almidones de yuca y papa son especialmente atractivos para la investigación debido a su balance entre

amilosa y amilopectina, lo que les confiere propiedades útiles para la producción de biopolímeros.

En los últimos años, los biopolímeros de origen natural han sido objeto de un interés creciente como una alternativa para sustituir a los plásticos sintéticos, especialmente en la fabricación de envases biodegradables. Diversos estudios han explorado esta posibilidad. Añanca, Córdova, Correa, Palacios & Pascual (2020) destacaron que los bioplásticos son una solución prometedora para mitigar la contaminación ambiental, dado que su tiempo de degradación oscila entre 45 y 90 días, y el almidón es uno de los materiales más utilizados debido a su biodegradabilidad, bajo costo y propiedades fisicoquímicas.

El almidón puede ser modificado para mejorar sus propiedades de formación de películas, mediante métodos de modificación física, química o enzimática. Holguín Cardona (2019) investigó la producción de un bioplástico a partir de almidón de papa modificado mediante entrecruzamiento con ácido acético. A través de la espectroscopia infrarroja, confirmó la modificación del almidón y demostró mejoras en las propiedades mecánicas del bioplástico obtenido.

En este estudio, se utilizó la modificación química mediante entrecruzamiento con el objetivo de mejorar la resistencia mecánica y térmica del biopolímero al disminuir la fragilidad del gránulo. Para confirmar esta modificación, se emplearon técnicas analíticas como la Espectroscopia Infrarroja (IR), que permitió identificar los grupos funcionales presentes y verificar la modificación química del almidón. Así también, se elaboró un bioplástico a partir de almidón de yuca modificado y de papa modificado usando agua y glicerina como plastificantes.

II. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

- Sintetizar un biopolímero modificado por entrecruzamiento a partir del almidón de yuca y papa útil para un envase biodegradable.

2.2 Objetivos Específicos

- Obtener almidones de yuca y papa químicamente modificados a través de la técnica de entrecruzamiento.
- Identificar la sustitución de grupos acetilos e hidroxilos por medio de espectroscopia infrarroja para corroborar la modificación química del almidón de yuca y papa.
- Cuantificar el grado de sustitución correspondiente del biopolímero utilizando el método analítico de titulación para la confirmar la presencia de grupos funcionales.

III. MARCO TEÓRICO

3.1 Biopolímeros

Los biopolímeros son materiales fabricados a partir de recursos naturales renovables, compuestos por amilosa, disolvente, plastificante y fijador de moléculas, en este caso del almidón, ya sea de yuca, papa o de maíz. Los biopolímeros se caracterizan por su biodegradabilidad e impacto positivo en el medio ambiente, al integrar nuevamente sus componentes naturales a la tierra, al ser desechados; por lo cual, se convierten en candidatos apropiados para ser estudiados como alternativas de empaques para productos naturales (Alarcón & Barajas, 2013).

3.2 Almidón

El almidón es la mayor reserva de carbohidratos en las plantas. En contraste con la celulosa que está presente en las fibras dietéticas, los almidones son digeridos por las personas y representan uno de los principales recursos de energía para sustentar la vida. El pan, la papa, el arroz y la pasta son ejemplos de la importancia del almidón en nuestra sociedad (Ebnesajjad, 2013).

3.2.1 Estructura Molecular

El almidón nativo está compuesto de dos principales componentes macromoleculares, denominados amilosa y amilopectina.

La amilosa es, en teoría, una cadena lineal de monómeros de unidades de glucosa, como se muestra en la Figura 1. Sin embargo, experimentalmente se han encontrado cadenas de amilosa con pequeñas ramificaciones pero que no afectan o modifican sus propiedades, estas ramificaciones están presentes en una proporción del 0.3 al 0.5% del total de los enlaces. La amilosa está compuesta por enlaces glucosídicos α (1–4) y de moléculas de glucosa compuestas de 200 a 20000 unidades, con un peso molecular en el orden de un millón.

En la amilopectina se encuentran presentes dos tipos de enlaces: el enlace α (1–4), el cual da origen a las uniones de las moléculas de glucosa y el enlace α (1–6), el cual

le da lugar a las ramificaciones, como se muestra en la Figura 1; los cuales se forman a través de residuos de cadenas α -D-glucopiranosas. En este compuesto estas ramificaciones aparecen cada 20 o 30 unidades de glucosa, y aunque el patrón de la formación estructural de este monómero no está actualmente definido; algunos estudios lo denominan como estructuras fractal, alrededor de una estructura central (Badui, 2006).

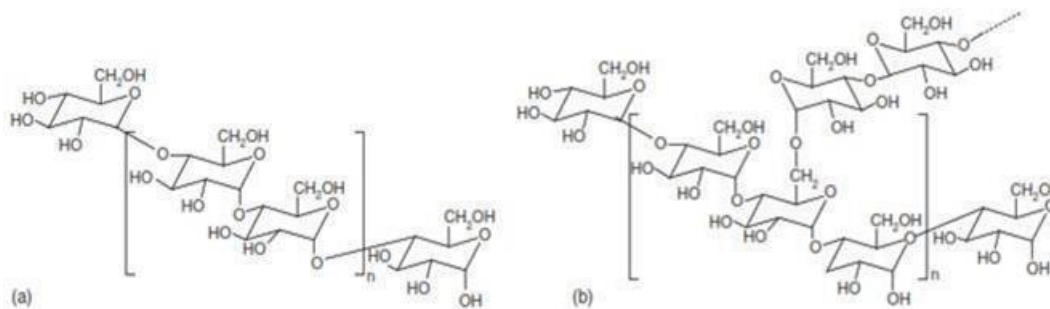


Figura 1. Estructura de (a) Amilosa y (b) Amilopectina (Fuente: Ebnesajjad, S. 2013).

3.2.3 Almidón de Papa

Este almidón es un material multifuncional que presentan propiedades como una fácil dispersión en agua fría, viscosidad relativamente alta, pobre estabilidad de cizallamiento, buena estabilidad de retrogradación, alta claridad en la pasta, las cuales se pueden utilizar en diferentes aplicaciones de alimentos y procesos de fabricación de agentes texturizantes, formadores de películas, aglutinante de agua, materiales de relleno y espesante.

Adicionalmente el almidón de papa posee un tamaño de partícula pequeño ($2\ \mu\text{m}$ - $66\ \mu\text{m}$) y la forma de sus gránulos es elipsoidal lo que favorece una formación de película clara, el tamaño de partícula en el almidón de papa es variable respecto a otros almidones provenientes de la yuca y el maíz, en donde se evidencia una media poblacional de $15\ \mu\text{m}$.

Mediante el barrido por microscopía electrónica el tamaño y forma de partícula varía según el origen del almidón (maíz, papa, yuca, etc.) pero no cambia si la obtención del almidón es de la misma fuente y la papa se destaca por tener una superficie suave, lo que le favorece a los procesos de modificación química u obtención de compuestos provenientes de esta materia prima. La relación del contenido total de la papa se encuentra en un 14% de amilosa y 86% amilopectina. (Medina & Salas, 2008)

3.2.4 Almidón de yuca

El alto contenido de almidón de la yuca y su mayor proporción de amilosa, en comparación con otras fuentes de almidón, hace de este un importante cultivo industrial además de ser un cultivo alimenticio rico en calorías. El almidón de yuca es la segunda fuente de almidón en el mundo después del maíz, pero por delante de la papa y el trigo; se usa principalmente sin modificar, es decir como almidón nativo, pero también es usado modificado con diferentes tratamientos para mejorar sus propiedades de consistencia, viscosidad, estabilidad a cambios del pH y temperatura, gelificación, dispersión y de esta manera poder usarlo en diferentes aplicaciones industriales que requieren ciertas propiedades particulares.

El almidón de yuca tiene entre 17 – 22 % de amilosa. La estructura y la cantidad relativa de ambos componentes del almidón juegan un papel importante en la determinación de las propiedades fisicoquímicas del almidón. (Aristizábal & Sánchez, 2007)

3.2.5 Propiedades fisicoquímicas de los almidones

Entre las propiedades fisicoquímicas más importantes encontramos la composición proximal (contenido de proteína cruda, extracto etéreo, fibra cruda, cenizas y humedad), las características del gránulo (tamaño, color y forma, naturaleza cristalina), el peso molecular y el contenido de amilosa.

El contenido de proteínas del almidón de yuca y de papa es bajo, cerca del 0.1 %, comparado con el de los almidones de arroz y de maíz (0.45 y 0.35 %, respectivamente). La proteína residual afecta el sabor y olor de los almidones de

cereales y tienden a formar espuma.

Los gránulos del almidón de papa y yuca contienen un pequeño porcentaje de lípidos, comparado con los almidones de cereales, maíz y arroz, los cuales contienen respectivamente entre 0.6 y 0.8 % en función de su peso en masa. (Aristizábal & Sánchez, 2007)

3.2.6 Propiedades funcionales de los almidones.

Se le pueden evaluar diferentes propiedades las cuales dan a conocer su aplicabilidad en diferentes procesos (Hernández, Torruco, Chel-Guerrero & Betancur, 2008).

- **pH:** Es una propiedad muy importante para los procesos de caracterización del almidón, ya que esta propiedad le da una predisposición de ceder o aceptar hidrogeniones, los pH generalmente desviados de la media (7.0 – 7.5) son los más usados para los procesos de modificación.
- **Solubilidad:** según su porcentaje de amilosa y amilopectina, poseen cierta capacidad de disolverse en agua cuando están por encima de la temperatura de gelatinización.
- **Absorción de agua:** Es la capacidad del gránulo de almidón de absorber y retener agua y están ligado directamente con la temperatura de gelatinización, ya que entre más aumenta la temperatura su capacidad de retención de agua es mayor.
- **Gelatinización:** Es el proceso en el que los gránulos de almidón que son mezclados con agua fría absorben y se hinchan entre un 10 – 20 %, sin embargo, cuando a esta mezcla se le aplica temperatura se forma una pasta. Este proceso es irreversible, puesto que los gránulos se reorganizan estructuralmente al entrar en contacto con agua caliente.

3.3 Modificación del Almidón

Los polisacáridos del almidón están empaquetados por medio de enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares, haciendo el almidón insoluble en agua fría, resistente a ciertos tratamientos químicos y enzimáticos, por lo tanto, presentan ciertas limitaciones para uso industrial, así que al ser modificados mejoran sus propiedades funcionales y tienen amplio rango industrial. Los productos resultantes o almidones modificados son, consecuentemente, productos de mayor valor agregado. (León G., León, D., Monroy, Espriella & Herrera, 2020)

Los gránulos de almidón son tratados química, física y bioquímicamente para causar la ruptura de algunas o todas las moléculas. La modificación del almidón permite realzar o inhibir propiedades como consistencia, poder aglutinante, estabilidad a cambios en el pH y temperatura, mejorando así su gelificación, dispersión o fluidez.

Las propiedades del almidón y de sus reacciones (amilosa, amilopectina) pueden ser mejoradas o adaptadas por cambios menores a una o más de sus propiedades físicas y químicas, como por ejemplo la resistencia de la degradación, el hinchamiento de los gránulos, el mejoramiento de la fluidez, compactación de las pastas, etc.

Estas modificaciones dan origen a numerosos derivados de almidón que se encuentran en una amplia variedad de productos industriales que van más allá de las aplicaciones alimentarias. Ahora, se describen las modificaciones más utilizadas.

3.3.1 Modificación Química

Entre los diferentes tipos de modificación del almidón, la modificación química es la vía más común para obtener almidones con características deseables para la aplicación industrial. En términos generales la modificación química redundará en una mayor estabilidad molecular al cizallamiento mecánico y a la hidrólisis ácida y térmica. Se puede modular la viscosidad de las pastas y reduce la tasa de retrogradación respecto de la del almidón nativo.

La modificación química del almidón se divide en tres grupos principales: reducción,

sustitución y entrecruzamiento. Cada tipo de modificación le asigna propiedades diferentes al almidón.

El grado de sustitución está relacionado con la modificación química e indica el promedio del número de sustituciones por unidad de anhidra glucosa en el almidón. El máximo grado de sustitución (DS) es 3 debido a que se presentan tres grupos hidroxilo disponibles por unidad de anhidra glucosa. Así que al añadirle un grupo éster al almidón le permite a este modificar su naturaleza hidrofílica y obtener así cambios significativos en sus propiedades mecánicas y térmicas. (Peárandá, Perilla & Algecira, 2008)

3.3.1.1 Acetilación de almidón

La acetilación del almidón es relativamente sencilla cuando se desarrolla con ácido acético ya que es una reacción de un solo paso, como se muestra en la Figura 2; lo cual no ocurre con solventes como al anhídrido acético o el acetaldehído (Holguin Cardona, 2019).

La modificación de almidón por acetilación se obtiene por el proceso de entrecruzamiento Di-éster o esterificación, donde los grupos hidroxilos (OH), son sustituidos por los grupos acetilos ($\text{CH}_3\text{--C=O}$), los cuales se incorporan en la molécula de almidón. El número de grupos acetilo incorporados en la molécula depende de la fuente de almidón, la concentración del reactivo (ácido acético), tiempo de reacción, relación amilosa/ amilopectina, pH y catalizador usado brindando mayor estabilidad al almidón al variar su estructura (Pedraza Guarnizo y Arenas Riaño, 2017).

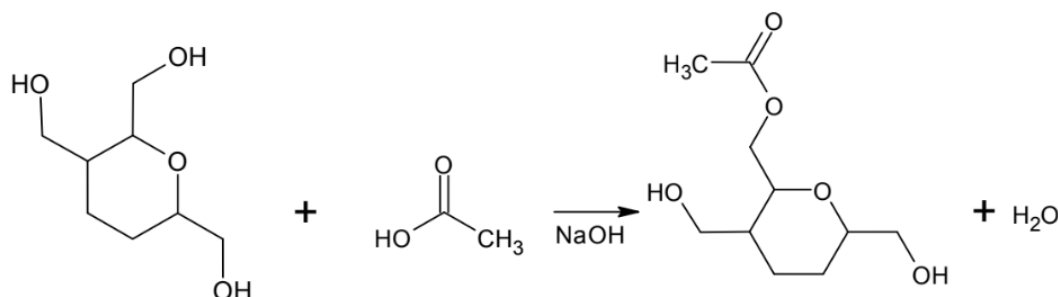


Figura 2. Reacción de acetilación del Almidón (Fuente: Holguin Cardona, 2019).

La acetilación del almidón se realiza para mejorar de forma significativa las propiedades físico-químicas y funcionales del almidón. Siendo así, que el almidón acetilado con un bajo grado de sustitución (0.01 – 0.2) presenta características como alto poder hinchamiento, mejor solubilidad en agua y baja temperatura de gelificación.

Almidones con alto grado de sustitución (2.0 – 3.0) muestran un gran número de aplicaciones como aglutinantes para tabletas, adhesivos termoplásticos, filtros de cigarrillo y materiales de revestimiento; determinando así que grados de sustitución diferentes conllevan a una magnitud de cambio de las propiedades físico-químicas del almidón proporcional al grado de acetilación de las moléculas (Batuan, 2015).

3.4 Técnicas de Confirmación

A través de estas técnicas se determina la estructura de una molécula nueva, ya sea una pequeña sintetizada en el laboratorio o una proteína grande que se encuentra en los organismos vivos. En las investigaciones de las modificaciones del almidón las caracterizaciones son realizadas por titulaciones potenciométricas, análisis por infrarrojo, resonancia magnética, análisis térmicos, así como la capacidad de degradación del almidón modificado. La técnica de confirmación más usada es la técnica por Espectroscopia de infrarrojo. (McMurry, 2012)

Espectroscopia de infrarrojo: Es utilizada para identificar los grupos funcionales presentes en la molécula. Esta involucra la interacción de una molécula con la radiación electromagnética. Cuando se irradia una molécula orgánica con energía infrarroja, son absorbidas ciertas frecuencias por la molécula. Las frecuencias absorbidas corresponden a las cantidades de energía necesarias para incrementar la amplitud de las vibraciones moleculares específicas como los estiramientos y los doblamientos de enlace. Dado que todo grupo funcional tiene una combinación característica de enlaces, todo grupo funcional tiene un conjunto característico de absorciones infrarrojos.

3.5 Componentes para la elaboración de biopolímeros

Para hacer posible la fabricación de un biopolímero a base de almidón, es necesario aportar diferentes reactivos a la mezcla para garantizar ciertas condiciones que permitan su obtención. Los biopolímeros requieren componentes que aporten características de humectación, plasticidad, lubricación, extensión y resistencia.

3.5.1 Plastificantes

En ausencia de aditivos, las películas fabricadas de almidón son frágiles. Los plastificantes generalmente se adicionan para convertir el almidón en un material termoplástico, con el fin de obtener formas extruidas u objetos moldeados. Pueden definirse como sustancias de bajo peso molecular que se incorporan en una matriz polimérica para incrementar flexibilidad y procesabilidad. La glicerina y el agua son los plastificantes más utilizados para el almidón. Los plastificantes reducen las fuerzas intermoleculares e incrementan la movilidad de las cadenas poliméricas por lo que estos deben ser compatibles con el polímero formado. (Pérez, 2010)

3.5.2 Glicerina

El glicerol o glicerina ($C_3H_8O_3$) es un alcohol con tres grupos hidroxilos ($-OH$). Es uno de los principales productos de la degradación digestiva de los lípidos, también aparece como un producto intermedio de la fermentación alcohólica. Se presenta en forma de líquido a una temperatura ambiental de $25^{\circ}C$, es higroscópico e inodoro. La glicerina se descompone al arder, en contacto con superficies calientes u oxidantes fuertes originando riesgo de explosión.

Este plastificante reduce significativamente la resistencia a la tracción si su contenido en peso en la mezcla está por encima del 15 %. Para contenido superiores al 25 % en peso de glicerina, se aprecia un cierto grado de mejora en la capacidad elástica del material. Este agente plastificante que le brinda al producto final características elásticas permitiendo su maleabilidad. (Rosales, 2016)

3.6 Modificadores Químicos

La modificación química del almidón está relacionada directamente con las reacciones de los grupos hidroxilos del polímero de almidón, reacciones vía éter, formaciones de ésteres, oxidación y la hidrólisis de los grupos funcionales.

En general, la esterificación de polisacáridos con ácidos orgánicos como el ácido acético es una de las transformaciones más versátiles en agentes formadores de biopelículas. La inclusión de un grupo éster en un polisacárido constituye un importante paso de desarrollo, ya que permitiría modificar sus propiedades hidrofílicas y obtener cambios significativos en sus propiedades mecánicas y térmicas.

El ácido acético se recomienda como modificador químico, ya que tiene la propiedad de reducir el carácter hidrofílico del almidón, otorgando al material propiedades hidrofóbicas. (Batuani, 2015)

IV. METODOLOGÍA

En esta sección se describen los materiales y métodos para llevar a cabo el estudio. La metodología abarca la modificación de muestras de almidones de yuca y papa, empleando el método químico de entrecruzamiento; así como también, la confirmación de la modificación a través de la determinación de los grupos funcionales de los almidones modificados con el uso de métodos analíticos (determinación del grado de sustitución de los grupos hidroxilo e identificación por Espectroscopia infrarroja).

4.1 Lugar de Estudio

La presente investigación experimental de esta tesis se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del DACA de la UNI.

4.2 Materiales

4.2.1 Almidón de yuca y papa

Para la realización de esta investigación, el almidón de papa fue obtenido en la Distribuidora de productos químicos “Del Caribe”, ubicada en la ciudad de Managua, en presentaciones de 1 kilogramo.

Por su parte, el almidón de yuca fue obtenido de la empresa distribuidora de almidones “Alcasa”, ubicada en la ciudad de León, en presentación de 5 kilogramos.

4.2.2 Reactivos para la modificación de almidón de yuca y papa

Para la modificación de los almidones se usó:

- Ácido acético glacial 12 M CH_3COOH), grado industrial, Fisher Chemical; ácido clorhídrico concentrado 12 M (HCl) grado industrial, Fisher Chemical; hidróxido de sodio (NaOH) en lentejas marca Merck grado reactivo para análisis profesional; hidróxido de potasio (KOH) en lentejas marca Merck grado reactivo para análisis profesional; fenoltaleína marca Merck grado reactivo para análisis profesional. Estos reactivos fueron suministrados por el Laboratorio de Ingeniería Ambiental.
- Alcohol etílico destilado de una torre de adsorción ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) grado reactivo HPLC proveniente del Laboratorio de Operaciones.

Las soluciones de los reactivos utilizados: Ácido acético al 5 %, HCl 1.0 N y NaOH 0.2 N fueron preparados en las instalaciones del Laboratorio de Ingeniería Ambiental.

4.2.3 Reactivos para análisis por espectroscopia infrarroja

Para la determinación de los espectros infrarrojos de almidón modificado y sin modificar, se usó como muestra blanca una pastilla de bromuro de potasio (KBr), grado reactivo para FTIR con una pureza del 99 %; con un gramo de almidón previamente modificado, a la vez, para la etapa de limpieza se usó acetona (CH_3COCH_3) grado reactivo analítico HPLC. Los reactivos fueron proporcionados por el laboratorio de Análisis, ubicado en las instalaciones del Laboratorio de Operaciones Unitarias.

4.2.4 Plastificantes usados para la preparación del biopolímero

Para preparar el biopolímero, se utilizó agua destilada y glicerina pura. El agua destilada fue proveída por el Laboratorio de Ingeniería Ambiental; mientras que, la glicerina pura fue comprada en la distribuidora “Mayorga”, ubicada en el Mercado Oriental, en presentaciones de 500 ml.

4.2.5 Modificador químico usado para la preparación del biopolímero

Este modificador químico es el ácido acético glacial certificado ACS, el cual será suministrado en el laboratorio de Ingeniería Ambiental. A partir de este reactivo, se prepara una solución con la concentración para la preparación del biopolímero.

4.3 Equipos y Materiales de Laboratorio

En la Tablas A.1 del Anexo 1 y Tabla A.2 del Anexo 2 se presentan los equipos y materiales de laboratorio, respectivamente, utilizados para realizar las pruebas experimentales de la modificación química del almidón de yuca y papa.

4.4 Procedimiento

4.4.1 Modificación Química del Almidón de Papa

A continuación, se describe el procedimiento empleado para llevar a cabo la modificación química del almidón.

4.4.1.1 Lavado del Almidón

El almidón de papa (o yuca) y el agua se mezclaron usando un agitador magnético logrando una mezcla homogénea. Seguidamente, se realizó una filtración por gravedad, este proceso se llevó a cabo por tres veces seguidas para así asegurar que el almidón quedara libre de contaminaciones (Novelo & Betancour, 2005). Por último, se ingresó al horno a una temperatura de 35°C por 12 horas con el fin de expandir el almidón uniformemente.

4.4.1.2 Proceso de Modificación del almidón de papa

El diagrama de flujos del proceso de modificación del almidón se presenta en la Figura A.1 del Anexo 3. Durante el proceso, las cantidades de reactivo adicionadas al almidón se controla a partir de un montaje por goteo donde los reactivos: ácido acético al 5 % e hidróxido de sodio 0.2 N, se introducen en buretas de 50 mL y se fijan en dos soportes universales.

Se pesaron 10 g de almidón nativo de papa, previamente lavado, en un beaker de 1000 mL y se agregaron 50 mL de agua destilada. La mezcla se agitó usando un agitador magnético a una velocidad entre 380 y 400 rpm durante 30 minutos para garantizar la homogeneización de la mezcla (Figura 3.a). Con el fin de mantener controlada la alcalinidad de la mezcla se mide el pH con un pH-metro y se adiciona NaOH 0.2 N gota a gota hasta estabilizar el pH entre 8.0 – 8.5 ya que la reacción se desarrolla en un medio básico.



(a)



(b)

Figura 3. (a) Agitación de las mezclas de almidón, y (b) Reacción de mezcla de almidón.

Después de estabilizar el pH deseado de la mezcla, se procedió a colocar el beaker con la mezcla en el montaje de los reactivos y se agregó gota a gota el ácido acético y el hidróxido de sodio, simultáneamente. Después de adicionar la cantidad de ácido acético y estabilizar el pH entre 8.0 y 8.5 con NaOH 0.2 N, se dejó reaccionar la mezcla durante 30 minutos (Figura 3.b). Por último, se detuvo la reacción con 1 mL de HCl 1.0 N ya que, al disminuir el pH, la reacción se detiene debido a que la esterificación del almidón se desarrolla en medio básico (Korhonen, Kanerva, Vidgren, Urtti & Ketolainen, 2004).

4.4.1.3 Secado de las muestras de almidón modificado

La mezcla proveniente del proceso anterior se filtró por gravedad, y el almidón filtrado

se lavó con agua destilada (Figura 4). El proceso de lavado se llevó a cabo por tres veces asegurándose que quedará lo más limpio posible de los reactivos utilizados para la acetilación. Seguidamente, la mezcla se colocó en un horno de bandejas a una temperatura de 35 °C por un tiempo de 8 h, extendiendo el almidón modificado en la bandeja para garantizar un secado uniforme.



Figura 4. (a) Lavado y filtrado de almidón y (b) Filtrado de almidón de papa modificado.

4.4.1.4 Modificación y secado del almidón de yuca

Para el proceso de modificación del almidón de yuca (Figura A.1 del Anexo 3) se utilizó la técnica propuesta por Wuzburg (1986). Para ello, se pesaron 10 g de almidón y se adicionaron 50 ml de agua destilada a temperatura ambiente, se mezcla uniformemente mediante agitación magnética constante durante todo el proceso de modificación (Figura 5).

El pH de la mezcla se ajustó entre 8 y 8,5 con una solución de NaOH 0.2 N (Figura 6) y luego, se adicionó gota a gota el ácido acético al 5 % y simultáneamente, se añadió el NaOH 0.2 N para mantener el pH entre 8.0 – 8.5, y se deja en agitación continua por 30 minutos.



Figura 5. Mezclado de las muestras de almidón de yuca



Figura 6. Ajuste de pH de almidón.

Posteriormente, al finalizar el tiempo de reacción en medio básico, el pH se ajustó a 4.5 con HCl 1.0 N. La solución se filtró por gravedad y se descartó el sobrenadante. El almidón de yuca modificado, se lavó con agua destilada, se filtró y se repitió el procedimiento dos veces más. El almidón modificado se secó en la estufa a 35°C durante 12 horas.

4.4.2 Confirmación de la Modificación Química del Almidón

El proceso para la confirmación de la modificación del almidón se determinó a través del grado de sustitución de los grupos hidroxilos. El diagrama de flujos del proceso de confirmación de la modificación del almidón se presenta en la Figura A.2 del Anexo 4.

El procedimiento es el siguiente, se pesó 1 g de almidón modificado mediante la acetilación, en un Erlenmeyer de 250 mL. Se añadieron 50 mL de etanol al 75 % en agitación durante 30 minutos en un rango de temperatura de 20 a 26°C. Transcurrido este tiempo, la mezcla se dejó en reposo durante 10 minutos y luego, se le agregaron 40 mL de KOH 0.5 N. Esta mezcla se agitó durante 72 horas en un agitador shaker con una velocidad de agitación de 415 rpm y una temperatura de 22°C. Transcurrido este tiempo se adicionaron 2 gotas de fenolftaleína, y se realizó una titulación con HCl 0.5 N (Rivas-González, Zamudio-Flores & Bello-Pérez, 2009).

Este procedimiento se realizó para el almidón extraído y modificado. Los datos de los volúmenes usados de HCl para la titulación, fueron usados para determinar el porcentaje de grupos acetilo de acuerdo a la Ecuación 1:

$$\% \text{ Grupos acetilos} = \frac{(mL \text{ de blanco} - mL \text{ de muestra}) \times N_{HCl} \times 0,043 \text{ mEq} \times 100 \%}{\text{Peso de muestra base seca (g)}} \quad (1)$$

Donde 0.043 corresponde a los miliequivalentes del grupo acetilo.

Con el porcentaje de grupos de acetilo encontrado se determinó el grado de sustitución, el cual es el número de grupos acetilos introducidos por unidad de glucosa. La Ecuación 2 indica el grado de sustitución del almidón modificado:

$$\text{Grado de sustitución} = \frac{162 \times \% \text{Grupo acetilos}}{4300 - (42 \times \% \text{Grupos acetilos})} \quad (2)$$

Donde:

- 162 corresponde al peso molecular del anhidro de glucosa.
- 4300 corresponde al peso molecular del grupo acetilo multiplicado por 100.
- 42 corresponde al peso molecular del grupo acetilo menos 1.

El grado de sustitución está directamente relacionado con la modificación química e indica el promedio del número de sustituciones por unidad de anhidra glucosa en el almidón, el máximo grado de sustitución (GSH) es de 3 puesto que es la cantidad máxima disponible de hidroxilos disponibles por unidad de anhidra glucosa.

4.4.3 Determinación de la Acetilación por Espectroscopia Infrarrojo

El análisis por espectroscopia IR, utilizando el Equipo FT-IR con accesorio ALPHA T, se llevó a cabo en un rango de longitud de onda entre 4000 a 400 cm^{-1} , con el fin de realizar una gráfica completa de Absorbancia en función del número de onda del espectro medio de infrarrojo, ya que en ese rango del espectro se encuentran los grupos acetilos y los enlaces hidrógeno (Carrascal & Arroyo Alarcón, 2013).

La muestra seca de almidón se trituró en un mortero de porcelana hasta lograr una consistencia de polvillo y se mezcló con bromuro de potasio (KBr) puro y seco, en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Una pequeña porción del polvo obtenido se coloca en un portador de muestra para preparar pastillas empleando para ello una prensa. Para evitar la contaminación de la muestra se siguieron las indicaciones sobre el uso de la prensa para hacer la pastilla.

La pastilla, que era homogénea y finísima, se colocó en una placa para muestras y se insertó en el Espectrofotómetro Alpha FTIR–Bruker. Posteriormente, se obtuvieron los espectros de almidón modificado y almidón sin modificar, tanto para la yuca como para la papa.

4.4.4 Preparación del Biopolímero

Para la preparación del biopolímero se tomaron las muestras de almidón modificado con mayor grado de sustitución. En este caso se tomaron las muestras de almidones modificados de yuca y papa que presentaran los mayores porcentajes de acetilación y los mayores valores de grado de sustitución.

Para su ejecución, se pesó 50 g de almidón de yuca en un matraz Erlenmeyer de 250 ml (Figura 7), se añadió 50 ml agua destilada y se colocó en un agitador magnético a una velocidad de 1000 rpm y se calentó a una temperatura de 83°C hasta obtener una mezcla homogénea. Luego de alrededor de 10 minutos se agregó 25 ml de glicerina lo que mejoró la flexibilidad del biopolímero y se dejó mezclando, a la misma velocidad de agitación, aproximadamente entre trece y quince minutos (Figura 8).



Figura 7. Masa de la muestra de almidón modificado de yuca.

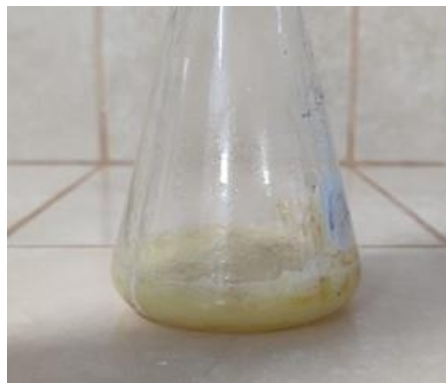


Figura 8. Mezcla de almidón modificado de yuca y glicerina.

4.5 Diseño de Experimentos

4.5.1 Tipo de investigación

De acuerdo a su característica, el estudio es del tipo de investigación aplicada debido a que las directrices se alinean a la modificación química por entrecruzamiento de dos tipos de almidones: de yuca y de papa; para su aplicación en la elaboración de envases biodegradables a base de hojas de plátano usando diferentes tipos de reactivos los cuales pueden tener efectos en las propiedades mecánicas de los envases.

4.5.2 Hipótesis

Para este trabajo de investigación se establecieron dos hipótesis:

Hipótesis Nula (H_0): No existe una diferencia significativa en los efectos del modificador químico, plastificantes, tiempo de reacción y tipo de almidón, en la modificación química y el grado de sustitución del almidón modificado.

Hipótesis Alternativa (H_1): Al menos uno de los factores o variables independientes: plastificantes, modificador químico, tiempo de reacción o tipo de almidón tiene efecto en la modificación química y el grado de sustitución del almidón modificado.

4.5.3 Variables del Diseño

4.5.3.1 Variables o Factores Independientes:

- **Dosificación de reactivo**
 - Agua destilada como plastificantes.
 - Ácido acético grado reactivo usado como modificador químico para la elaboración del biopolímero.
- **Tipo de almidón**
 - Almidón de yuca
 - Almidón de papa
- **Tiempo de Reacción:** 30 min y 60 min.

4.5.3.2 Variables o Factores Dependientes:

Grado de sustitución del biopolímero.

4.5.4 Tipo de Diseño

Se utilizará un diseño experimental factorial 2k, de cuatro factores o variables independientes: tiempo de reacción, Agua destilada, ácido acético y Tipo de almidón. En la Tabla 1 se describe la selección del diseño experimental.

Tabla 1. Selección del diseño experimental.

Tipo de Factores	Diseño Tipo	Punto Central Colocación	Diseño es Aleatorizado	Número de Replicaciones	Total de Ejecuciones
Proceso	Factorial 2 ⁴	Aleatorio	Sí	0	16

En la investigación se planteó un diseño experimental multifactorial donde se midieron cuatro variables de forma simultánea (Tabla 2); las cuales se fundamentan en investigaciones anteriores (Peárandá, Perilla & Algecira. 2008; Batuani, 2015). Cada factor cuenta con dos niveles.

Tabla 2. Variables o factores independientes del diseño experimental.

Nombre	Niveles		Variable Dependiente
A: Factor Almidón	Papa (1.0)	Yuca (-1.0)	Grado de sustitución del biopolímero
B: Factor Tiempo de reacción	30 min	60 min	
C: Factor Agua destilada	15 ml	25 ml	
D: Factor Ácido Acético 5%	7.5 ml	15.0 ml	

Para el tipo de almidón se consideraron dos tipos y se evaluó con niveles altos y bajos, de acuerdo a su procedencia: de yuca (-1.0) y de papa (1.0). Para el tiempo de reacción, se consideró un nivel alto de 60 min y uno bajo de 30 min; para el agua destilada se tomó un nivel alto de 25 ml y un nivel bajo de 15 ml. Mientras que, para el modificador químico (ácido acético al 5 %), se consideró un nivel alto de 15 ml y uno bajo de 7.5 ml. En la Tabla 3 se muestra el cruce de variables del diseño.

Tabla 3. Cruce de Variables Independientes.

Bloque	A: Almidón	B: Tiempo de Reacción (min)	C: Agua destilada	D: Ácido Acético 5%
1	1.0	30	15	15
2	-1.0	30	15	7.5
3	1.0	60	25	7.5
4	1.0	60	25	7.5
5	1.0	30	25	15
6	1.0	30	15	7.5
7	-1.0	30	15	15
8	-1.0	30	25	7.5
9	1.0	30	25	7.5
10	-1.0	30	25	15
11	1.0	60	15	15
12	-1.0	60	15	15
13	-1.0	60	25	15
14	-1.0	60	15	7.5
15	-1.0	60	25	7.5
16	1.0	60	15	15

V. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En este capítulo se presentan los principales resultados y su discusión acerca de la síntesis de un biopolímero modificado por entrecruzamiento a partir del almidón de yuca y papa. Este estudio involucra la identificación de la sustitución de los grupos acetilos e hidroxilos usando la técnica de espectroscopia infrarroja y la cuantificación del grado de sustitución del biopolímero por el método analítico de titulación.

5.1 Modificación Química del Almidón de yuca y papa

Para la modificación química por acetilación del almidón de papa y yuca se utilizaron soluciones de ácido acético al 5% e hidróxido de sodio 0.2 N. Esta modificación se obtiene por el proceso de entrecruzamiento Di-éster o esterificación, donde los grupos hidroxilos (OH), son sustituidos por los grupos acetilos ($\text{CH}_3\text{--C=O}$), los cuales se incorporan a la molécula de almidón.

Las Tablas 4 y 5 muestran el volumen de reactivos utilizados en cada uno de los 16 experimentos realizados en este estudio para la modificación química del almidón de papa y yuca, respectivamente.

Las filas de la Tabla están etiquetadas con el número de experimento, tipo de almidón, el tiempo de reacción (min), volumen de agua destilada (ml) y ácido acético (ml) utilizada en cada muestra. Mientras que, las columnas especifican los datos numéricos que muestran la cantidad de cada reactivo, así como los tiempos de reacción requeridos en cada experimento. Ambas tablas siguen el orden de los experimentos de la Tabla 3 del cruce de variables del diseño de experimentos, clasificados por el tipo de almidón utilizado.

Tabla 4. Volumen de reactivo usado en la modificación química de almidón de papa.

Experimento No.	Almidón	Tiempo de reacción (min)	Agua Destilada (ml)	Ácido Acético al 5% (ml)
1	Papa	30	15	15
3	Papa	60	25	7.5
4	Papa	60	25	7.5
5	Papa	30	25	15
6	Papa	30	15	7.5
9	Papa	30	25	7.5
11	Papa	60	15	15
16	Papa	60	15	15

Nota. La cantidad de almidón en todas las muestras fue de 10 g.

Tabla 5. Volumen de reactivo usado en la modificación química del almidón de yuca.

Experimento No.	Almidón	Tiempo de reacción (min)	Agua Destilada (ml)	Ácido Acético al 5% (ml)
2	Yuca	30	15	7.5
7	Yuca	30	15	15
8	Yuca	30	25	7.5
10	Yuca	30	25	15
12	Yuca	60	15	15
13	Yuca	60	25	15
14	Yuca	60	15	7.5
15	Yuca	60	25	7.5

Nota. La cantidad de almidón en todas las muestras es de 10 g.

5.1.1 Modificación Química del Almidón de papa

En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos en el proceso de modificación química del almidón de papa, donde se registraron las variaciones de pH en cada una de las etapas del proceso. Se llevaron a cabo un total de 8 experimentos, tal como se especificó en las tablas anteriores.

Durante los experimentos, se midieron los siguientes valores de pH: el pH inicial de la mezcla de almidón (pH_o), el pH después de la neutralización con el NaOH (pH_1), el pH tras la adición de la solución de ácido acético para su acetilación (pH_2), el volumen de NaOH 0.2 M requerido para neutralizar la solución antes y después de la reacción de acetilación. Finalmente, se registró el pH final (pH_F) tras la adición de HCl y el volumen de HCl necesario para ajustar el pH a 4.5. Este patrón de variación en los valores de pH refleja los cambios esperados debido a las reacciones de entrecruzamiento que ocurren durante la modificación química del almidón.

Los resultados muestran que el pH inicial de las muestras de almidón de papa oscilaba entre 4,60 y 4,80, ligeramente inferior al pH inicial de las muestras de almidón de yuca (Tabla 7). Además, el volumen de NaOH 0.2 M necesario para neutralizar la solución fue constante en todos los experimentos, mientras que el volumen de HCl requerido para ajustar el pH a 4.5 varió levemente entre los distintos ensayos.

Los resultados obtenidos en el proceso de modificación del almidón de papa, tal como se describen en las tablas y se analizan a través de las variaciones de pH y el consumo de reactivos, permiten extraer varios puntos clave sobre la eficiencia de la modificación química, la reactividad del almidón y la formación del biopolímero entrecruzado. Aquí se presenta un análisis detallado de estos resultados:

5.1.1.1 Estabilidad del pH y progresión de la reacción

- La modificación química del almidón de papa mostró una tendencia clara en la variación del pH a lo largo de las diferentes etapas del proceso. El pH inicial de la mezcla se encuentra entre 4.60 y 4.80, un valor más bajo que el del almidón

de yuca, lo que podría ser un reflejo de la acidez natural del almidón de papa o de ciertos residuos orgánicos presentes antes del inicio de la modificación.

- El cambio de pH después de la adición de NaOH indica que la neutralización se llevó a cabo de manera eficiente, estabilizando la mezcla antes de proceder a la acetilación. El aumento de pH muestra la reactividad del almidón al ser tratado con una base, preparando la estructura para la interacción con el ácido acético.

5.1.1.2 Reacción de acetilación y formación de enlaces covalentes

- La caída del pH observada tras la adición de ácido acético y la posterior estabilización con NaOH y HCl sugieren que la reacción de acetilación fue efectiva en la mayoría de los experimentos. La acetilación es fundamental para la modificación del almidón, ya que introduce grupos acetilo que favorecen el entrecruzamiento entre las moléculas del polímero.
- El hecho de que los valores de pH se estabilicen en torno a 4.5 tras la adición de HCl es un buen indicio de que el proceso de modificación química fue controlado y que la reacción avanzó hasta el punto esperado. Esto es fundamental para la consistencia en la síntesis del biopolímero modificado.

5.1.1.3 Consumo de NaOH y su relación con la reactividad del almidón de papa

- Se observó un consumo constante de NaOH 0.2 M en todos los experimentos, lo que indica que la reactividad del almidón de papa frente a la base es relativamente uniforme. Este comportamiento es un buen indicador de que el almidón de papa tiene una estructura regular y consistente que responde de manera predecible a la neutralización.
- El volumen de HCl necesario para ajustar el pH a 4.5 mostró ligeras variaciones, lo que puede estar relacionado con diferencias en la extensión de la reacción de acetilación en función de las condiciones experimentales. Aunque estas variaciones son mínimas, indican que ciertos ajustes en la cantidad de HCl

pueden ser necesarios para garantizar que el pH final siempre alcance el valor óptimo.

El control efectivo del pH durante el proceso de modificación del almidón de papa, junto con un consumo constante de NaOH y la estabilización del pH final a 4.5, son indicios de que se ha logrado una modificación química exitosa. Esto es crucial para la síntesis de un biopolímero con propiedades mecánicas y de biodegradabilidad adecuadas para su uso en envases.

El entrecruzamiento de las moléculas de almidón es clave para mejorar la resistencia del biopolímero, y los resultados sugieren que el almidón de papa tiene el potencial de formar un biopolímero efectivo, siempre y cuando se optimicen las condiciones de reacción, en especial la cantidad de reactivos utilizados.

Tabla 6. Variación de pH obtenidos en el proceso de modificación química del almidón de papa.

No. Exp.	pH₀	NaOH* 0.2 N (ml)	pH₁	A.A 5% (ml)	NaOH** 0.2 N (ml)	pH₂	HCl 1.0 N	pH_f
1	4.67	0.50	8.28	15.0	68.30	8.38	2.80	4.51
3	4.61	0.50	8.34	7.5	34.80	8.45	2.20	4.51
4	4.80	0.50	8.12	7.5	35.00	8.38	2.30	4.50
5	4.79	0.50	8.34	15.0	69.00	8.36	2.70	4.50
6	4.60	0.40	8.42	7.5	34.60	8.33	2.50	4.50
9	4.75	0.40	8.46	7.5	35.00	8.48	2.50	4.50
11	4.73	0.42	8.37	15.0	65.00	8.39	2.53	4.50
16	4.72	0.40	8.40	15.0	68.40	8.44	2.51	4.50

* Volumen de NaOH 0.2 M requerido para ajustar el pH de la mezcla de algodón entre 8 y 8.5.

** Volumen de NaOH 0.2 M utilizado durante la reacción acetilación del algodón para ajustar el pH.

*** Volumen de HCl 1.0 N al disminuir el pH, la reacción se detiene

5.1.2 Modificación Química del Almidón de yuca

En la Tabla 7 se presentan los resultados de la variación de pH obtenidos durante el proceso de modificación química del almidón de yuca. En este proceso, se realizaron varios experimentos variando la cantidad de ácido acético (A.A) utilizado para llevar a cabo la reacción de acetilación y, por ende, la modificación del almidón. La tabla muestra los valores de pH iniciales (pH₀) al comienzo del experimento, así como los valores de pH registrados tras la adición de cada reactivo. También se incluyen los volúmenes de NaOH 0.2 N consumidos para estabilizar la muestra antes y después de la reacción, y los volúmenes de HCl 1,0 empleados para detener la reacción.

Los resultados muestran que el pH inicial de las muestras de almidón de yuca oscilaba entre 5,18 y 6,15. En algunos experimentos, se alcanzó el pH objetivo de 4.5 después de la adición de HCl, mientras que, en otros, fue necesario un mayor ajuste. También se observó que el volumen de NaOH 0.2 M requerido varió entre los experimentos, lo cual podría estar relacionado con las diferencias en la cantidad de ácido acético utilizado en cada uno de ellos.

Con base en los resultados presentados en la Tabla 7 y comparados con los del proceso de modificación química del almidón de papa, se pueden hacer varios análisis importantes respecto a la modificación del almidón de yuca:

5.1.2.1. Variación del pH y eficiencia de la modificación:

La variación de los valores de pH observados en los diferentes experimentos indica que la modificación química del almidón de yuca se vio influenciada por la cantidad de ácido acético utilizado. La tendencia a alcanzar un pH final de 4.5 sugiere que la cantidad de ácido acético controló la intensidad de la reacción de acetilación. En los experimentos donde se alcanzó el pH objetivo, la reacción fue exitosa, lo que señala una adecuada interacción entre el ácido y los grupos funcionales del almidón, promoviendo el entrecruzamiento.

5.1.2.2 Consumo de NaOH y relación con el ácido acético:

La diferencia en el volumen de NaOH 0.2 M requerido para estabilizar la muestra antes y después de la reacción sugiere que, a mayor cantidad de ácido acético, se requiere más base para neutralizar la solución. Esto puede ser un indicativo directo de la cantidad de grupos acetilados formados en el almidón de yuca. En los experimentos con mayor consumo de NaOH, es probable que la reacción de acetilación haya sido más extensa, lo que refleja una modificación más profunda de la estructura del almidón.

Tabla 7. Variación de pH obtenidos en el proceso de modificación química del almidón de yuca.

No. Exp.	pH ₀	NaOH* 0.2 N (ml)	pH ₁	A.A 5% (ml)	NaOH** 0.2 N (ml)	pH ₂	HCl 1.0 N	pH _f
2	5.96	0.45	8.34	7.5	34.5	8.30	1.55	4.50
7	5.16	0.50	8.28	15,0	62.0	8.38	3.15	4.52
8	6.15	0.10	8.33	7.5	35.0	8.33	1.70	4.50
10	5.18	0.29	8.28	15.0	34.0	8.34	1.92	4.51
12	5.52	0.42	8.08	15.0	68,0	8.50	3.40	4.52
13	5.68	0.43	8.22	15.0	68.5	8.35	4.50	4.53
14	5.98	0.45	8.39	7.5	34.4	8.48	2.00	4.50
15	5.34	0.45	8.25	7.5	33.0	8.14	2.30	4.51

* Volumen de NaOH 0.2 M requerido para ajustar el pH de la mezcla de algodón entre 8 y 8.5.

** Volumen de NaOH 0.2 M utilizado durante la reacción acetilación del algodón para ajustar el pH.

*** Volumen de HCl 1.0 N para disminuir el pH y detener la reacción de acetilación.

5.1.3 Comparación entre la modificación del almidón de papa con la modificación del almidón de yuca

Es importante destacar que los resultados obtenidos en la modificación química del almidón de papa se pueden comparar con los resultados obtenidos en el proceso de modificación del almidón de yuca. Esta comparación permitirá identificar posibles diferencias en la eficiencia y comportamiento del proceso de modificación según el tipo de almidón utilizado, proporcionando información valiosa para optimizar las condiciones de reacción. Entre las diferencias importantes se destacan:

- **pH inicial:** El almidón de yuca parece tener un pH inicial mayor que el de papa, lo cual podría sugerir diferencias en la estructura molecular o en la naturaleza de los componentes residuales presentes antes de la modificación.
- **Reactividad y consumo de NaOH:** Al comparar los resultados de la modificación del almidón de papa con los del almidón de yuca, se puede observar una diferencia en la reactividad. El almidón de papa requiere un volumen de NaOH más constante, mientras que en el caso del almidón de yuca este volumen varía más significativamente. Esto sugiere que el almidón de papa tiene una estructura más uniforme, mientras que el almidón de yuca podría estar más influenciado por la cantidad de ácido acético utilizado. El almidón de yuca mostró un consumo de NaOH ligeramente mayor en algunos experimentos, lo que indica que podría haber una mayor capacidad para formar enlaces durante la reacción de acetilación o que las condiciones de reacción favorecen una modificación más intensa en el caso de este almidón.
- **Implicaciones en las propiedades finales:** La capacidad de controlar el pH y la cantidad de ácido acético y NaOH utilizados es crucial para obtener un biopolímero modificado con propiedades óptimas. La cantidad de entrecruzamiento lograda afecta la resistencia mecánica, flexibilidad y degradabilidad del material. Así, los resultados sugieren que una modificación más controlada, especialmente en el caso del almidón de yuca, podría dar lugar a un biopolímero con características adecuadas para ser utilizado en aplicaciones de envases biodegradables.

5.2 Determinación de la acetilación por espectroscopia de infrarrojo

Para confirmar la modificación química del almidón de yuca y papa, se utilizó espectroscopia infrarroja (FTIR) con el objetivo de identificar la presencia de grupos acetilos e hidroxilos y confirmar su incorporación en las estructuras del almidón modificado. Estos grupos funcionales son clave para verificar la efectividad de la acetilación y entrecruzamiento en las muestras de almidón.

5.2.1. Evaluación por espectroscopia IR del almidón de papa nativo

La Figura 9 muestra el espectro IR del almidón de papa nativo (sin modificar). Este espectro muestra picos característicos en las longitudes de onda comprendidas entre 1008 y 1648 cm^{-1} . En la región de 1000 a 1158 cm^{-1} se presenta un pico de vibración de anillos de glucosa; el almidón está compuesto de anillos de glucosa, y las vibraciones asociadas a los enlaces entre átomos de carbono en los anillos de glucosa (C–C y C–O–C) también se observan en esta región.

El pico en 1648 cm^{-1} está asociado con vibraciones de estiramiento del enlace carbono-oxígeno (C=O) en grupos funcionales como las amidas, que pueden estar presentes en proteínas residuales del almidón. Asimismo, el rango de 1550 a 1600 cm^{-1} podría estar relacionado con las vibraciones de flexión del enlace (N–H) también presentes en las amidas, lo que sugiere la existencia de proteínas en el almidón nativo.

En la región comprendida entre 1200 y 1008 cm^{-1} , las bandas se relacionan con vibraciones de los enlaces (C–O) y (C–C), que son característicos de las estructuras de carbohidratos como el almidón. Además, el pico en 2929 cm^{-1} está asociado con la presencia de grupos metilo ($-\text{CH}_3$) en las cadenas de glucosa del almidón, lo que confirma la estructura de polialcohol del material. Finalmente, la banda de estiramiento característica en la región de 3200 a 3600 cm^{-1} puede atribuirse a la presencia de grupos hidroxilos (O–H). En el caso del almidón, esta banda suele aparecer como una señal ancha debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de almidón y las moléculas de agua asociadas (el almidón es higroscópico).

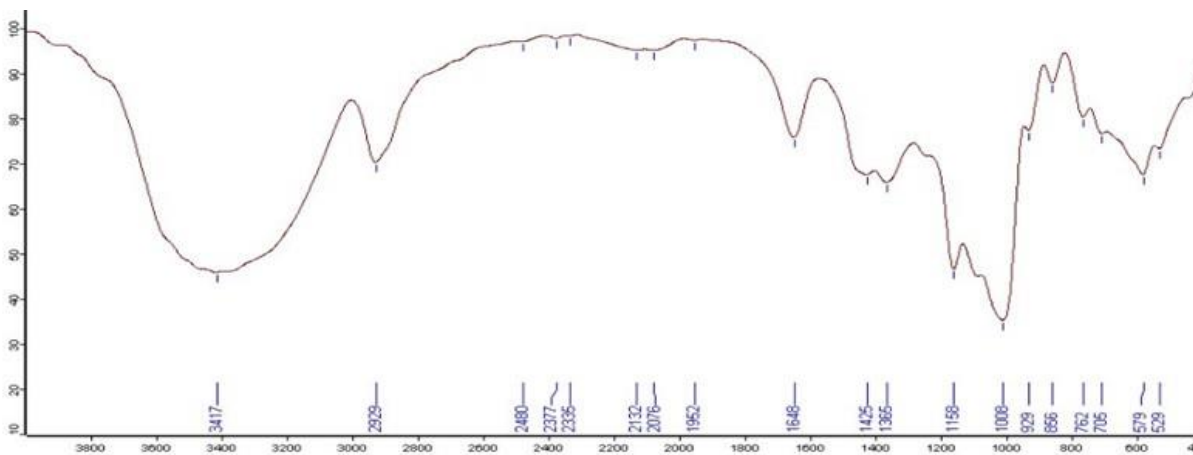


Figura 9. Espectro IR de almidón de papa nativa.

5.2.2 Evaluación por espectroscopia IR del almidón de papa modificado

De acuerdo a Pedraza y Arenas (2017), La modificación de almidón por acetilación se obtiene por el proceso de entrecruzamiento di-éster o esterificación, en el cual los grupos hidroxilos (-OH) son sustituidos por grupos acetilos ($\text{CH}_3\text{-C=O}$), que se incorporan a la molécula de almidón. En estudios de modificación química, la presencia de un pico en 1648 cm^{-1} en el espectro IR puede indicar la introducción exitosa de estos grupos acetilo (-COCH_3) en la estructura del almidón, confirmando así la acetilación del material.

La evaluación del espectro IR de la muestra de almidón de papa modificada en el Experimento No. 1 (Figura 10) mostró una banda ancha en 3733 cm^{-1} , asociada a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo (O-H). Además, se identificaron bandas entre 3445 y 3292 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de estiramiento del enlace (N-H), y picos entre 2926 y 2751 cm^{-1} , relacionados con las vibraciones de estiramiento de enlaces (C-H). El pico en 1644 cm^{-1} se asoció con las vibraciones de estiramiento del enlace carbono-oxígeno (C=O) de los grupos acetilo (-COCH_3), lo que confirma la modificación química del almidón. También se identificaron bandas entre 1423 y 1365 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de los enlaces (C-H) en grupos metilo, y en 1365 cm^{-1} se observó un pico asociado a las vibraciones del enlace éster (C-O). Finalmente, en 1010 cm^{-1} , las vibraciones se relacionaron con los enlaces

(C–C) presentes en los anillos de glucosa o en estructuras modificadas.

Este análisis IR proporciona evidencia de que el proceso de entrecruzamiento fue exitoso, lo que resulta en una estructura de almidón modificada que puede tener propiedades mejoradas, como mayor resistencia térmica y mecánica.

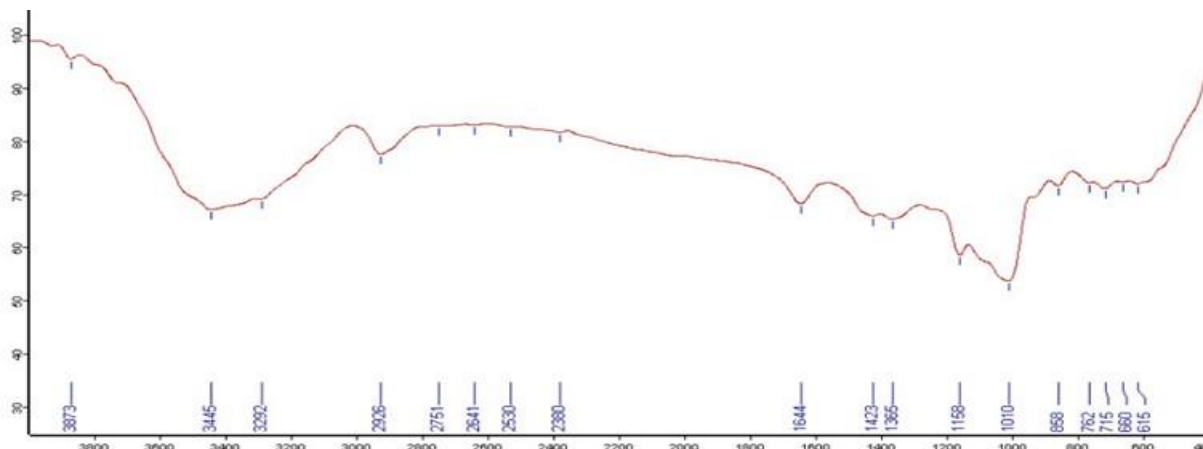


Figura 10. Espectro IR de la muestra No. 1 del almidón de papa modificado.

Por su parte, la Figura 11 muestra el espectro IR de la muestra de almidón de papa modificada en el Experimento No. 4. Los picos en el rango de $3951\text{--}3477\text{ cm}^{-1}$ están relacionados con las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo (O–H). Se observa también un pico a 3852 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de estiramiento del mismo grupo hidroxilo (O–H). El pico en 2728 cm^{-1} se asocia con las vibraciones de estiramiento de los enlaces C–H, mientras que el pico a 2034 cm^{-1} está relacionado con las vibraciones de estiramiento de los enlaces $\text{C}\equiv\text{C}$. En 1646 cm^{-1} se identifica un pico atribuido a las vibraciones de estiramiento del enlace carbono-oxígeno (C=O) de los grupos acetilo ($-\text{COCH}_3$). Las bandas en el rango de $1423\text{ a }1253\text{ cm}^{-1}$ se relacionan con las vibraciones de los enlaces C–H, y el pico en 1017 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los enlaces C–C en los anillos de glucosa presentes en la estructura del almidón.

Este espectro confirma la presencia de los grupos funcionales esperados después de la modificación química del almidón, lo que sugiere cambios estructurales consistentes con el proceso de entrecruzamiento.

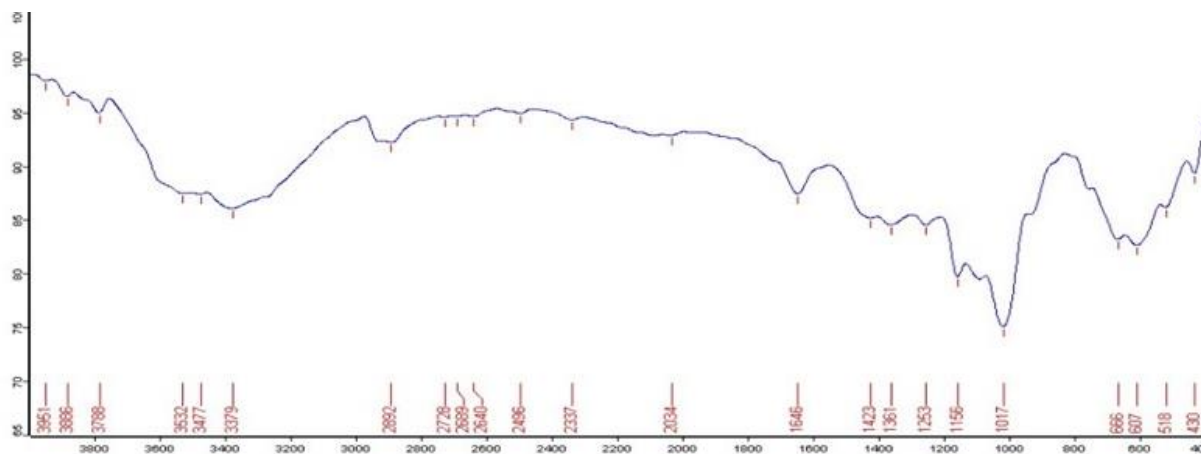


Figura 11. Espectro IR de la muestra No. 4 de almidón modificado de papa.

Los picos encontrados en el espectro IR de la muestra de almidón de papa modificada en el Experimento No. 5 (Figura 12) muestran características importantes relacionadas con la modificación química del almidón. La banda entre $3460\text{--}3413\text{ cm}^{-1}$ podría estar asociada con las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo (O–H), lo que indica la presencia de alcoholes o agua adsorbida en la muestra. El pico en 2359 cm^{-1} se relaciona con las vibraciones de estiramiento del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$, lo cual puede sugerir la introducción de algún contaminante o compuesto residual en el proceso. Los picos en el rango de $2930\text{--}2414\text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C–H presentes en grupos alquilo o metilo, lo que confirma la presencia de cadenas hidrocarbonadas. El pico en 1648 cm^{-1} está asociado a las vibraciones de estiramiento del enlace $\text{C}=\text{O}$ en grupos carbonilo, lo cual sugiere la posible presencia de grupos acetilo o restos de ésteres formados durante el proceso de entrecruzamiento. Las bandas entre $1425\text{--}1364\text{ cm}^{-1}$ están relacionadas con las vibraciones del grupo CH_2 , mientras que las bandas entre $1243\text{--}1159\text{ cm}^{-1}$ se asocian con las vibraciones del enlace C–O en grupos éter, indicando posibles modificaciones estructurales en el almidón. Finalmente, el pico en 1009 cm^{-1} se atribuye a las

vibraciones de los enlaces C–C en los anillos de glucosa, confirmando la presencia de la estructura principal del almidón, a pesar de las modificaciones químicas.

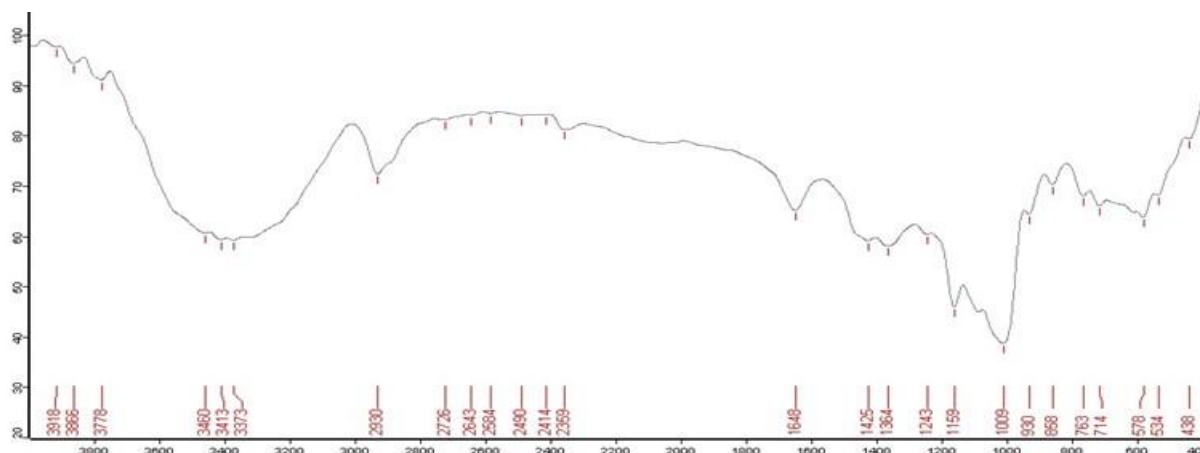


Figura 12. Espectro IR de la muestra No. 5 de almidón modificado de papa.

La Figura 13 muestra el espectro IR de la muestra de almidón de papa modificada en el Experimento No. 9. El pico en 3902 cm^{-1} se relaciona con las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo (O–H), lo cual es indicativo de la presencia de alcoholes o agua adsorbida. A 3775 cm^{-1} , se observan las vibraciones de estiramiento de los enlaces N–H en grupos amino, lo que sugiere la posible incorporación de estos grupos en la estructura del almidón. El pico en 3410 cm^{-1} también se asocia con las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo, lo que puede indicar la presencia de agua o la retención de algunos grupos OH no modificados. A 2923 cm^{-1} , las vibraciones están relacionadas con los enlaces C–H, característicos de los grupos alquilo o metilo en las cadenas hidrocarbonadas del almidón. El pico en 2353 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces triples $\text{C}\equiv\text{C}$ (carbono-carbono), mientras que el pico en 2089 cm^{-1} está asociado a las vibraciones de los enlaces triples $\text{C}\equiv\text{N}$ (carbono-nitrógeno), lo que sugiere la presencia de grupos nitrilo en la muestra. El pico en 1650 cm^{-1} se asocia con las vibraciones de estiramiento de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ en grupos carbonilo, lo que confirma la presencia de modificaciones en la estructura del almidón. Las bandas en 1157 cm^{-1} se relacionan con las vibraciones de estiramiento de los enlaces C–O, mientras que las bandas en 1363 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de deformación de los enlaces C–H en grupos

metileno. Finalmente, el pico en 1010 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de los enlaces C–C en los anillos de glucosa de la estructura base del almidón.

Este espectro proporciona una visión clara de las modificaciones estructurales que ha sufrido el almidón de papa durante el proceso de entrecruzamiento. La presencia de varios picos relacionados con los grupos O–H y N–H indica que algunos grupos funcionales originales del almidón no han sido completamente sustituidos, lo que sugiere que la reacción de modificación fue parcial. Sin embargo, la aparición de picos asociados con enlaces triples $\text{C}\equiv\text{C}$ y $\text{C}\equiv\text{N}$ sugiere la introducción de nuevas funcionalidades, posiblemente como resultado de la interacción con compuestos reactivos o la formación de subproductos durante el proceso. El pico en 1650 cm^{-1} , relacionado con el enlace $\text{C}=\text{O}$, confirma la presencia de grupos carbonilo, que son característicos de la reacción de entrecruzamiento, lo que indica que el proceso fue exitoso en cierta medida. Las bandas en C–O y C–C demuestran que, aunque el almidón ha sido modificado, su estructura glucosídica principal sigue estando presente.

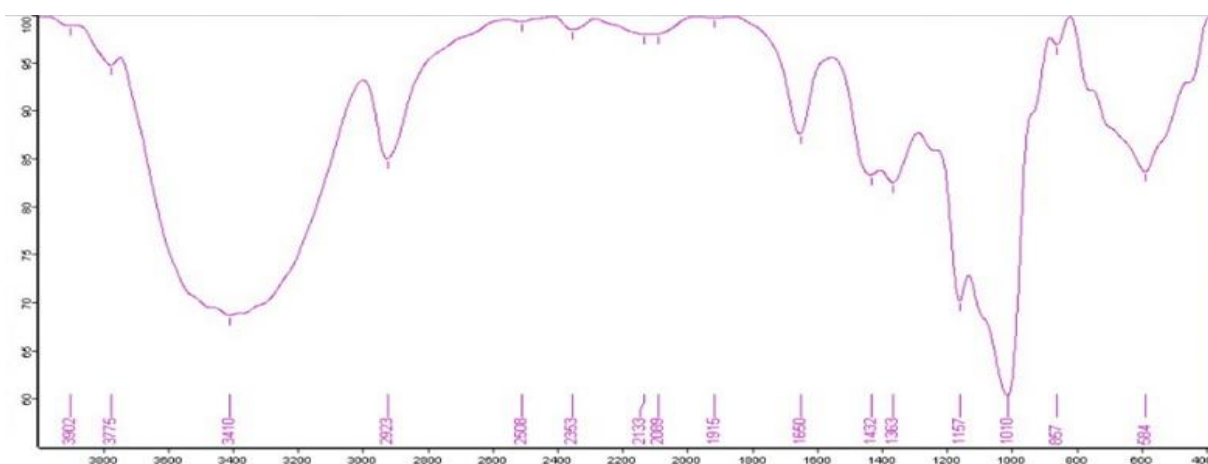


Figura 13. Espectro IR de la muestra No. 9 de almidón modificado de papa.

La Figura 14 presenta el espectro IR de la muestra de almidón de papa modificada en el Experimento No. 16. En la región de 3391 cm^{-1} a 2370 cm^{-1} se observan bandas asociadas con las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo (O–H), que pueden estar relacionadas tanto con la presencia de agua adsorbida como con los grupos hidroxilo del almidón. El pico a 2926 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C–H en los grupos metilo, lo cual es indicativo de la

presencia de cadenas hidrocarbonadas. La banda en 2370 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de enlaces triples $\text{C}\equiv\text{C}$ (carbono-carbono), sugiriendo la incorporación de grupos alquílicos o algún tipo de insaturación en la estructura del almidón. A 1648 cm^{-1} , se observa un pico significativo que corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ (carbonilo), lo cual podría ser indicativo de la formación de cetonas, aldehídos o ésteres, lo que señala la modificación química del almidón durante el proceso de entrecruzamiento. El pico en 1155 cm^{-1} está relacionado con las vibraciones de estiramiento de los enlaces $\text{C}-\text{O}$, probablemente en grupos éster, lo que confirma la esterificación o la presencia de estructuras resultantes del entrecruzamiento. Finalmente, el pico a 1011 cm^{-1} se asocia con las vibraciones de los enlaces $\text{C}-\text{C}$ presentes en los anillos de glucosa del almidón, lo que indica que la estructura básica del polisacárido no ha sido completamente alterada.

Este espectro muestra una clara modificación del almidón de papa. La aparición de bandas en la región de $\text{C}\equiv\text{C}$ y $\text{C}=\text{O}$ sugiere la incorporación de nuevas funcionalidades, como grupos alquílicos o carbonilos, que no están presentes en el almidón nativo. Esto indica que la reacción de entrecruzamiento ha tenido éxito al introducir cambios estructurales en el material. La presencia de grupos éster ($\text{C}-\text{O}$) refuerza la idea de una esterificación exitosa, mientras que la retención de los enlaces $\text{C}-\text{C}$ en los anillos de glucosa sugiere que, a pesar de la modificación química, la estructura fundamental del almidón permanece intacta.

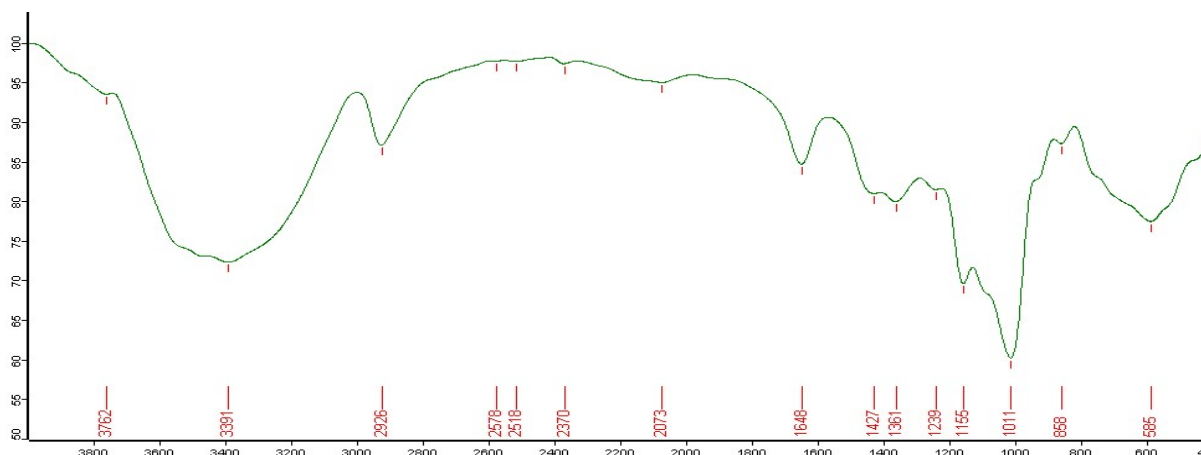


Figura 14. Espectro IR de la muestra No. 16 de almidón modificado de papa.

A través de estos espectros IR, se observa una clara modificación de la estructura del almidón de papa en todos los experimentos, con la incorporación de grupos funcionales como carbonilos ($C=O$), nitrilos ($C\equiv N$), ésteres ($C-O$) y en algunos casos, enlaces triples ($C\equiv C$). Estos cambios reflejan un exitoso proceso de entrecruzamiento, particularmente en los experimentos donde las bandas de estiramiento de $O-H$ se reducen, lo que indica la sustitución de los grupos hidroxilo originales por otros grupos funcionales. Estos resultados sugieren que cada experimento ha tenido éxito en la modificación química del almidón, lo cual es clave para mejorar las propiedades mecánicas y térmicas del biopolímero obtenido.

Así mismo, la disminución de la intensidad de las bandas asociadas con los grupos hidroxilo observadas en los espectros de almidón de papa modificada, sugiere que estos grupos han sido parcialmente sustituidos o afectados por el proceso, probablemente por los grupos acetilo introducidos en el almidón. Los picos en el rango del $C=O$ y $C-O$ son indicativos de la formación de enlaces éster y la introducción de nuevos grupos funcionales en la estructura del almidón, lo que respalda el éxito de la reacción de entrecruzamiento.

La disminución de la banda ancha atribuida a los grupos $O-H$ en los almidones, observada en un espectro infrarrojo (IR) después de la reacción de entrecruzamiento usando ácido acético, indica que una parte de los grupos hidroxilo ($-OH$) presentes en las cadenas del almidón han reaccionado o se han modificado químicamente durante el proceso de entrecruzamiento.

De acuerdo a Pedraza y Arenas (2017), este fenómeno se puede explicar por los siguiente:

1. **Reacción de los grupos $O-H$ con ácido acético:** Durante la reacción de entrecruzamiento, los grupos hidroxilo ($-OH$) del almidón reaccionan con el ácido acético para formar enlaces éster ($C-O-C=O$). Este tipo de reacción es típica de procesos de acetilación, donde los grupos $O-H$ son sustituidos por grupos acetilo ($-CH_3CO$). La formación de estos enlaces reduce la cantidad de grupos hidroxilo libres en la estructura del almidón.

2. **Disminución de la intensidad de la banda O-H en IR:** Los grupos O-H tienen una vibración de estiramiento que aparece en el espectro IR como una banda ancha en el rango de $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, debido a la capacidad de formar enlaces de hidrógeno. Después de la reacción de entrecruzamiento, la reducción en la intensidad de esta banda sugiere que hay menos grupos hidroxilo disponibles para formar enlaces de hidrógeno, lo cual es coherente con la transformación de los grupos O-H en enlaces éster.
3. **Significado estructural:** La disminución de la banda O-H indica que el proceso de entrecruzamiento ha sido exitoso, ya que se han consumido grupos hidroxilo del almidón para formar enlaces covalentes (enlaces éster) con los grupos acetilo. Esto mejora las propiedades del almidón modificado, como la resistencia al agua, la estabilidad térmica y la durabilidad mecánica, ya que los enlaces éster suelen ser menos susceptibles a la hidratación y más estables en condiciones extremas.

En resumen, la reducción de la banda O-H en el espectro IR sugiere que la modificación química del almidón, mediante entrecruzamiento con ácido acético, ha tenido lugar de manera efectiva. Los grupos O-H han sido parcialmente reemplazados por grupos acetilo, lo que refuerza la estructura del biopolímero y mejora sus propiedades físico-químicas, haciéndolo más adecuado para aplicaciones como envases biodegradables o materiales plásticos alternativos.

5.2.3 Comparación de almidones modificados con el almidón de papa nativo

Esta comparación permitirá identificar las principales diferencias y cambios estructurales después de la modificación química del almidón de papa. A continuación, se presenta la comparación de los almidones modificados con el almidón de papa nativo:

1. Rango $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (vibraciones O–H)

- **Almidón nativo:** Presenta una banda ancha en esta región, atribuida a las vibraciones de estiramiento de los grupos **hidroxilo** (O–H), lo cual refleja su naturaleza hidrofílica.

- **Almidón modificado (1, 4, 5, 9, 16):** En todos los experimentos, esta banda se reduce en intensidad o se desplaza, lo cual indica la modificación de los grupos hidroxilo. Esta reducción sugiere que los grupos OH han sido parcialmente sustituidos por grupos funcionales introducidos durante el proceso de modificación (como acetilos, ésteres o nitrilos). Este cambio es un claro indicador de que se ha logrado una reacción de entrecruzamiento o esterificación en los almidones modificados.

2. Rango 2926-2751 cm^{-1} (vibraciones C–H)

- **Almidón nativo:** Se observa un pico en 2925 cm^{-1} , atribuido a las vibraciones de estiramiento de C–H en los grupos metilo y metileno de las unidades de glucosa.
- **Almidón modificado (1, 4, 5, 9, 16):** La presencia de bandas en esta región se mantiene en los almidones modificados, lo que sugiere que las cadenas de glucosa y sus grupos metilo y metileno no han sido eliminados, aunque en algunos casos (como en el experimento 5) puede observarse un ligero desplazamiento debido a la modificación química en la estructura.

3. Rango 1648-1650 cm^{-1} (vibraciones C=O y H₂O)

- **Almidón nativo:** Presenta una banda en 1645-1650 cm^{-1} generalmente asociada a la deformación del agua adsorbida (H₂O) en la superficie del almidón.
- **Almidón modificado (1, 4, 5, 9, 16):** En los almidones modificados, esta banda se intensifica o se desplaza ligeramente, y se atribuye principalmente a las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo (C=O), lo que es indicativo de la introducción de grupos acetilo (-COCH₃), ésteres (C–O), cetonas o aldehídos. Este aumento en la intensidad y la aparición de estas bandas es un claro indicador de que se han introducido nuevos grupos funcionales en el almidón, que no estaban presentes en su forma nativa.

4. Rango 1150-1000 cm^{-1} (vibraciones C–O y C–C)

- **Almidón nativo:** Esta región es dominada por las vibraciones de estiramiento del esqueleto de C–O y C–C en las unidades de glucosa del almidón. El almidón nativo muestra picos intensos y característicos en esta región.
- **Almidón modificado (1, 4, 5, 9, 16):** Las bandas en esta región se mantienen en los almidones modificados, lo que indica que la estructura básica del almidón (la cadena de glucosa) no ha sido alterada significativamente por las modificaciones. No obstante, en algunos experimentos, como el 5 y 9, se observan desplazamientos menores, probablemente debido a la inserción de grupos funcionales que alteran ligeramente la geometría del esqueleto de glucosa.

5. Nuevas bandas en almidones modificados ($\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$)

- **Almidón nativo:** No presenta ninguna banda en las regiones correspondientes a las vibraciones de estiramiento de enlaces triples ($\text{C}\equiv\text{C}$ o $\text{C}\equiv\text{N}$), ya que estas funcionalidades no están presentes en el almidón nativo.
- **Almidón modificado (5, 9, 16):** En los experimentos 5, 9 y 16 aparecen bandas en la región de 2359-2089 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de estiramiento de enlaces triples $\text{C}\equiv\text{C}$ (carbono-carbono) y $\text{C}\equiv\text{N}$ (carbono-nitrógeno). Esto sugiere la incorporación de insaturaciones (enlaces triples) y la posible formación de grupos nitrilo, lo que indica una modificación química significativa en estos almidones, ausente en el almidón nativo.

En general, el almidón modificado ha sufrido transformaciones importantes en su estructura química, principalmente en la sustitución de grupos hidroxilo por grupos funcionales como carbonilos, acetilos, ésteres y nitrilos, mientras que la estructura base de glucosa del almidón permanece intacta en gran medida.

5.2.4 Evaluación de la modificación química de almidón de yuca nativo

La Figura 15 muestra el espectro IR del almidón de yuca nativo (sin modificar). Este espectro presenta una banda ancha, con una leve hendidura, en la región de 3855 a 3462 cm^{-1} , relacionada con las vibraciones de estiramiento (O-H) de los grupos hidroxilo, características comunes en carbohidratos como el almidón. El pico en 3391 cm^{-1} se asocia a vibraciones de estiramiento de enlaces (N-H) en grupos amino, aunque es poco probable que se trate de grupos amino en el almidón nativo de yuca; otra posibilidad es que esta señal esté relacionada con hidroxilos en una configuración diferente. En 2919 cm^{-1} se observa una banda atribuida a las vibraciones de estiramiento (C-H) en los grupos metilo (CH_3) y metileno (CH_2). Entre 2344 cm^{-1} y 1361 cm^{-1} se encuentran bandas asociadas a vibraciones de estiramiento de enlaces (C-H). La banda en 1645 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento (C=O) de grupos carbonilo, posiblemente debidas a impurezas o productos de oxidación. Finalmente, entre 1012 cm^{-1} y 1156 cm^{-1} se observan vibraciones asociadas a estiramientos (C-C), correspondientes a los anillos de glucosa del almidón.



Figura 15. Espectro IR de almidón de yuca nativa.

5.2.5 Evaluación por espectroscopia IR del almidón de yuca modificado

La evaluación del espectro IR de la muestra de almidón de yuca modificado en el Experimento No. 10 (Figura 16) muestra una banda ancha entre 3906 cm^{-1} y 3440 cm^{-1} , asociada con las vibraciones de estiramiento (O-H) de los grupos hidroxilo. En 2929 cm^{-1} se observan vibraciones de estiramiento (C-H). La banda en 1649 cm^{-1} está relacionada con las vibraciones de estiramiento (C=O) en grupos carbonilo. Las bandas entre 1361 cm^{-1} y 928 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento (C-H). Finalmente, las bandas en el rango de 1157 cm^{-1} a 1010 cm^{-1} están asociadas a vibraciones (C-O) en enlaces de anillo, como los presentes en los anillos de glucosa del almidón.

Con respecto al espectro IR del almidón de yuca nativo se observa una disminución de la intensidad de la banda asociada a los grupos hidroxilos, lo cual podría indicar que estos grupos fueron modificados o sustituidos, en este caso, por grupos acetilo. Así también, se observa un incremento en la banda en 1649 cm^{-1} asociada a los grupos carbonilo, lo que confirma la incorporación de grupos funcionales como los acetilos, producto de la modificación química por entrecruzamiento.

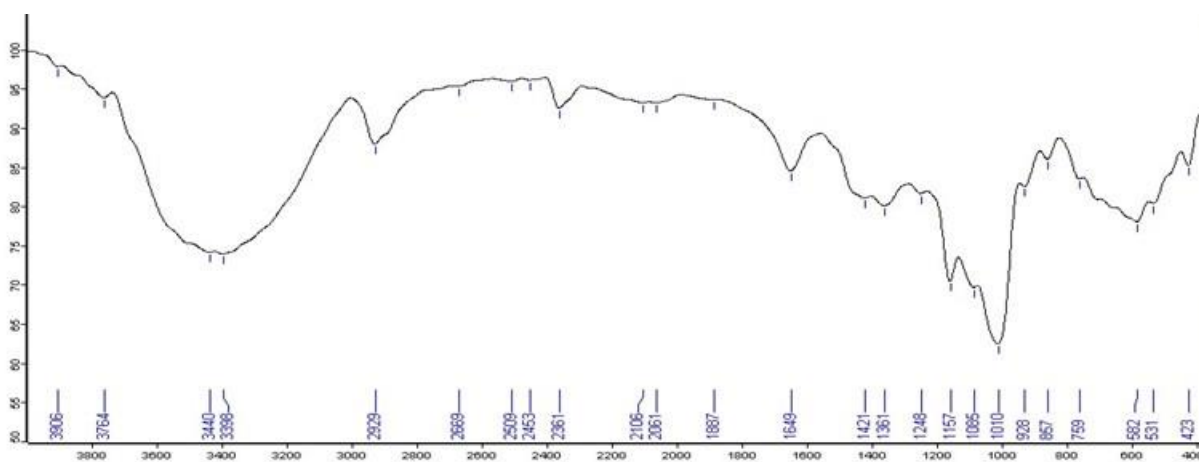


Figura 16. Espectro IR de muestra No 10 almidón de yuca modificado.

La Figura 17 muestra el espectro IR de la muestra de almidón de yuca modificada en el Experimento No. 12. Se observa una banda ancha en la región de 3800 a 3387 cm^{-1} , asociada a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo (O-H). La menor intensidad de esta banda en comparación con el espectro IR del almidón nativo sugiere una disminución en los grupos O-H libres, probablemente como resultado de la modificación química y el entrecruzamiento. El pico en 2929 cm^{-1} está asociado a las vibraciones de estiramiento (C-H) de grupos metilo y metileno, comunes en las cadenas hidrocarbonadas. El pico en 2367 cm^{-1} podría corresponder a vibraciones de estiramiento ($\text{C}\equiv\text{N}$), lo cual podría indicar la presencia de impurezas o la incorporación de nuevos grupos funcionales no característicos del almidón puro.

La banda en 1645 cm^{-1} se relaciona con las vibraciones de estiramiento ($\text{C}=\text{O}$) de grupos carbonilo, lo que sugiere la posible introducción de grupos acetilo o cetonas durante el proceso de modificación. Finalmente, las bandas en 1157 cm^{-1} y 1016 cm^{-1} están asociadas a las vibraciones de estiramiento (C-O) en enlaces glicosídicos y a las vibraciones de estiramiento (C-C) en los anillos de glucosa, respectivamente, lo que indica que la estructura básica del almidón se ha mantenido, aunque con alteraciones en sus grupos funcionales.

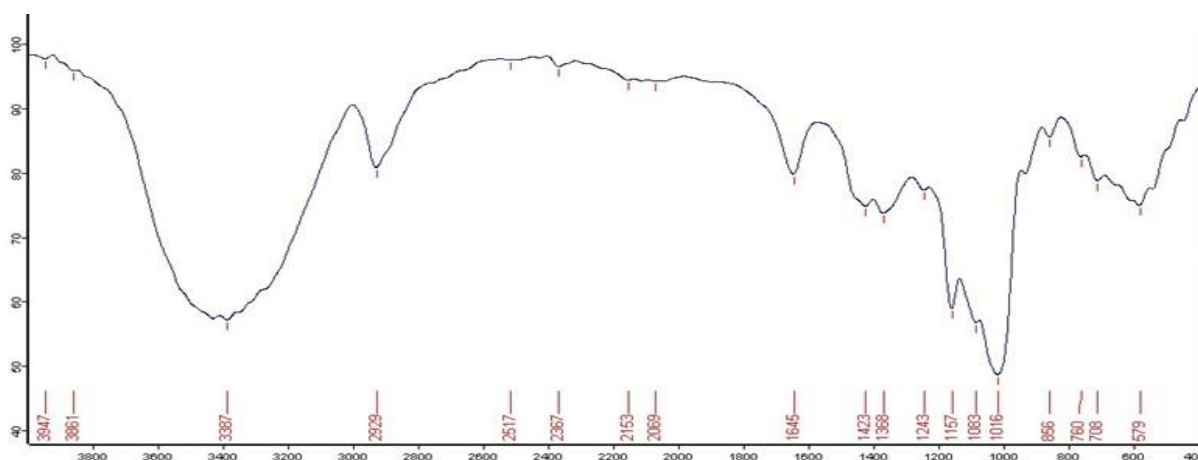


Figura 17. Espectro IR de muestra No.12 almidón de yuca modificado.

Los picos encontrados en el espectro IR de la muestra de almidón de yuca modificada en el Experimento No. 13 (Figura 18) revelan características importantes relacionadas con los cambios inducidos por la modificación química. La banda en la región de 3775 a 3409 cm^{-1} , asociada a las vibraciones de estiramiento (O-H) de los grupos hidroxilo, presenta una deformación que le da una forma más definida de pico, además de mostrar una menor intensidad en comparación con el espectro del almidón nativo. Esto sugiere una reducción en los grupos hidroxilo libres, posiblemente debido a la reacción de entrecruzamiento o acetilación. El pico en 2924 cm^{-1} se asocia con las vibraciones de estiramiento (C-H) en grupos metilo y metileno, típicos de las cadenas hidrocarbonadas en polímeros modificados.

La banda en 2399 cm^{-1} podría estar relacionada con las vibraciones de estiramiento ($\text{C}\equiv\text{N}$) de grupos nitrilo, lo que indicaría la presencia de nuevas especies químicas o impurezas que no están presentes en el almidón nativo. El pico en 1646 cm^{-1} , asociado a las vibraciones de estiramiento ($\text{C}=\text{O}$) de los grupos carbonilo, es notablemente más intenso que el observado en el almidón sin modificar, lo que sugiere una mayor presencia de grupos funcionales como cetonas, aldehídos o ésteres, introducidos durante la modificación química.

Las bandas en la región de 1356 cm^{-1} a 1010 cm^{-1} , así como el pico en 710 cm^{-1} , podrían estar relacionadas con las vibraciones de deformación (C-H) en grupos metilo, lo que apoya la evidencia de la introducción de nuevas estructuras alifáticas. Finalmente, las bandas en 1157 cm^{-1} y 1016 cm^{-1} se asocian con las vibraciones de estiramiento (C-O) en enlaces glicosídicos y las vibraciones de estiramiento (C-C) en los anillos de glucosa, respectivamente. Esto indica que la estructura básica del almidón se ha conservado, aunque con modificaciones significativas en sus grupos funcionales.

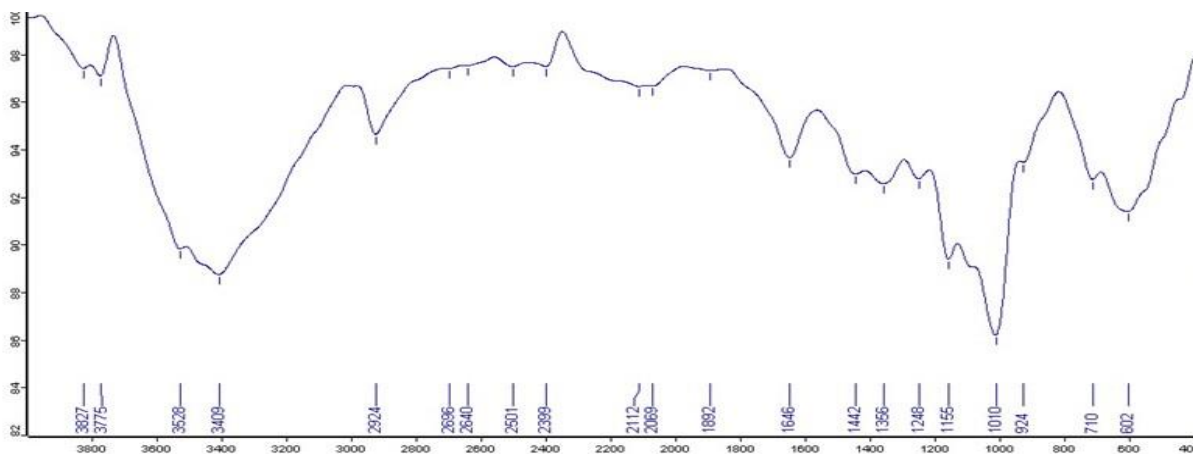


Figura 18. Espectro IR de muestra No.13 almidón de yuca modificado.

La Figura 19 presenta el espectro IR de la muestra de almidón de yuca modificada en el Experimento No. 15. Se observa una banda ancha en la región de 3767 cm^{-1} a 3385 cm^{-1} , asociada con las vibraciones de estiramiento (O-H) de los grupos hidroxilo. Esta banda muestra una menor intensidad en comparación con la del almidón nativo, lo que sugiere una disminución en los grupos hidroxilo libres, probablemente debido a la modificación química y el entrecruzamiento, lo que indica una menor disponibilidad de estos grupos para formar enlaces de hidrógeno.

El pico en 2923 cm^{-1} se relaciona con las vibraciones de estiramiento (C-H) de grupos metilo y metileno, que son comunes en las cadenas hidrocarbonadas del almidón modificado. La banda en 2364 cm^{-1} podría estar asociada con las vibraciones de estiramiento ($\text{C}\equiv\text{C}$) en grupos alquino, lo que podría indicar la incorporación de nuevas estructuras insaturadas o la presencia de impurezas.

El pico en 1646 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento ($\text{C}=\text{O}$) de grupos carbonilo, lo que sugiere la introducción de grupos funcionales como cetonas, aldehídos o ésteres, típicos de la modificación química de almidones. La banda en 1363 cm^{-1} está asociada con las vibraciones de deformación (C-H) en grupos metilo y metileno, lo que indica la presencia de grupos alifáticos adicionales como resultado de la modificación. En 1158 cm^{-1} , la banda está relacionada con las vibraciones de estiramiento (C-O) en los enlaces glicosídicos, lo que señala que la estructura del almidón se ha conservado en gran medida. Las bandas en 1011 cm^{-1} y 859 cm^{-1} se

asocian con vibraciones de estiramiento (C-H), mientras que la señal en 577 cm^{-1} está vinculada a las vibraciones de enlaces (C-C) en los anillos de glucosa del almidón o en posibles estructuras modificadas. Esto sugiere que, aunque el esqueleto básico del almidón se mantiene, se han introducido modificaciones estructurales en los grupos funcionales.

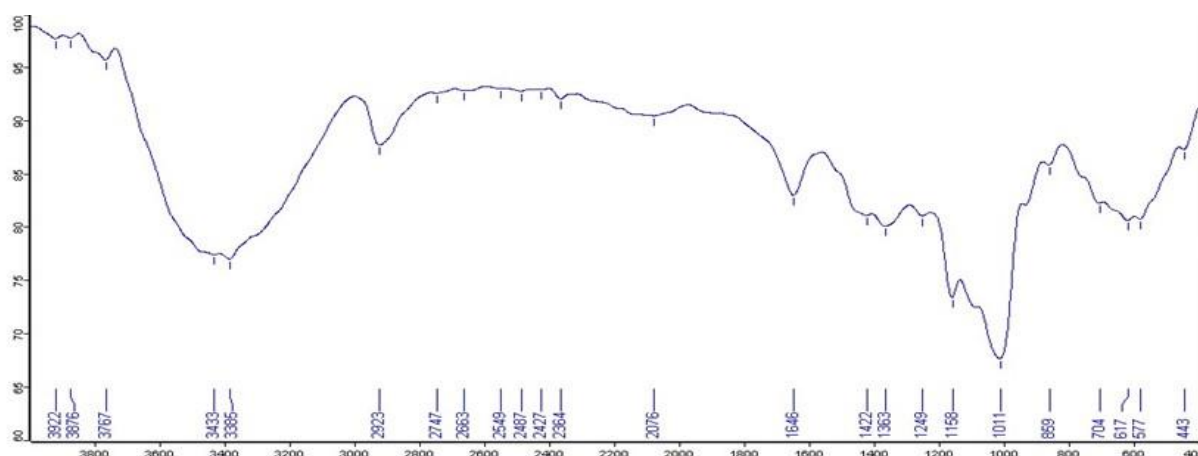


Figura 19. Espectro IR de muestra No. 15 almidón de yuca modificado.

5.2.6 Comparación de almidones modificados con el almidón de yuca nativa

A continuación, se detalla un análisis comparativo de los espectros IR obtenidos para las muestras de almidón de yuca modificado en los Experimentos No. 10, 12, 13 y 15 y el espectro IR del almidón de yuca nativa. Este análisis se centra en las principales bandas observadas y las posibles implicaciones de los cambios estructurales.

1. Banda O-H (región entre 3906 cm^{-1} y 3387 cm^{-1})

- **Almidón Nativo:** El almidón nativo de yuca presenta una banda ancha y fuerte en esta región, atribuida a las vibraciones de estiramiento (O-H) de los grupos hidroxilo. Estos grupos son característicos de los carbohidratos y están presentes en la estructura no modificada del almidón.
- **Almidón Modificado (Experimentos 10, 12, 13 y 15):** En todos los experimentos, la intensidad de esta banda disminuye significativamente en comparación con el almidón nativo. Esto sugiere que los grupos hidroxilo han

sido involucrados en reacciones de modificación química, como entrecruzamiento o acetilación. En algunos casos, esta banda presenta deformaciones o se convierte en picos más definidos, lo que indica una reducción en los grupos O-H libres y posibles cambios en la conformación de los enlaces hidrógeno.

2. Vibraciones C-H (alrededor de 2929 cm^{-1})

- **Almidón Nativo:** En el espectro del almidón nativo, las vibraciones de estiramiento (C-H) en grupos metilo y metileno son menos prominentes y de menor intensidad. Esto indica una estructura sin modificaciones alifáticas significativas.
- **Almidón Modificado (Experimentos 10, 12, 13 y 15):** Los picos alrededor de 2929 cm^{-1} son más intensos en los almidones modificados, lo que refleja la incorporación de grupos metilo y metileno, probablemente como resultado de la modificación química. Esto puede deberse a la acetilación o la incorporación de otros grupos alifáticos durante el proceso de modificación.

3. Regiones $\text{C}\equiv\text{N}$ y $\text{C}\equiv\text{C}$ (alrededor de 2364 cm^{-1} - 2399 cm^{-1})

- **Almidón Nativo:** En el almidón nativo no se observa un pico significativo en esta región, lo que indica la ausencia de grupos nitrilo ($\text{C}\equiv\text{N}$) o alquino ($\text{C}\equiv\text{C}$) en su estructura.
- **Almidón Modificado (Experimentos 12, 13, y 15):** En los espectros de los almidones modificados, aparecen picos en esta región, lo que sugiere la presencia de grupos nitrilo o alquino. Esto es indicativo de la incorporación de nuevos grupos funcionales, probablemente como resultado de la modificación química. Estas señales son atípicas en el almidón nativo y sugieren un cambio estructural significativo.

4. Vibraciones C=O (alrededor de 1646 cm^{-1})

- **Almidón Nativo:** El espectro del almidón nativo muestra un pico moderado en la región de 1645 cm^{-1} , asociado con las vibraciones de estiramiento (C=O) de grupos carbonilo. Esto puede deberse a la presencia de pequeñas cantidades de grupos carbonilo, posiblemente debido a impurezas o productos de oxidación.
- **Almidón Modificado (Experimentos 10, 12, 13 y 15):** En los almidones modificados, este pico se vuelve más intenso, lo que indica un aumento en los grupos carbonilo. Esto sugiere que la modificación ha introducido grupos funcionales como cetonas, ésteres o aldehídos, lo que es consistente con procesos de esterificación o acetilación que podrían haber ocurrido durante la modificación.

5. Vibraciones C-O y C-C (1157 cm^{-1} - 1010 cm^{-1})

- **Almidón Nativo:** En esta región, el almidón nativo presenta bandas características de las vibraciones de estiramiento (C-O) en los enlaces glicosídicos y las vibraciones de estiramiento (C-C) en los anillos de glucosa. Estas bandas son indicativas de la estructura conservada del almidón no modificado.
- **Almidón Modificado (Experimentos 10, 12, 13 y 15):** Aunque se siguen observando estas bandas en los almidones modificados, lo que indica que la estructura glicosídica básica no ha sido alterada por completo, las bandas en esta región pueden mostrar cambios sutiles en intensidad o forma. Esto sugiere que los grupos laterales de los anillos de glucosa han sido modificados, mientras que la estructura principal de los anillos de glucosa permanece intacta.

6. Vibraciones adicionales en 859 cm^{-1} y 577 cm^{-1} (Experimento 15)

- **Almidón Nativo:** Estas bandas no son evidentes en el espectro del almidón nativo.

- **Almidón Modificado (Experimento 15):** En este caso particular, las bandas en 859 cm^{-1} y 577 cm^{-1} podrían estar relacionadas con vibraciones adicionales de estiramiento (C-H) y enlaces (C-C) en anillos de glucosa, o con estructuras modificadas en el almidón, lo que podría ser indicativo de una modificación más profunda en la estructura.

Este análisis destaca que, a pesar de las modificaciones, la estructura glicosídica fundamental del almidón se mantiene intacta, pero con la adición de grupos funcionales y una disminución en los grupos hidroxilo, lo que modifica las propiedades del almidón en función de la aplicación específica.

5.2.7 Comparación de almidones modificados de papa y yuca

Para realizar una comparación entre los almidones modificados de papa y de yuca, es importante analizar las principales diferencias y similitudes en los espectros IR obtenidos de los almidones modificados en los experimentos que se realizaron. A continuación, se presentan los principales aspectos:

1. Banda O-H (región de 3900 cm^{-1} a 3387 cm^{-1})

- **Almidón de Papa Modificado:** En el caso del almidón de papa modificado, la banda ancha correspondiente a las vibraciones de estiramiento (O-H) se encuentra presente, pero con menor intensidad que en el almidón nativo. Esto indica una reducción de los grupos hidroxilo debido a las modificaciones químicas, como el entrecruzamiento o la acetilación.
- **Almidón de Yuca Modificado:** De manera similar, los almidones de yuca modificados también presentan una disminución de la intensidad en esta banda. Esta reducción es un indicativo de que los grupos hidroxilo han sido involucrados en reacciones de modificación química, lo que sugiere un proceso de modificación comparable entre ambos almidones.

Comparación: Ambos tipos de almidón, tanto de papa como de yuca, muestran una disminución en la banda O-H, lo que refleja la modificación de los grupos hidroxilo en

ambas muestras. Aunque la reducción de intensidad es más pronunciada en algunos experimentos de almidón de yuca, el comportamiento en general es similar.

2. Vibraciones C-H (alrededor de 2929 cm^{-1})

- **Almidón de Papa Modificado:** En los espectros del almidón de papa modificado, se observan picos claros en esta región, que están asociados con las vibraciones de estiramiento (C-H) en grupos metilo y metileno. Estos picos son más pronunciados en comparación con el almidón nativo.
- **Almidón de Yuca Modificado:** Los almidones de yuca modificados también presentan picos en esta región, asociados a las vibraciones C-H en grupos alifáticos, indicando la incorporación de estos grupos como parte de las modificaciones.

Comparación: Tanto el almidón de papa como el de yuca modificados presentan un aumento en las vibraciones C-H, lo que sugiere una modificación similar en la estructura alifática, con la posible introducción de grupos metilo o metileno en ambos casos.

3. Regiones $\text{C}\equiv\text{N}$ y $\text{C}\equiv\text{C}$ (alrededor de 2364 cm^{-1} a 2399 cm^{-1})

- **Almidón de Papa Modificado:** En algunos de los espectros del almidón de papa modificado, aparecen picos asociados a las vibraciones de enlaces triples $\text{C}\equiv\text{C}$ (carbono-carbono) o $\text{C}\equiv\text{N}$ (nitrilo). Esto indica la posible incorporación de grupos nitrilo o alquino, que no son comunes en el almidón nativo.
- **Almidón de Yuca Modificado:** De manera similar, los almidones de yuca modificados también presentan picos en esta región, lo que indica la incorporación de nuevos grupos funcionales, probablemente introducidos durante los procesos de modificación.

Comparación: Ambos tipos de almidón muestran la incorporación de grupos funcionales no presentes en las estructuras nativas, lo que podría reflejar

modificaciones similares en términos de la adición de grupos nitrilo o alquino en ambos casos.

4. Vibraciones C=O (alrededor de 1646 cm^{-1})

- **Almidón de Papa Modificado:** Los picos en esta región, asociados a las vibraciones de estiramiento (C=O) de grupos carbonilo, son más intensos en los almidones de papa modificados. Esto sugiere la incorporación de grupos acetilo, ésteres o cetonas como parte de la modificación.
- **Almidón de Yuca Modificado:** Los almidones de yuca modificados también muestran picos intensos en esta región, lo que refleja una tendencia similar hacia la introducción de grupos carbonilo. Los picos suelen ser más pronunciados que en el almidón nativo.

Comparación: En ambos casos, la modificación del almidón de papa y de yuca ha provocado un aumento en la intensidad de las bandas de C=O, lo que sugiere la incorporación de grupos carbonilo. Esto podría estar relacionado con procesos de acetilación o esterificación en ambas muestras.

5. Vibraciones C-O y C-C (alrededor de 1157 cm^{-1} a 1010 cm^{-1})

- **Almidón de Papa Modificado:** Las bandas en esta región están asociadas con los enlaces glicosídicos y la estructura de los anillos de glucosa. Aunque las modificaciones químicas han alterado los grupos funcionales del almidón, las bandas en esta región indican que la estructura básica del almidón de papa se ha mantenido.
- **Almidón de Yuca Modificado:** De manera similar, en los espectros del almidón de yuca modificado, se observan estas bandas, lo que indica que la estructura de los anillos de glucosa también se conserva en gran medida, a pesar de las modificaciones.

Comparación: La estructura básica del almidón (enlaces glicosídicos y anillos de glucosa) parece haberse conservado en ambos tipos de almidón, tanto de papa como de yuca, aunque los grupos funcionales que los rodean han sido modificados.

6. Intensidad de las bandas y diferencias generales

- **Almidón de Papa Modificado:** En general, los espectros de los almidones de papa modificados presentan picos más intensos en la región de las vibraciones C=O y C-H, lo que indica un mayor grado de modificación en estas áreas. Esto podría reflejar una mayor incorporación de grupos funcionales o una mayor modificación de los enlaces carbonilo.
- **Almidón de Yuca Modificado:** En el caso de los almidones de yuca modificados, los espectros muestran picos más definidos en las regiones asociadas a los grupos nitrilo ($C\equiv N$) o alquino ($C\equiv C$), lo que sugiere la introducción de grupos funcionales más variados.

Comparación: Mientras que ambos almidones presentan patrones similares en cuanto a la reducción de los grupos O-H y la introducción de grupos C-H y C=O, los almidones de papa tienden a mostrar una mayor intensidad en los picos relacionados con los grupos alifáticos y carbonilos. Por otro lado, los almidones de yuca muestran mayor variedad de grupos funcionales adicionales, como nitrilos o alquinos.

En resumen, ambos tipos de almidón modificados muestran comportamientos similares en cuanto a la reducción de grupos O-H, la aparición de vibraciones C-H y la intensificación de las bandas C=O. Además, en ambos casos, se conserva la estructura básica de los anillos de glucosa y los enlaces glicosídicos. No obstante, los almidones de papa modificados muestran una mayor intensidad en las vibraciones relacionadas con los grupos alifáticos y carbonilos, mientras que los almidones de yuca modificados presentan una mayor variedad de grupos funcionales adicionales, como los nitrilos y alquinos.

Estas diferencias y similitudes sugieren que, aunque ambos tipos de almidón han sufrido modificaciones químicas, el tipo y la cantidad de grupos funcionales introducidos varían según el almidón y el proceso de modificación empleado. Esto podría tener un impacto en las propiedades finales de los almidones modificados, como su capacidad de retención de agua, su solubilidad o sus propiedades mecánicas.

5.3 Comprobación de Modificación Química del almidón

En las Tablas 8 y 9 se presentan los resultados obtenidos durante el proceso de confirmación de la modificación química del almidón de papa y de yuca, respectivamente. Cada fila en estas tablas corresponde a un experimento específico, identificado por su número de experimento en la primera columna. Las columnas siguientes detallan el volumen de etanol al 75% y de KOH 0.5 N utilizado en cada experimento. En las últimas dos columnas se reportan el porcentaje de grupo acetilo y el grado de sustitución (GS), calculados a partir de los datos obtenidos de la titulación con HCl, utilizando las ecuaciones correspondientes (Ecuación 1 y la Ecuación 2).

Además de los resultados de los almidones modificados, las tablas incluyen una fila con los datos correspondientes al almidón nativo sin modificar (con un porcentaje de grupo acetilo de 0.538 y GS de 0.020 para la papa; y un porcentaje de grupo acetilo de 0.570 y GS de 0.022 para la yuca), lo que permite una comparación directa de los efectos de la modificación química. Esto resulta fundamental para evaluar el éxito de la acetilación en ambos tipos de almidón.

Según los datos de la Tabla 8, el porcentaje de grupos acetilo introducidos en la estructura del almidón de papa modificado oscila entre 0.538% y 0.763%, lo que indica que aproximadamente el 0.6% de los grupos hidroxilo en el almidón han sido sustituidos por grupos acetilo. Aunque esta modificación es visible en comparación con el almidón nativo, los resultados sugieren que la acetilación no ha provocado un aumento drástico en el contenido de grupos acetilo, especialmente en los experimentos 4 y 6, donde los valores fueron iguales a los del almidón nativo. El mayor porcentaje de grupo acetilo se observó en los experimentos 1 y 3, con valores de 0.755% y 0.763%, respectivamente.

El grado de sustitución (GS) en los experimentos con almidón de papa varió entre 0.020 y 0.029, lo que indica que entre el 2% y el 3% de los grupos hidroxilo han sido reemplazados por grupos acetilo. Los mayores GS se obtuvieron en los experimentos 1 y 3 (0.029), y en los experimentos 5 y 16 (0.028). Aunque este porcentaje parece bajo, reflejan una modificación significativa de la estructura del almidón, lo que podría tener implicaciones importantes en sus propiedades funcionales, como la solubilidad y la capacidad de hinchamiento.

En la Tabla 9, los resultados para el almidón de yuca modificado presentan un patrón similar. El porcentaje de grupos acetilo varió entre 0.538% y 0.763%, mientras que el grado de sustitución osciló entre 0.022 y 0.033, siendo el mayor valor obtenido en el experimento 15 (GS de 0.033). Estos resultados sugieren que la acetilación fue efectiva en la mayoría de los experimentos, con una buena incorporación de grupos acetilo en la estructura del almidón.

Sin embargo, los experimentos 7 y 13 mostraron un porcentaje de grupo acetilo y un GS ligeramente más bajos en comparación con los otros (entre 0.022 y 0.023), mientras que en los experimentos 8 y 14 los valores fueron similares a los del almidón nativo. A pesar de esto, los resultados obtenidos aún indican una modificación exitosa, aunque menos efectiva en estos casos. Esto podría deberse a variaciones en las condiciones de reacción, como el tiempo de exposición o la temperatura, que habrían influido en la reactividad del almidón.

Ambos almidones, tanto de papa como de yuca, fueron modificados exitosamente mediante la introducción de grupos acetilo en sus estructuras. Sin embargo, los resultados sugieren que la acetilación fue ligeramente más efectiva en el almidón de yuca. Esto se observa principalmente en el grado de sustitución, que fue marginalmente mayor en el almidón de yuca (0.022 – 0.033) en comparación con el almidón de papa (0.020 – 0.029), lo que indica una mayor incorporación de grupos acetilo en el almidón de yuca.

A pesar de las diferencias en el GS, ambos almidones presentaron un grado de sustitución suficiente para considerar la modificación como exitosa. Sin embargo, los valores ligeramente más altos de GS en el almidón de yuca sugieren que este tipo de almidón podría ser más reactivo o más susceptible a la acetilación bajo las condiciones experimentales empleadas, lo que resultó en una modificación más extensa.

Existen varios factores que podrían haber influido en las diferencias observadas entre los almidones de papa y de yuca. La calidad inicial del almidón, como su pureza o grado de polimerización, puede haber afectado la reactividad durante la acetilación. Además, las condiciones experimentales, como la temperatura, el tiempo de reacción y la concentración de los reactivos, pudieron haber sido diferentes entre los experimentos, lo que impactaría la eficacia de la modificación. También es posible que la calidad de los reactivos (etanol, KOH, HCl) haya influido en la eficiencia del proceso.

Tabla 8. Resultado de confirmación de % grupo de acetilo y grado de sustitución en las muestras de almidón de papa modificado.

Experimento No.	Etanol 75% (ml)	KOH 0.5 N (ml)	HCl 0.5 N (mL)	% Grupo Acetilo	Grado de Sustitución
1	50 mL	40 mL	35.10	0.755	0.029
3	50 mL	40 mL	35.50	0.763	0.029
4	50 mL	40 mL	25.00	0.538	0.020
5	50 mL	40 mL	33.85	0.728	0.028
6	50 mL	40 mL	25.00	0.538	0.020
9	50 mL	40 mL	29.00	0.624	0.024
11	50 mL	40 mL	30.00	0.645	0.024
16	50 mL	40 mL	34.90	0.750	0.028
Almidón Nativo	50 mL	40 mL	25.00	0.538	0.020

Nota: El almidón nativo de papa es almidón sin modificar.

Tabla 9 Resultado de confirmación de % grupos acetilo de sustitución en las muestras de almidón de yuca modificado.

Experimento No.	Etanol 75%(ml)	KOH 0.5 N (ml)	HCl 0.5 N (mL)	% Grupo Acetilo	Grado de Sustitución
2	50 ml	40 ml	35.0	0.753	0.029
7	50 ml	40 ml	28.1	0.604	0.023
8	50 ml	40 ml	26.5	0.570	0.022
10	50 ml	40 ml	38.0	0.817	0.031
12	50 ml	40 ml	36.0	0.774	0.029
13	50 ml	40 ml	28.0	0.602	0.023
14	50 ml	40 ml	27.0	0.581	0.022
15	50 ml	40 ml	39.9	0.858	0.033
Almidón Nativo	50 ml	40 ml	26.5	0.570	0.022

Nota: El almidón nativo de yuca es almidón sin modificar.

En comparación con estudios similares, como el de Vargas et al. (2020), se observa que el porcentaje de grupo acetilo obtenido en este experimento (25% – 35.5%) se encuentra dentro del rango comúnmente reportado para almidones acetilados, aunque es ligeramente inferior al 35% – 40% reportado por Vargas et al. (2020).

En cuanto al grado de sustitución (GS), los valores obtenidos en este estudio se sitúan en la parte baja en comparación con los 0.05 – 0.08 hallados por Vargas et al. (2020), quienes emplearon concentraciones más altas de ácido acético y tiempos de reacción más prolongados. La literatura revisada evidencia que la acetilación del almidón es altamente sensible tanto a la concentración del reactivo como a la duración del tratamiento. Vargas et al. utilizaron concentraciones de ácido acético del 5% al 10% y tiempos de reacción de 1 a 2 horas, lo que resultó en valores de GS más altos. Además, reportaron mejoras significativas en las propiedades físicas y

mecánicas del biopolímero, lo cual podría atribuirse a la mayor incorporación de grupos acetilo.

5.4 Evaluación de Hipótesis.

Los resultados del análisis ANOVA, representados en el diagrama de Pareto (Figura a.3 del Anexo 5), revelaron que ninguno de los factores estudiados ni sus interacciones tuvo un efecto estadísticamente significativo en el porcentaje de grupos acetilo ($p > 0.05$). Esto sugiere que, dentro de los niveles evaluados, los factores controlados (como el tipo de almidón, la concentración de reactivos y el tiempo de reacción) no fueron determinantes en la variabilidad del grado de sustitución. Sin embargo, los análisis cuantitativos y de espectroscopia FTIR confirmaron modificaciones en la estructura del almidón y la incorporación de grupos funcionales.

Por lo tanto, aunque la hipótesis alternativa se cumple parcialmente (ya que el tipo de almidón y las condiciones de reacción lograron modificar el material), los resultados indican que futuras investigaciones podrían explorar rangos de concentración y tiempos de reacción más amplios para maximizar el impacto de las variables en el grado de sustitución y la homogeneidad del biopolímero. Esto podría optimizar el proceso para aplicaciones específicas, como envases biodegradables, en los que las propiedades mecánicas y térmicas del biopolímero son críticas.

5.5 Obtención del Biopolímero

Para la preparación del biopolímero, se utilizó almidón modificado de papa del experimento No. 1 y almidón modificado de yuca del experimento No. 15, ya que estas muestras presentaron los mayores porcentajes de acetilación y valores de grado de sustitución (GS), lo que sugiere que ambos almidones fueron altamente modificados y potencialmente más reactivos para la formación del biopolímero; asimismo, asegura una mayor capacidad de interacción con los plastificantes (agua y glicerina), mejorando sus propiedades de gelatinización.

La Tabla 10 presenta los detalles experimentales, incluyendo el número de experimento, el tipo de almidón utilizado, y los volúmenes de agua destilada y glicerina empleados en la síntesis del biopolímero. Asimismo, la tabla incluye los tiempos de gelatinización del almidón modificado de yuca, modificado de papa, y del almidón de papa nativo, que oscilaron entre 12 y 15 minutos.

El almidón de papa modificado mostró el menor tiempo de gelatinización (12 minutos), lo que indica una descomposición más rápida de su estructura interna en presencia de agua y glicerina bajo calor. Este comportamiento es coherente con su alto contenido de amilopectina, que favorece la formación rápida de una red gelatinosa. Además, se observó que el tiempo de gelatinización del almidón modificado de papa fue menor que el del almidón nativo (15 minutos), lo que resalta el impacto de la modificación química en la eficiencia del proceso.

En cambio, el almidón de yuca modificado requirió más tiempo para gelatinizar (15 minutos), lo que sugiere una estructura más resistente al rompimiento bajo las mismas condiciones. Esta diferencia podría atribuirse a la relación entre amilosa y amilopectina en la yuca, afectando la formación de una estructura más densa y resistente mecánicamente en el biopolímero resultante, aunque con una menor flexibilidad. El almidón de papa nativo también presentó un tiempo de gelatinización similar al de la yuca (15 minutos), lo que sugiere que las diferencias en la modificación química juegan un papel crucial en las propiedades del biopolímero.

Tabla 10. Volumen de reactivo para biopolímero de tres tipos de almidón

Experimento No.	Almidón	Agua Destilada (ml)	Glicerina (ml)	Tiempo de Gelatinización (min)
1	Papa modificado	50	25	12
2	Yuca modificado	50	25	15
3	Papa Nativo	50	25	15

Las Figuras 20 y 21 muestran los biopolímeros obtenidos a partir de los almidones modificados de yuca y de papa. Se observó que el biopolímero derivado del almidón de papa fue más homogéneo, flexible y resistente. Esto se debe a la capacidad del almidón de papa modificado para formar una red polimérica más estable y cohesionada, lo que mejora las propiedades físicas del material final.

Por otro lado, el almidón de yuca modificado, al requerir más tiempo para gelatinizar, produjo biopolímeros más suaves, pero menos flexibles, lo que sugiere que, aunque proporciona ciertas ventajas en términos de densidad y resistencia, no logra igualar la flexibilidad del almidón de papa modificado. El almidón nativo de papa, después de 10 minutos, produjo un biopolímero con una consistencia dura y poco flexible, lo que indica que la modificación química es esencial para obtener un biopolímero de mayor calidad.

El tiempo de gelatinización más corto del almidón de papa modificado indica que es más reactivo, probablemente debido a su estructura ramificada de amilopectina, lo que facilita la formación de biopolímeros más uniformes y flexibles. Por otro lado, el almidón de yuca modificado, aunque produce biopolímeros más resistentes, presenta una menor flexibilidad, lo que podría limitar su aplicabilidad en ciertos usos. Las diferencias en los tiempos de gelatinización y las propiedades resultantes refuerzan la importancia de la modificación química para optimizar las características de los biopolímeros.



Figura 20. Biopolímero de almidón de



Figura 21. Biopolímero de almidón de

yuca modificado.

papa modificado.

El almidón de yuca modificado tarda más en gelatinizar en comparación con el almidón de papa debido a varios factores estructurales y químicos (Tester, Karkalas & Qi, X., 2004):

1. **Composición de Amilosa y Amilopectina:** El almidón de yuca tiene una proporción más alta de amilosa en comparación con el almidón de papa. La amilosa es una cadena lineal de glucosa que tiende a formar estructuras más compactas y menos accesibles al agua, lo que retrasa el proceso de gelatinización. Por otro lado, la amilopectina, que es más abundante en el almidón de papa, tiene una estructura ramificada que se hidrata y gelatiniza más rápidamente.
2. **Estructura Interna del Almidón:** Las modificaciones químicas en el almidón de yuca pueden no haber alterado tanto su estructura como en el caso del almidón de papa. Si la modificación no afecta de manera significativa los enlaces internos de la amilosa, puede ser más difícil para las moléculas de agua penetrar y romper la estructura durante el proceso de gelatinización.
3. **Densidad y Compactación de la Red Molecular:** El almidón de yuca tiende a formar una estructura más densa y compacta, lo que también puede dificultar la entrada de agua y glicerina en las cadenas de polisacáridos. Esta mayor compactación retrasa el tiempo que tarda en descomponerse la estructura durante la gelatinización.
4. **Tipo y Eficacia de la Modificación Química:** Aunque ambos almidones fueron modificados, las condiciones de reacción (como temperatura, tiempo y concentración de reactivos) y el tipo de modificación pueden haber sido más efectivas en el almidón de papa. Esto podría haber facilitado una gelatinización más rápida, mientras que el almidón de yuca, al mantener una mayor proporción de su estructura original, es más resistente a este proceso.

En resumen, el almidón de yuca tarda más en gelatinizar debido a su mayor contenido de amilosa, su estructura más densa y compacta, y posiblemente una menor eficacia en la modificación química para alterar su estructura de manera significativa.

Las diferencias en los tiempos de gelatinización y propiedades finales del biopolímero sugieren que tanto la fuente del almidón como las condiciones del proceso de modificación (como la calidad de los reactivos, la temperatura y el tiempo de exposición) juegan un papel importante en el rendimiento final del biopolímero. Un control preciso de estas variables podría optimizar aún más las propiedades mecánicas de los biopolímeros obtenidos.

Con respecto a sus aplicaciones potenciales, el biopolímero obtenido del almidón de papa modificado se muestra como una opción más adecuada para aplicaciones que requieran materiales flexibles y resistentes, como envases biodegradables. Por su parte, el biopolímero de yuca, aunque menos flexible, podría ser utilizado en aplicaciones que requieran una mayor rigidez y resistencia estructural, aunque su fragilidad podría limitar ciertas aplicaciones.

VI. CONCLUSIÓN

El estudio de la caracterización de los almidones de yuca y papa modificados químicamente a través de la técnica de entrecruzamiento demostró que el proceso fue eficiente, logrando un control adecuado del pH y un consumo constante de reactivos. Los resultados sugieren que el almidón de yuca, bajo condiciones de modificación óptimas, tiene un gran potencial para formar biopolímeros eficientes. Por otro lado, la estructura del almidón de papa parece favorecer una reacción más uniforme en comparación con el almidón de yuca, lo que podría resultar en un biopolímero más homogéneo. Las diferencias en la reactividad entre ambos tipos de almidón ofrecen una oportunidad para optimizar aún más el proceso según el almidón utilizado. Además, los hallazgos coinciden con la hipótesis alternativa, confirmando que al menos una de las variables independientes —como los plastificantes, el modificador químico, el tiempo de reacción o el tipo de almidón— influyó en la modificación química y el grado de sustitución del almidón.

Además, los resultados del análisis ANOVA, representados en un diagrama de Pareto, indicaron que ninguno de los factores estudiados ni sus interacciones influyeron significativamente en el porcentaje de grupos acetilo ($p > 0.05$). Esto implica que, dentro de los niveles evaluados, los factores controlados (como el tipo de almidón, la concentración de reactivos y el tiempo de reacción) no fueron determinantes en la variabilidad del grado de sustitución. Sin embargo, los análisis mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) permitió identificar modificaciones significativas en la estructura del almidón de papa, evidenciadas por la incorporación de grupos funcionales como carbonilos ($C=O$), nitrilos ($C\equiv N$), ésteres ($C-O$) y, en algunos casos, enlaces triples ($C\equiv C$). Estos cambios confirman el éxito del proceso de entrecruzamiento, particularmente en los experimentos donde se observó una disminución en las bandas de estiramiento del $O-H$, lo que indica la sustitución de los grupos hidroxilo originales por otros grupos funcionales. Los resultados sugieren que la modificación química del almidón fue efectiva en todos los experimentos, lo cual es esencial para mejorar las propiedades mecánicas y térmicas del biopolímero obtenido.

El análisis FTIR también reveló diferencias estructurales entre el almidón de papa y el de yuca. Mientras el almidón de papa mostró una modificación más uniforme, caracterizada por una mayor presencia de grupos alifáticos, el almidón de yuca exhibió una mayor diversidad de grupos funcionales, aunque de manera menos consistente.

El análisis cuantitativo mediante titulación permitió determinar el grado de sustitución de los almidones modificados. Los resultados mostraron que entre un 2% y un 3% de los grupos hidroxilo fueron sustituidos por grupos acetilo, evidenciando cambios en la estructura del almidón, aunque en proporciones moderadas. Las diferencias en la reticulación fueron claras en los análisis fisicoquímicos, con la incorporación de grupos acetilo en el almidón de papa en un rango del 0.54% al 0.76%, y en el almidón de yuca entre el 0.55% y el 0.77%. Estos hallazgos confirman una acetilación relativamente exitosa, aunque limitada en ambos tipos de almidón.

En este trabajo se logró sintetizar un biopolímero modificado por entrecruzamiento a partir del almidón de yuca y papa, adecuado para su uso en envases biodegradables. El biopolímero derivado del almidón de papa mostró ser más apropiado para aplicaciones que requieren materiales flexibles y resistentes, debido a su mayor capacidad de modificación y mejores propiedades mecánicas. En contraste, el biopolímero de yuca, aunque más rígido y menos flexible, podría ser útil en productos que requieran mayor rigidez estructural, aunque su fragilidad puede limitar ciertas aplicaciones. Estos resultados son alentadores para la producción de materiales biodegradables a partir de almidones modificados, con un gran potencial para su aplicación en envases ecológicos.

VII. RECOMENDACIONES

Se sugiere realizar una investigación más profunda y optimizar los parámetros de procesamiento involucrados en la síntesis del biopolímero. Esto incluye ajustes en factores como la temperatura de reacción, el tiempo de entrecruzamiento, la concentración de reactivos, la velocidad de agitación, entre otros, que afectan directamente la formación del biopolímero y sus propiedades finales.

La temperatura de reacción es un factor clave en la modificación química del almidón. Actualmente, el tiempo de reacción utilizado es de 72 horas pero si el objetivo es aumentar la modificación del almidón se sugiere considerar un ajuste en parámetros, como mayor concentración de HCL y un tiempo de reacción más extendido. Esto implica evaluar cómo las temperaturas y tiempos más cortos afectan tanto la eficiencia de la modificación como las propiedades finales del biopolímero.

La cantidad de reactivos utilizados en la modificación química es fundamental. Se sugiere variar las concentraciones de reactivos como el etanol, KOH, HCl y otros agentes de modificación para observar su efecto en la densidad de entrecruzamiento y en las propiedades del biopolímero. Este ajuste podría permitir obtener biopolímeros con propiedades personalizadas, como mayor flexibilidad o resistencia.

La velocidad de agitación durante el proceso de síntesis influye en la uniformidad de la mezcla y la formación de la red polimérica. Se recomienda experimentar con diferentes velocidades de agitación para determinar cuál proporciona una mezcla más homogénea y cómo esto impacta la calidad del biopolímero final. Un proceso de agitación eficiente puede mejorar tanto la consistencia del producto como sus propiedades mecánicas.

Se recomienda experimentar con diferentes relaciones entre la cantidad de almidón y los reactivos, para determinar la proporción óptima que conduzca a las propiedades deseadas en el biopolímero. Ajustes en la cantidad de almidón pueden influir en características clave como la flexibilidad, resistencia y biodegradabilidad del biopolímero final.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alarcón, L., & Barajas, D. (2013). Biopolímeros: Una alternativa para la elaboración de empaques agroindustriales. *Revista de investigaciones*, 35- 43.
- Añanca, P., Córdova, D., Correa, J., Palacios, E., & Pascual, D. (2020). *Diseño de proceso productivo de envases biodegradables a base de cascarilla de arroz y hojillas de algarrobo en la región Piura*. Universidad de Piura. Piura. Perú.
- Aristizábal, J., & Sánchez, T. (2007). *Guía técnica para producción y análisis de almidón de yuca*. Roma: Boletín de Servicios Agrícolas de la FAO.
- Badui, S. (2006). *Química de los alimentos*. México: Pearson Editorial.
- Batuani, R. (2015). *Estudio De La Obtención De Plásticos Biodegradables A Partir Del Almidón De La Papa Por Adición De Agentes Plastificantes*. La Paz - Bolivia.
- Batuani, R. (2015). *Estudio de la obtención de plásticos biodegradables a partir del almidón de la papa por adición de agentes plastificantes* (Tesis de Grado). Universidad Mayor de San Andrés, La Paz Bolivia.
- Carrascal, J., & Arroyo Alarcón, E. H. (2013). *Acetilación del almidón de Arracacia Xanthorrhiza y evaluación de su aplicación como posible auxiliar farmacéutico*. Bogotá, Colombia.
- Ebnesajjad, S. (2013). *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics Properties, Processing, and Applications*. Oxford: ELSEVIER.
- Hernández, M., Torruco, J., Chel-Guerrero, L. & Betancur, D. (2008). *Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México*. Yucatán: Facultad de Ingeniería Química. Food Sci. Technol 28 (3)
- Holguin Cardona, J.S. (2019). *Obtención de un bioplástico a partir de almidón de papa*. Fundación Universidad de América. Recuperado de <http://hdl.handle.net/20.500.11839/7388>

- Korhonen O, Kanerva H, Vidgren M, Urtti A, Ketolainen J. (2004). *Evaluation of novel starch acetate-diltiazem controlled release tablets in healthy human volunteers*. J Control. Vol. 95(3):515-20. doi: 10.1016/j.jconrel.2003.12.026. PMID: 15023462.
- Léon, G., León, D.E., Monroy, M., Espriella, S., & Herrera, A. (2020). *Modificación química de almidones mediante reacciones de esterificación y su potencial uso en la industria cosmética*. Cartagena-Colombia.
- McMurry, J. (2012). *Química Orgánica*. CENGAGE Learning.
- Medina, J., & Salas, J. (2008). *Morphological Characterización of Native Starch Granule*. Revista Ingeniería Universidad de los Andes, 57-62.
- Novelo, C. L., & Betancour, A. D. (2005). *Chemical and functional properties of phaseolus lunatus and Manihot esculenta starch blends*. Starch, Vol. 9 (9), pp. 431-441.
- Peárandá, O., Perilla, J., & Algecira, N. (2008). *Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos*. Revista Ingeniería e Investigación Vol. 28, 47-52.
- Pedraza Guarnizo, J. & Arenas Riaño, A. (2017). *Evaluación del proceso de modificación de almidón de papa mediante acetilación y oxidación, para su aplicación como excipiente en la industria farmacéutica a nivel laboratorio*. Tesis de pregrado. Bogotá D.C., Colombia: Universidad de América, p.71.
- Perez, A. (2010). *Biopolímeros como una alternativa de sustitución de polímeros sintéticos*. México, D.F.
- Rivas-González, M.; Zamudio-Flores, P. B.; Bello-Pérez, L. A. (2009). *Efecto del grado de acetilación en las características morfológicas y fisicoquímicas del almidón de plátano*. Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol. 8 (3) 291-297.
- Rosales, A. (2016). *Obtención de biopolímero plástico a partir de almidón de malanga*

(colocasia esculenta), por el método de polimerización por condensación en el laboratorio 110 de la UNAN -Managua. Managua - Nicaragua.

Tester, R. F., Karkalas, J., & Qi, X. (2004). Starch—composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, 39(2), 151-165.

Wurzburg, Otto B. (1995). *Modified starches*. Food Science and Technology-New York-Marcel Dekker-. p. 67-67.

IX. ANEXO

Anexo 1. Equipo de laboratorio

Tabla A.1 Lista de equipos de laboratorio.

Nombre del Equipo	Descripción	Imagen de referencia
Plancha de calentamiento con agitación, marca CORNING, modelo PC 420D	Se utiliza para calentar beakers o recipientes con un intervalo de temperatura entre 50 – 540 °C; además, de brindar agitación con regulación de 60 a 1200 rpm.	
Balanza analítica Marca Sartorius, modelo CP224S	Este instrumento de medición sirve para medir pequeñas masas en un rango menor de un miligramo.	
Espectrofotómetro marca Bruker, modelo Alpha FTIR	Es utilizado para realizar análisis químico por espectroscopia IR y permite hacer control de calidad, identificación, cuantificación y verificación de materia prima y productos derivados.	
Horno de secado por bandejas, marca Barnstead	En este equipo se hace el proceso de secado estandarizado a 40°C. En este se seca el almidón nativo en el pretratamiento y el almidón modificado.	

Potenciómetro Marca Oaklon	Un pHmetro o medidor de pH es un instrumento científico que mide la actividad del ion hidrógeno en soluciones acuosas, indicando su grado de acidez o alcalinidad expresada como pH.	
---------------------------------------	---	---

Anexo 2 Materiales de laboratorio

Tabla A.2 Descripción de los materiales de laboratorio utilizados.

Nombre del Equipo	Descripción	Imagen de referencia
Bureta de 25 ml	Las buretas son unos recipientes de forma alargada, tubulares y están graduados. El uso de las buretas es en trabajos volumétricos, los cuales se realizan para valorar disoluciones de carácter ácido o básico.	
Soporte universal	Es una pieza del equipamiento de laboratorio que sirve para sujetar tubos de ensayos, buretas, embudos de filtración etc.	
Beaker de 1000 ml	Son instrumentos de laboratorio de vidrio que se utiliza para almacenar sustancias, disolverlas, mezclarlas, calentarlas y en general cualquier cosa que no necesite una medida de precisión del volumen.	
Embudo Büchner	Es una pieza utilizada para realizar filtraciones al vacío o filtración a presión asistida.	

Anexo 3. Diagrama de Flujo para la modificación del almidón

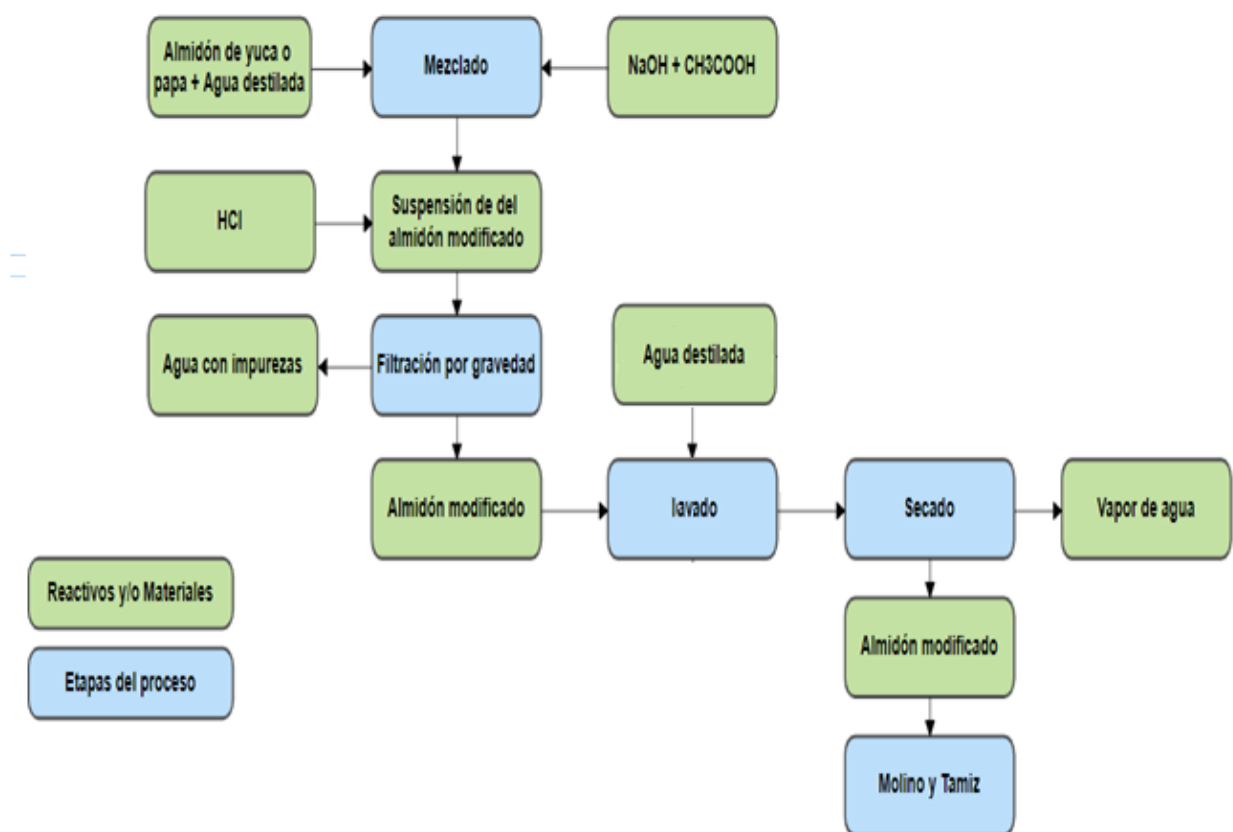


Figura A.1 Diagrama de flujos del proceso de modificación química por entrecruzamiento de almidón de papa o yuca.

Anexo 4. Etapas del proceso de confirmación de la modificación del almidón a través de técnicas analíticas

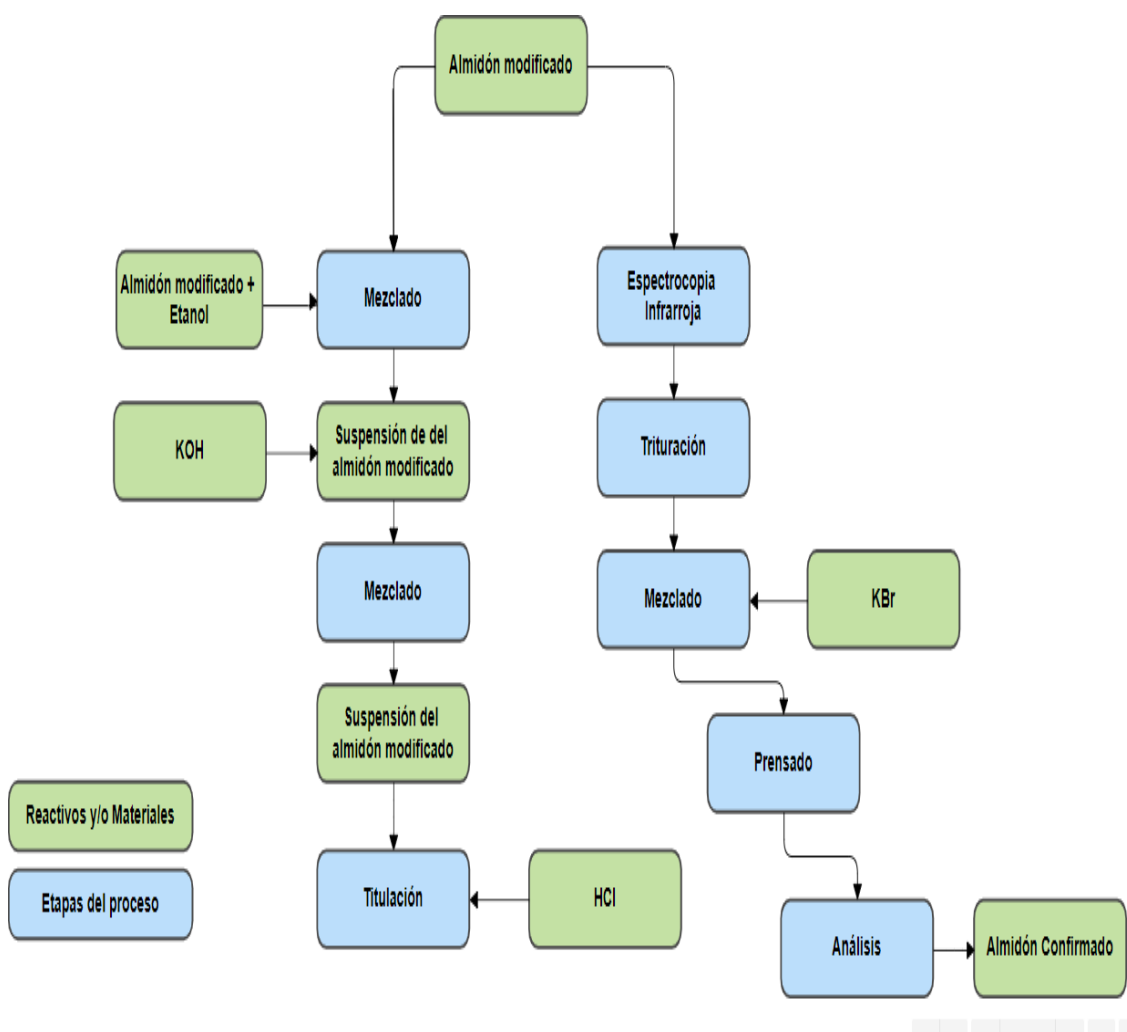


Figura A.2 Diagrama de flujos del proceso de confirmación de la modificación química de almidón de papa o yuca.

Anexo 5. Resultados de las evaluaciones

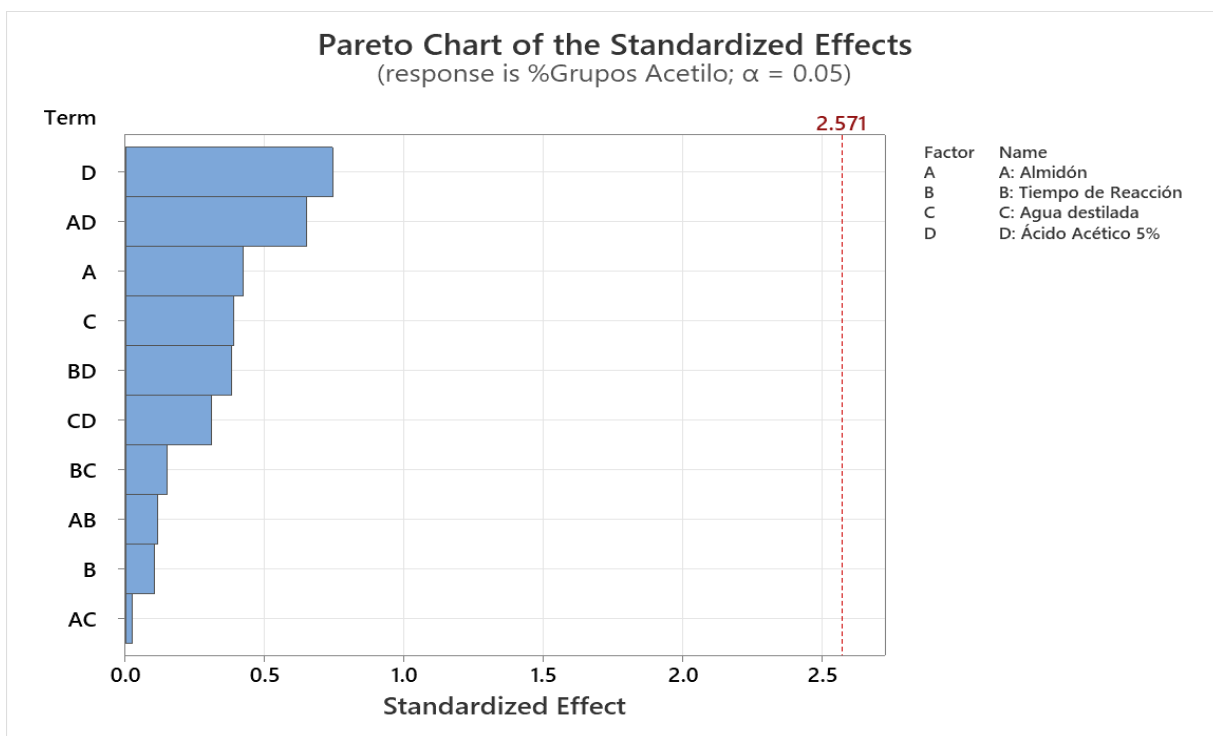


Figura A.3 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.

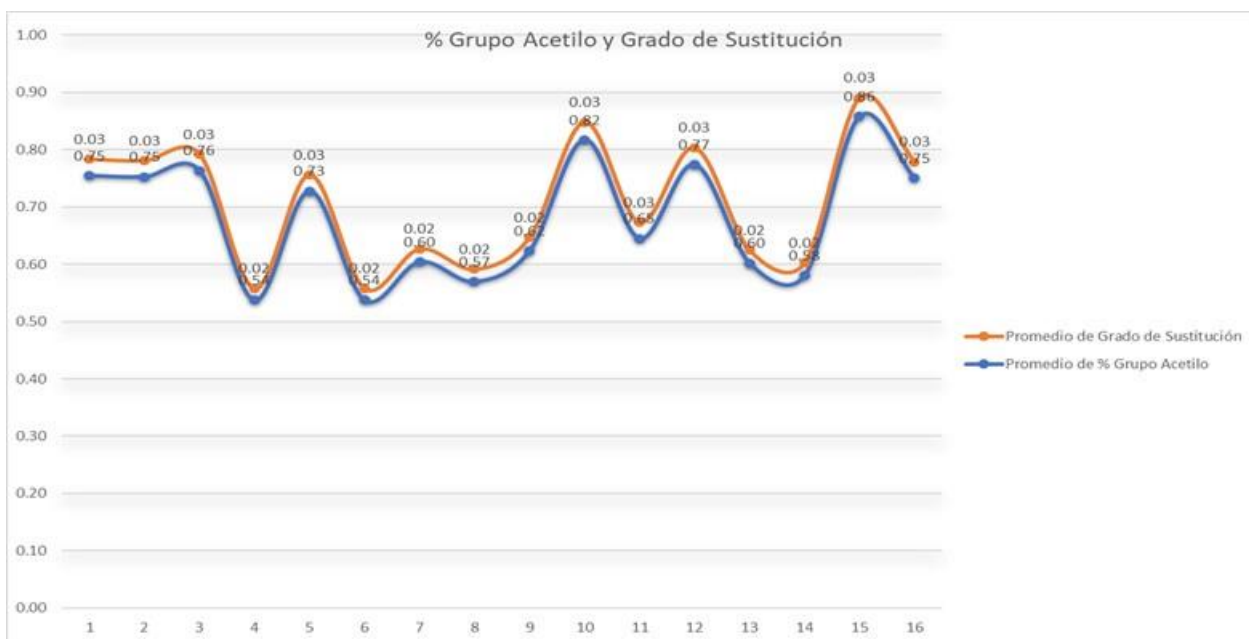


Figura A.4. % Grado acetilo y grado de sustitución con respecto al número de experimento.

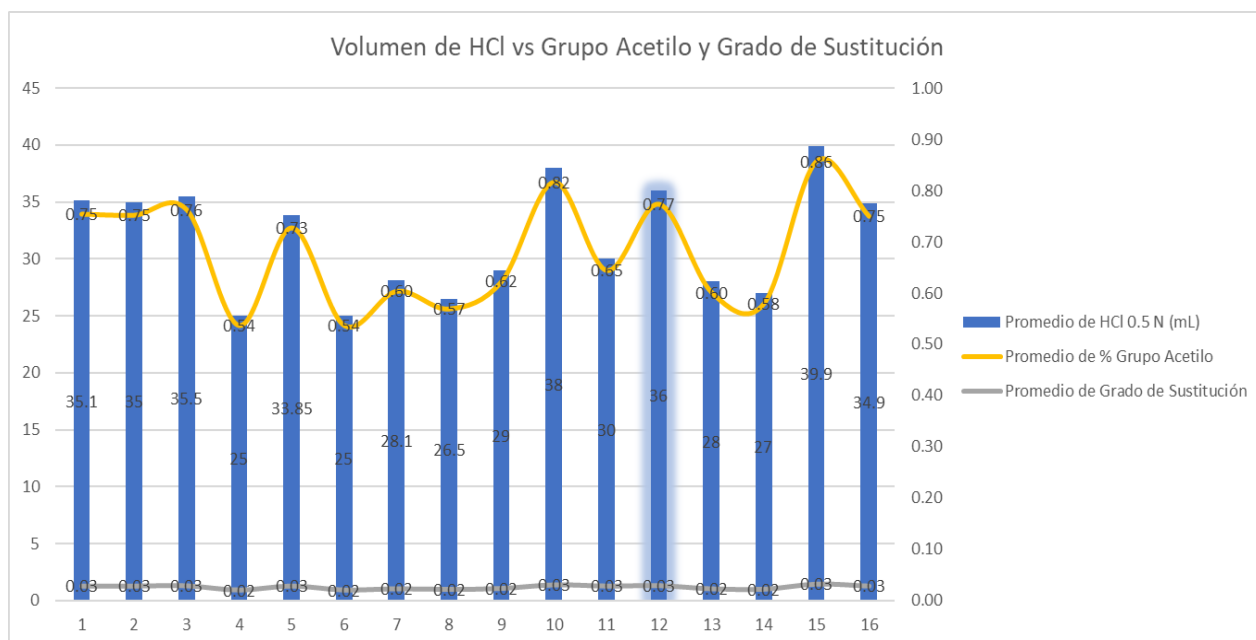


Figura A.5. Volumen de HCl vs Grupo acetilo y grado de sustitución.