

**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TRABAJO DIRIGIDO

PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIATURA EN CIENCIAS QUÍMICAS

**EXTRACCIÓN Y MODIFICACIÓN QUÍMICA DE
ALMIDÓN DE PAPA (*SOLANUM TUBEROSUM*)
PARA SU APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA
BOLIVIANA**

POSTULANTE: BIANCA GUZMÁN CONRARCO

**TUTORES : Dr. MAURICIO PEÑARRIETA L.
Dr. LARS NILSSON**

**TRIBUNALES: Dra. PATRICIA MOLLINEDO P.
M.Sc. JUAN ANTONIO ALVARADO K.**

LA PAZ – BOLIVIA

2014

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

A Dios por iluminar mi camino, por cuidarme, guiarme en cada uno de mis pasos y estar siempre conmigo en las buenas y en las malas. Por darme una hermosa familia y cuidar de cada uno de ellos que son los que más quiero en esta vida.

A quienes me guiaron y ayudaron a culminar mi trabajo Dr. Mauricio Peñarrieta por haberme brindado su apoyo, amistad y confianza en la investigación y elaboración de este trabajo.

Un agradecimiento infinito, toda mi admiración a la Dra. Patricia Mollinedo Portugal por darme la oportunidad de pertenecer a su grupo de trabajo en el área de Productos Naturales y Pruebas Biológicas. Y sobre todo por brindarme su confianza, amistad y apoyo incondicional durante los años de trabajo. Gracias por todo.

A mis padres Hernán Guzmán y Uvaldina Condarco por su amor, cuidados, consejos y por el gran esfuerzo que hicieron para brindarme educación y una mejor calidad de vida. Gracias por todo, los quiero mucho.

A mis queridos hermanos Hernán, Eduar, Rocio, Edilver, Yhoselin y Emerzón que son parte fundamental en mi vida. Por su apoyo, motivación y consejos para avanzar siempre adelante a pesar de tener momentos difíciles. Los quiero mucho.

A mi hermano Hernán Lindón Guzmán Condarco un agradecimiento especial porque siempre estuvo conmigo impulsando siempre mis metas y sueños. Anteponiendo ante todo a mis padres y hermanos antes que a él. Gracias de todo corazón hermano por tu sacrificio y por todo lo que hiciste por mí. Sabes que te quiero mucho

A mis cuñados Brisca y Costo por su apoyo, consejos y motivación. Los quiero y aprecio mucho.

A mis hermosas princesas Kariane, Lorena y Shely por su ternura, amor y por cada sonrisa que me brindan y que me llenan de felicidad.

A mi gran amor Mauricio Encinas por su amor, paciencia y apoyo en todos estos años. Por estar conmigo en las buenas, en las malas sobre todo en las malas. Gracias por todo amor.

A mis amigas Vanessa Grace Aliaga, Karem Rivera por ser mis confidentes y brindarme su amistad incondicional, por cada momento vivido y anécdotas que pasamos. Las quiero amigas.

A mis amig@s y compañeros de carrera por su apoyo y por cada uno de los momentos que compartimos los quiero y aprecio mucho. Rafael Aguirre, Silvita R., Marco Q., José Luis G., Erick M., Maribel M., Jimena L. Romel A., Susana H., María Estela, Mery, y disculpen a los que no menciono pero siempre los tengo en mi corazón.

Al Dr. Lars Nilsson y la empresa SOLVE Research and Conduktancy AB por su confianza y apoyo en la elaboración de este trabajo.

CONTENIDO

CAPITULO 1	1
1. INTRODUCCION.....	1
CAPITULO 2	3
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
CAPITULO 3	4
3. MARCO TEÓRICO.....	4
3.1 SITUACIÓN ACTUAL DEL MERCADO DE PAPA.....	4
3.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA PAPA.....	5
3.2 ALMIDÓN.....	6
3.2.1 ASPECTOS GENERALES DEL ALMIDÓN.....	6
3.2.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN.....	7
3.2.2.1 AMILOSA.....	8
3.2.2.2 AMILOPECTINA.....	10
3.3 ALMIDONES MODIFICADOS.....	11
3.3.1 ALMIDONES OXIDADOS.....	12
3.3.2 ACETILACIÓN DEL ALMIDÓN.....	15
3.3.2.1 GRADO DE SUSTITUCIÓN (GS).....	16
CAPITULO 4	18
4. JUSTIFICACIÓN.....	18
CAPITULO 5	19
5. METODOLOGÍA.....	19
5.1. AISLAMIENTO DEL ALMIDÓN DE PAPA.....	19
5.1.1 ANALISIS QUÍMICO DEL ALMIDÓN.....	19
5.1.1.1 HUMEDAD.....	19
5.1.1.2 CENIZAS.....	20
5.1.1.3 CONTENIDO DE NITRÓGENO.....	21
5.1.1.4 LÍPIDOS.....	21
5.1.1.5 ACIDEZ.....	22
5.2 OXIDACIÓN DEL ALMIDÓN DE PAPA.....	22

5.3 ACETILACIÓN DEL ALMIDÓN	23
5.3.1 GRADO DE SUSTITUCIÓN	23
CAPITULO 6	24
6. EQUIPOS Y REACTIVOS	24
6.1 REACTIVOS	24
6.2 EQUIPOS	24
CAPITULO 7	25
7. PARTE EXPERIMENTAL	25
7.1 EXTRACCIÓN DEL ALMIDÓN DE PAPA	25
7.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN	26
7.1.1.1 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD	26
7.1.1.2 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE CENIZAS	27
7.1.1.3 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE NITROGENO	27
7.1.1.4 DETERMINACIÓN DE LÍPIDOS	29
7.1.1.5 DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ	29
7.2 PROCESO DE ACETILACIÓN DEL ALMIDÓN	30
7.2.1 DETERMINACIÓN DE GRUPOS ACETILO ($\text{CH}_3\text{-C=O}$)	31
7.3 OXIDACIÓN DEL ALMIDÓN DE PAPA	33
CAPITULO 8	34
8. RESULTADOS Y DISCUSIONES	34
8.1 RENDIMIENTO DE EXTRACCIÓN DEL ALMIDÓN	34
8.2 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN	34
8.2.1 % DE HUMEDAD	34
8.2.2 % DE CENIZA	35
8.2.3 % DE NITRÓGENO	36
8.2.4 % DE ACIDEZ	36
8.2.5 % DE CONTENIDO DE LÍPIDOS	37
8.3 ESPECTROSCOPIA FT-IR DEL ALMIDON DE PAPA (SOLANUM TUBEROSUM)	37
8.3.1 ESPECTRO FT-IR DEL ALMIDÓN DE PAPA TRATADO CON HIPOCLORITO DE SODIO	38
8.4 ACETILACIÓN DEL ALMIDÓN	39
8.4.1 PORCENTAJE DE ACETILACIÓN Y GRADO DE SUSTITUCIÓN	41

8.4.2 ESPECTROSCOPIA FT-IR DEL ALMIDON DE PAPA TRATADO CON ANHIDRIDO ACETICO A DIFERENTES TEMPERATURAS Y TIEMPOS DE REACCIÓN	43
8.4.2.1 ESPECTROS DEL ALMIDÓN DE PAPA TRATADO CON ANHÍDRIDO ACÉTICO A T = 45 – 50 °C.	44
8.4.2.2 ESPECTROS DEL ALMIDÓN DE PAPA TRATADO CON ANHÍDRIDO ACÉTICO A T = 95 – 100 °C.	46
8.5 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	49
8.5.1 MICROGAFÍAS DEL ALMIDÓN DE PAPA (<i>SOLANUM TUBEROSUM</i>)	49
8.5.1.1 PRUEBA DE LUGOL DEL ALMIDÓN DE PAPA	51
8.5.1.2 TAMAÑO DE GRANOS DEL ALMIDÓN DE PAPA (<i>SOLANUM TUBEROSUM</i>)	51
8.5.2 MICROGRAFÍAS DEL ALMIDÓN DE PAPA ACETILADO	52
8.5.2.1 PRUEBA DE LUGOL DEL ALMIDÓN ACETILADO	53
CAPITULO 9	54
9. CONCLUSIONES	54
CAPITULO 10	56
10. REFERENCIAS.....	56

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCION

SOLVE Research and Consultancy AB ubicada en Lund-Suecia es una empresa de servicios de investigación científica que actualmente realiza trabajos de investigación y desarrollo a nivel mundial. Cuenta con conocimiento y experiencia en el área de almidones y otros polisacáridos, así como en su caracterización y propiedades fisicoquímicas. www.solveresearch.com

Los almidones poseen propiedades funcionales particulares que los caracteriza como la viscosidad, claridad de geles, solubilidad, capacidad de retención de agua e hinchamiento. Todas estas propiedades son importantes para la industria alimentaria y no alimentaria. Pero se ha reportado que el almidón en estado nativo presenta limitaciones al ser sometido a las condiciones de procesamiento como el esfuerzo de corte, pH, temperatura, entre otras. Por tal razón se ha recurrido a métodos de modificación que provoquen cambios en su estructura, propiedades fisicoquímicas y funcionales.

Los almidones de diferentes fuentes como cereales, raíces, tubérculos y leguminosas son ampliamente utilizados en la industria alimentaria, no alimentaria y farmacéutica, representan un insumo vital para la industria de alimentos como estabilizadores, emulsificantes, mejoradores de textura y otros, siendo sus propiedades funcionales determinantes en la calidad del producto final. (Magali et al., 2003).

Actualmente existen almidones modificados elaborados para usos específicos, entre los cuales se destacan los almidones obtenidos por esterificación, cuyo principal uso se destaca en la industria papelera.

El almidón de papa es un potencial para su utilización en diferentes industrias, lo que permite un plantear un desarrollo industrial debido a su abundancia. Por tal

razón se estudió el rendimiento de extracción de almidón de papa y algunas propiedades químicas características.

La modificación del almidón se realizó por esterificación y oxidación, utilizando como agentes: Anhídrido acético e hipoclorito de sodio respectivamente a diferentes temperaturas, tiempo de reacción.

En esta investigación se hizo una comparación entre el almidón sin modificar y el almidón tratado con cada uno de los agentes químicos antes mencionados, para determinar la modificación estructural que sufre la molécula de almidón en dicho proceso.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Extraer y modificar químicamente almidón de papa (*Solanum tuberosum*) para su aplicación en la industria boliviana.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Extraer almidón de papa (*Solanum tuberosum*)
- ❖ Oxidar el almidón utilizando hipoclorito de sodio variando la temperatura y tiempo de reacción.
- ❖ Modificar el almidón de papa con anhídrido acético variando el tiempo y la temperatura de reacción.
- ❖ Determinar las propiedades químicas del almidón.
- ❖ Caracterizar molecularmente el almidón de papa y el almidón modificado por FT-IR para establecer el patrón de sustitución durante la acetilación y oxidación.
- ❖ Caracterizar morfológicamente por Microscopia Óptica el almidón de papa (*Solanum tuberosum*) y el almidón modificado.

CAPÍTULO 3

3. MARCO TEÓRICO

3.1 SITUACIÓN ACTUAL DEL MERCADO DE PAPA

La papa se cultiva en más de 100 países, bajo condiciones climáticas diferentes, clima templado, subtropical y tropical aunque es esencialmente un “cultivo de clima templado”. Asia y Europa son las principales regiones productoras de papa en el mundo, en el año 2007 suministraron el 80 por ciento de la producción mundial. El país que produce la mayor cantidad de papas a nivel mundial es China, para el año antes señalado produjo 72 millones de toneladas de este tubérculo (FAO, 2009).

Según el Instituto Boliviano de Comercio Exterior (IBCE) en el país se producen 936 mil toneladas de papa por año para atender una demanda de 490 mil toneladas.

Se cultiva una superficie de 179 mil hectáreas de papa en siete departamentos, con un rendimiento de 5,2 toneladas métricas por hectárea.

El 81% está en el altiplano y valles, el resto en zonas subandinas. Del total de la demanda, la industria de la papa absorbe aproximadamente 26.000 toneladas para su transformación.

Cochabamba tiene el mayor registro del consumo per cápita anual con 151 kilos, seguido de La Paz con 66 kilos y Santa Cruz con 54 kilos.

La producción de papa genera un valor anual superior a 148 millones de dólares, de ese total al eje central corresponden 51,1 millones por un consumo de 237 mil toneladas métricas.

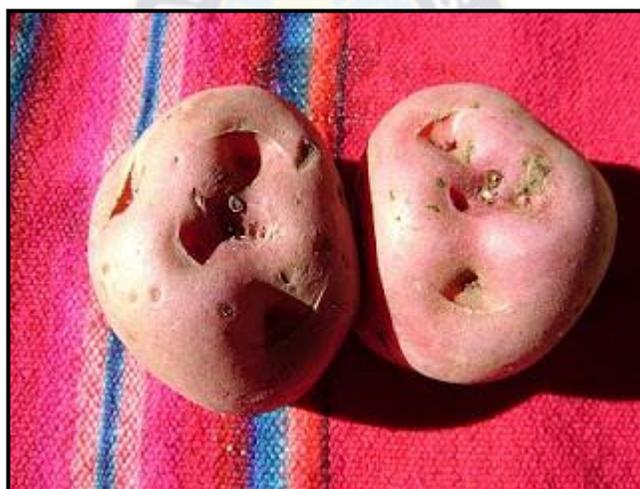
Otro dato importante es que el cultivo de papa en el país emplea a más de 203 mil familias.

Según el IBCE este subsector genera empleo por el valor de 43 millones de dólares al año.

Asimismo, la papa es industrializada por unas 300 empresas, en su mayoría son informales, 46 microempresas, ocho pequeñas y siete medianas. Todas procesan entre 210 y 260 toneladas métricas por año.

Del total de empresas que industrializan el tubérculo, el 70% produce papas fritas en bolsa y pellets de papa; el 27% fabrica sopas, almidón, galletas, chuño y tunta embolsados. (IBCE, 2014)

Figura 1. Papa (*Solanum tuberosum*)



Fuente: Ajata E.

3.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA PAPA.

La papa posee un alto contenido de agua que varía entre un 63,20 % y 86,80%, está constituida principalmente por almidón y en menor proporción por proteínas, azúcares, celulosa, minerales, ácidos orgánicos, vitaminas y otros compuestos. Los sólidos totales o contenido de materia seca en el tubérculo de papa, están presentes en rangos de 13,10% – 36,80 % y está constituida principalmente por almidón, proteínas, cenizas, fibra y lípidos, siendo el almidón su principal componente

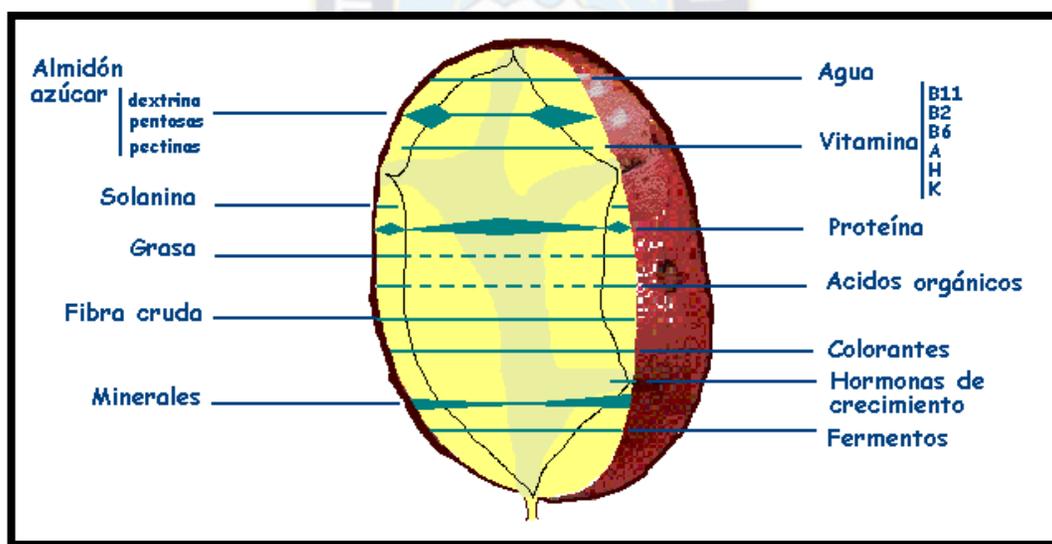
En el Cuadro 1 se puede observar la composición de los principales componentes de la materia seca de los tubérculos de papa.

Cuadro 1. Principales componentes de la papa.

Componentes	Rango %	Media
Agua	63.2 – 86.9	75.05
Sólidos totales	13.1 – 36.8	23.7
Proteína(Nitrógeno total + 6.25)	0.7 – 4.6	2
Glicoalcaloides (Solanina)	0.2 – 41	3–10(mg/100gr)
Grasa	0.02 – 0.20	0.12
Azúcares reductores	0.0 – 5.0	0.3
Total Carbohidratos	13.3 – 30.53	21.9
Fibra Cruda	0.17 – 3.48	0.71
Acidos Orgánicos	0.4 – 1.0	0.6
Ceniza	0.44 – 1.9	1.1
Vitamina C	1 – 54 mg/100gr	10–25(mg/100gr)

Fuente: Lisinska y Leszczynski (1989).

Figura 2. Distribución de los principales componentes de la papa



Fuente: Contreras, 2006

3.2 ALMIDÓN

3.2.1 ASPECTOS GENERALES DEL ALMIDÓN

El almidón es el principal carbohidrato de reserva sintetizado por las plantas, constituyendo una fuente de energía esencial para muchos organismos,

especialmente el ser humano (Buléon, 1990). Es uno de los principales componentes alimenticios que se encuentra en un gran número de productos agrícolas, de los cuales destacan los cereales (maíz, trigo, arroz), leguminosas (frijol, chícharo, haba) y tubérculos (papa, yuca).

El almidón está formado de partículas discretas conocidas como gránulos cuya morfología, composición química y estructura súper molecular (o arreglo relativo de las macromoléculas en el estado sólido) son característicos de cada especie. El tamaño de gránulo, incluyendo la distribución del tamaño, son características que afectan propiedades funcionales de los gránulos de almidón. Estos cuando se extraen y se secan tienen la apariencia de un polvo blanco y son insolubles en agua fría.

En forma general presentan la composición química siguiente: 0.06 – 0.45% de proteína, 0.05 – 0.8 % de lípidos y 0.08 – 0.5 % de cenizas y el resto lo forma el almidón propiamente dicho. Todos estos constituyentes juegan, en menor o mayor medida, un papel importante en las propiedades funcionales del almidón. (Aguilar, C. 2007)

La estructura del almidón tiene baja resistencia a esfuerzos de corte, descomposición térmica, esto reduce su empleo en aplicaciones industriales debido a las condiciones del proceso (temperatura, pH y presión). Debido a esto se han realizado modificaciones físicas, químicas y enzimáticas del almidón.

El almidón y sus derivados son utilizados en muchos procesos industriales. Su uso no está limitado al procesamiento de alimentos, también se aplica en la industria del papel, textil, farmacéutica y en adhesivos. (Vásquez, M., 2009)

3.2.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN

Químicamente es una mezcla de dos polisacáridos muy similares; la amilosa y la amilopectina.

Cuadro 2. Contenido de amilosa y amilopectina en almidones naturales

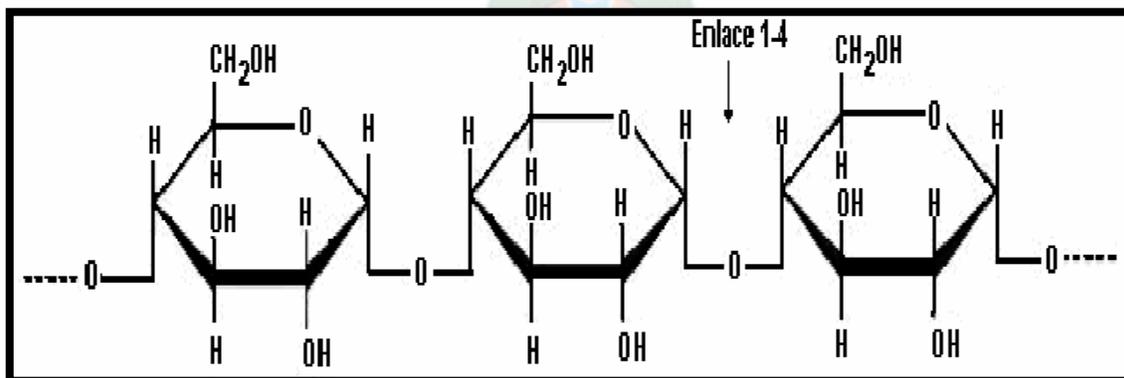
	AMILOSA	AMILOPECTINA
Papa	23	77
Mandioca	20	80
Trigo	20	80
Arroz	15 a 35	65 a 85
Sorgo	25	75
Maíz	25	75
Maíz céreo	0	100
Amilomaíz	77	23
Guisantes (maduros)	40	60
Banana	17	83

Fuente: Lisinska y Leszczynski (1989).

3.2.2.1 AMILOSA

La amilosa representa del 15 al 20% de la estructura y está formada por una secuencia lineal de α -glucosas las cuales se unen entre sí a través de enlaces α 1, 4-glucosídicos y se representa de la siguiente manera (figura 3).

Figura 3. Estructura química de la amilosa



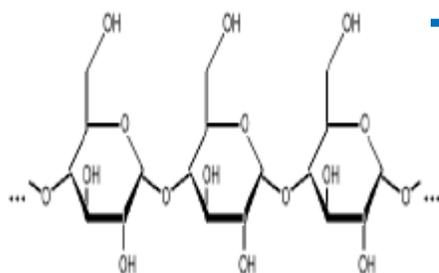
Fuente: Rivas, M., 2006

Esta fracción del almidón es soluble en agua y tiene un peso molecular que varía de los 150,000 a los 600,000 lo cual indica que debe tener de 1000 a 4000 unidades de α -glucosas unidas. (Lisinska, N. W. y Leszczyński, W. 1989)

La amilosa tiende a asociarse con yodo, dando la formación del complejo amilosa-yodo (Figura 4) dando como resultado una coloración azul de la dispersión obtenida, la hélice de la amilosa consiste de seis unidades de anhidroglucosa por vuelta con una inclinación de 0.8 nm y una cavidad helicoidal de 0.5 nm de diámetro (Hoover, 2001).

Figura 4. a) Estructura química de la amilosa b) Conformación helicoidal de la amilosa c) Estructura del complejo amilosa-yodo d) Complejo amilosa-yodo.

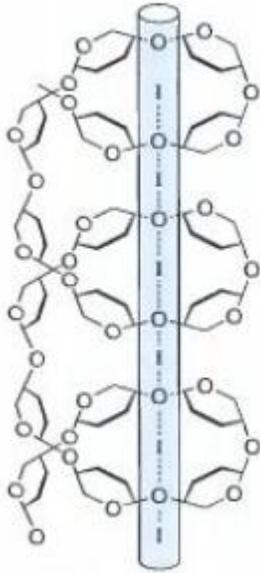
a)



b)



c)



d)



Fuente. www.biociencias.com/revista/l/j.html

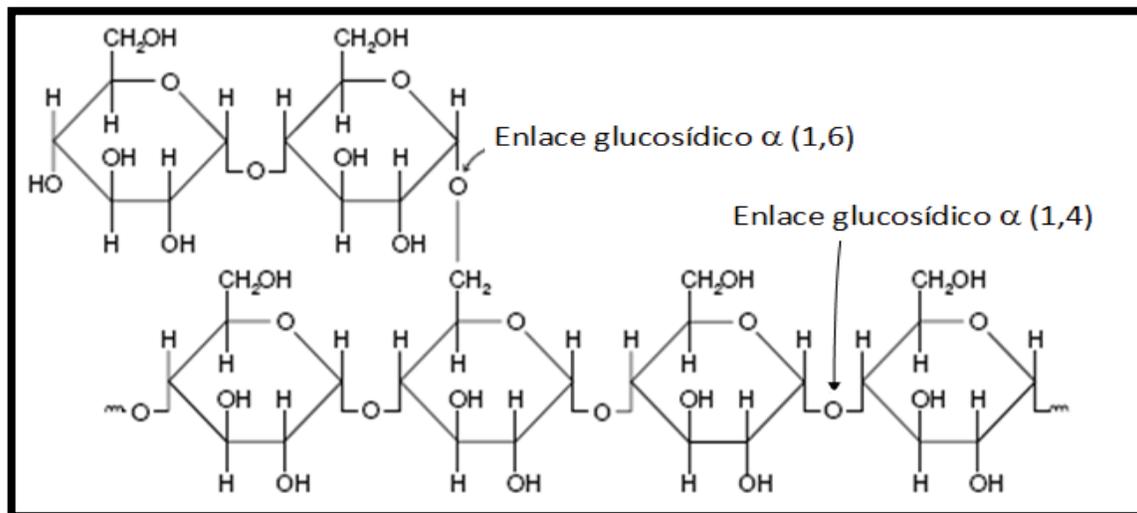
3.2.2.2 AMILOPECTINA

La amilopectina es la segunda fracción del almidón y constituye el restante 80 a 85%. Esta es una cadena ramificada y está formada por muchas cadenas cortas de unas 20 a 25 unidades de α -glucosa. Un extremo de cada una de estas cadenas, se unen a la siguiente unidad mediante un enlace α -1,6- glucosídicos, formando ramificaciones.

La amilopectina no tiene estructura microcristalina, presentando un grado de cristalinidad inferior al de la amilosa. Los monómeros están interconectados débilmente, constituyendo una especie de formación cristalina que se rompe con facilidad. Es la responsable de la pegajosidad y viscosidad del almidón, debido a que durante la cocción absorbe una importante cantidad de agua, siendo la responsable del hinchamiento del gránulo de almidón, sin embargo, no interviene en la formación del gel, por lo tanto no retrograda “los gránulos ricos en amilopectina son

más fáciles de disolver en el agua, a 95°C, que los que contienen mucha amilosa. Estos se pueden representar de la siguiente manera:

Figura 5. Estructura química de la amilopectina



Fuente: Rivas, M., 2006

Esta fracción es insoluble en agua; de acuerdo a los pesos moleculares que se han determinado por métodos físicos, la molécula debe tener hasta un millón de unidades de α - glucosa.

3.3 ALMIDONES MODIFICADOS

Los procesos de modificación de los almidones se realizan para introducir alguna funcionalidad específica deseada cambiando sus propiedades para así obtener mejores productos. Los almidones modificados son abundantes, funcionales y muy útiles como ingredientes alimentarios. Las modificaciones pueden ser químicas, físicas o enzimáticas.

Las modificaciones químicas comprenden la oxidación, acetilación, cationización, la formación de enlaces cruzados, estabilización y otros. Estas modificaciones producen los mayores efectos en cuanto a funcionalidad, sin embargo, los almidones modificados generalmente son preparados mediante combinaciones de dos, tres y en ocasiones cuatro procesos, las modificaciones físicas producen productos pregelatinizados y productos capaces de absorber agua fría. (Ayala y Montes, 2004)

En la industria celulosa y papel, los almidones modificados se utilizan para mejorar las propiedades de textura y resistencia mecánica, además de facilitar el drenado durante su elaboración.

En la industria del plástico se usan los almidones modificados como empaque biodegradable.

Los principales métodos para modificar almidones se resumen en el siguiente cuadro.

Cuadro 3. Métodos para modificar almidones

Modificaciones Físicoquímicas del Almidón nativo	Esterificación	Cationización Hidroalquilación Carboximetilación
	Esterificación	Acetilación Fosfatación
	Conversión	Enzimática Termomecánica Termoquímica
	Oxidación	Hipoclorito de sodio Peróxido de Hidrógeno
	Hidrólisis	Ácida
	Piro – conversión	Dextrinización

Fuente: Neimo, 1999.

3.3.1 ALMIDONES OXIDADOS

Estos se han utilizado por muchos años tanto en la industria del papel como en adhesivos para corrugado y saco multicapa. En la industria papelera tiene gran aplicación para encolado externo, en tinta, en prensa, calandria y recubrimiento, etc.

Entre los beneficios que se pueden obtener de los almidones oxidados están:

- ✓ Películas transparentes.
- ✓ Bajo punto de gelatinización.
- ✓ Pastas resistentes a la retrogradación.
- ✓ Viscosidad estable.
- ✓ Incremento de la blancura.

Para lograr estos resultados y a la vez mejorar la calidad, el almidón es sometido a ciertos procesos ya sea por vías químicas, físicas, microbiológicas o por una combinación de ellas. (Miguel, G., Medina, D., Ramirez, L., 2005)

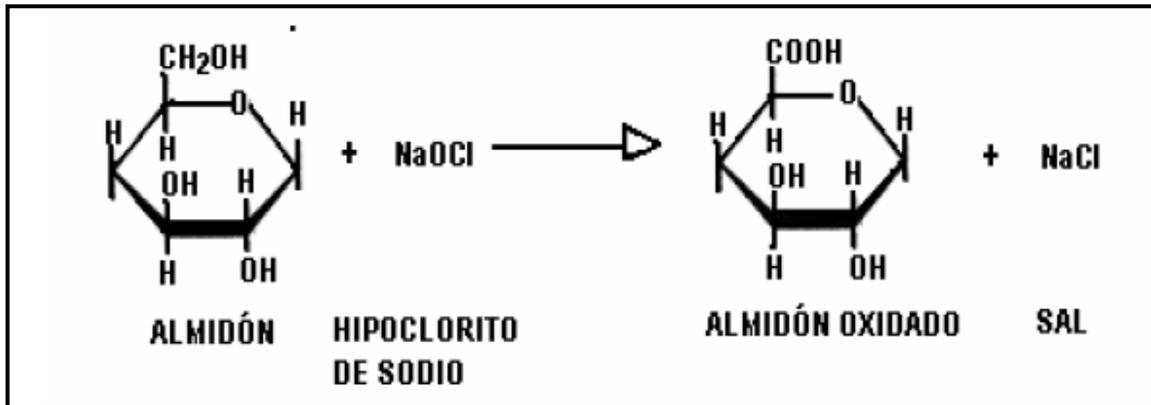
Los agentes oxidantes más utilizados para este propósito son: el permanganato de potasio, bromato de potasio, dicromato de potasio, hipoclorito de calcio, hipoclorito de sodio y algunas veces también ácido perclórico. (Anabel, V., 2010.)

En la (figura 6) se muestra la reacción del almidón con hipoclorito de sodio dando como resultado el almidón oxidado y una sal, especialmente se muestran los grupos $-OH$ de las posiciones de los carbonos C_2 , C_3 y C_6 de cada unidad de α -D-Glucopiranosil que puede participar en la reacción (figura 7).

Es importante destacar que los grupos hidroxilos son primeramente oxidados a grupos carbonilo ($C=O$) y posteriormente a grupos carboxilo ($COOH$). Por lo que el grado de sustitución está dado por la cantidad de grupos $C=O$ y $COOH$ presentes (número de grupos carbonilo y carboxilo por cada 100 unidades de anhidroglucosas) en el almidón oxidado.

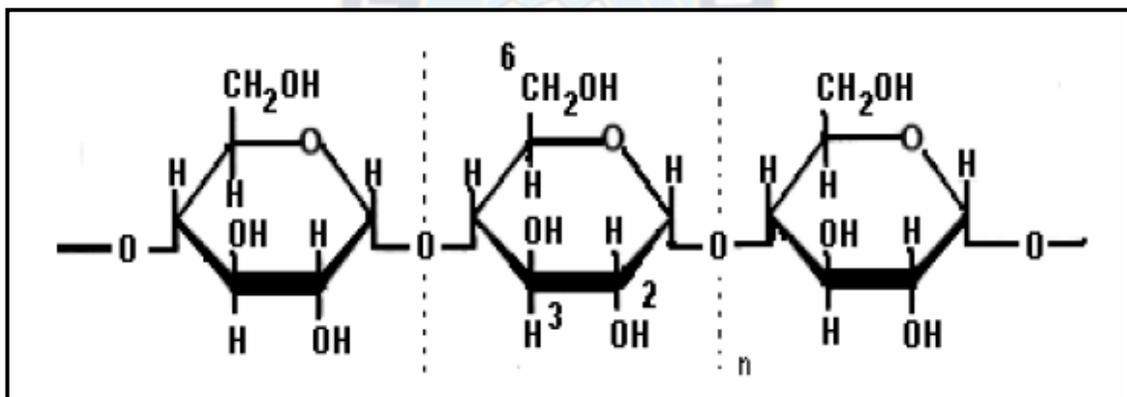
Debido a que estos almidones presentan cierto grado de hidrólisis después de la reacción tanto la temperatura de gelatinización como la viscosidad tienden a disminuir, esta última decrece con el calentamiento y la agitación, dando como resultado pastas fluidas. La retrogradación también es minimizada por la presencia de los grupos funcionales (carbonilo y carboxilo) que tienen un papel importante en la estabilización de las moléculas de amilosa. (Rivas, M., 2006)

Figura 6: Reacción de oxidación del almidón con hipoclorito de sodio



Fuente: Rutenberg y Solarek, 1984

Figura 7: Grupos hidroxilos sustituidos en el mecanismo de reacción del almidón oxidado



Fuente: Rutenberg y Solarek, 1984

La adición de almidones oxidados acelera los procesos que toman lugar en masa y afecta sus propiedades en una forma deseable. El último efecto es mejoramiento de las propiedades estructurales y mecánica de la masa.

Entre las características que necesita tener un material para que pueda presentar una capacidad adhesiva apropiada son:

- ❖ Grupos funcionales capaces de formar uniones tipo puente hidrogeno
- ❖ (- OH, - COOH).

- ❖ Cargas aniónicas.
- ❖ Alto peso molecular.

3.3.2 ACETILACIÓN DEL ALMIDÓN

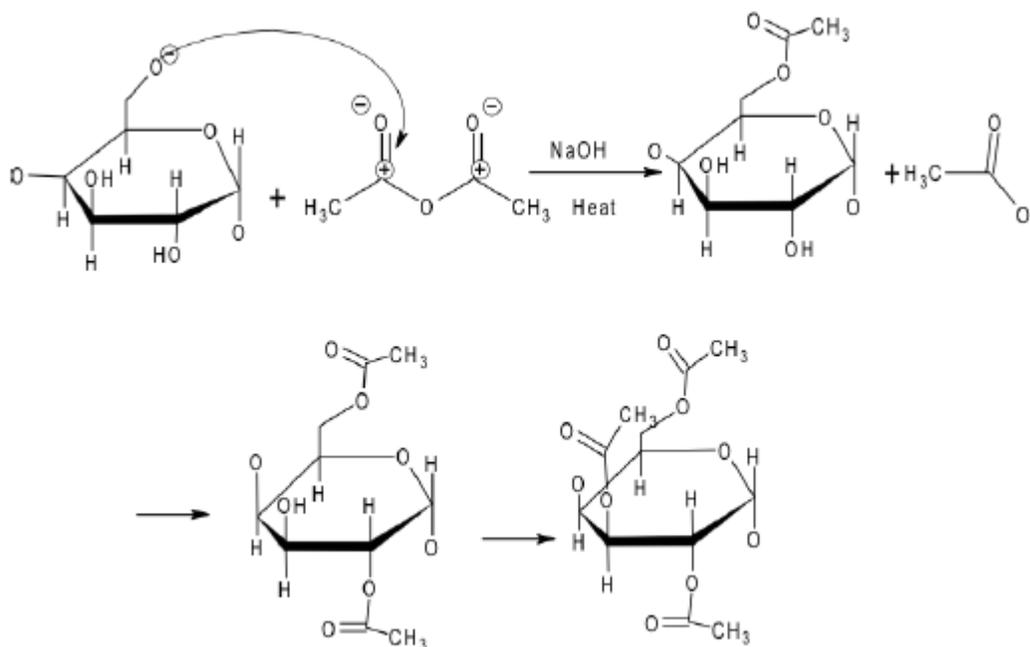
La acetilación es una modificación química usada por la industria de los almidones, que se obtiene por la esterificación del almidón nativo con anhídrido acético, en el cual se lleva a cabo la introducción de los grupos acetilos ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$) que interfiere en el orden de la estructura del almidón nativo, así como también en la reasociación de la amilosa y la amilopectina después de la gelatinización del almidón. Por la introducción de los grupos acetilos, este tipo de modificación química mejora sus propiedades funcionales, por lo que se provoca la disminución en la temperatura de gelatinización, además se incrementa la capacidad de hinchamiento y solubilidad, así como también un incremento de la viscosidad, mayor claridad de los geles, además provee estabilidad durante el almacenamiento a los productos donde se adiciona. (Jaroenko W. 1986). La principal acción de los grupos acetilos sustituyentes es la reducción de los enlaces entre las moléculas del almidón previniendo la asociación inter-cadenas.

La acetilación del almidón se lleva a cabo por la sustitución de los grupos OH de las posiciones C_2 , C_3 y C_6 por los grupos acetilos. La sustitución está dada por un mecanismo de adición-eliminación. Los grupos OH libres presentan diferentes niveles de reactividad. El grupo OH primario se encuentra situado en el C_6 , el cual es más reactivo que los secundarios (C_2 y C_3) debido al impedimento estérico. El OH primario se encuentra localizado al exterior de la superficie de las moléculas de glucosa del almidón, mientras que los OH secundarios están localizados en el interior del gránulo, formando puentes de hidrógeno con los OH de las glucosas vecinas; el OH del C_2 es más reactivo que el C_3 , principalmente porque es la forma más cercana al hemiacetal y por tanto es más ácido que el otro. (Rivas, M., 2012)

El número de grupos acetilos incorporados en la molécula depende de la concentración del reactivo, tiempo de reacción, pH y la presencia del catalizador. El almidón acetilado con bajo grado de sustitución es comúnmente obtenido por la

esterificación del almidón nativo en un medio acuoso en presencia de un catalizador alcalino.

Figura 8: Reacción química durante la acetilación.



Fuente: Prieto-Méndez et al., 2010

Jarowenco postuló que el complejo almidón-álcali interactúa con el anhídrido acético para conducir la eliminación del ion carboxilato y una molécula de agua durante la acetilación. Sin embargo, no está muy claro si diversos catalizadores usados en la acetilación provocan cambios en las características del almidón acetilado. (Wang y Wang, 2002). Los cambios en las propiedades fisicoquímicas del almidón acetilado comparado con el almidón nativo son proporcionales al grado de acetilación.

3.3.2.1 GRADO DE SUSTITUCIÓN (GS)

El grado de sustitución indica el número promedio de grupos hidroxilo por unidad de anhidroglucosa, sobre los cuales algún grupo funcional fue sustituido (Whistler y BeMiller, 1999; Wurzburg, 1986). De este modo, si un hidroxilo en cada una de las unidades de anhidroglucosa (AGU) fue sustituido, el GS es igual uno. Si los tres

hidroxilos fueron sustituidos, el grado de sustitución (GS) es máximo e igual a 3. Cuando se tienen grados de sustitución de 0.1, esto representa que hay un grupo funcional sustituido en la estructura del almidón por cada 10 unidades de anhidroglucosa.



CAPÍTULO 4

4. JUSTIFICACIÓN

En la búsqueda de fuentes alternativas no convencionales para la obtención de almidón se propone la papa (*Solanum tuberosum*) como materia prima para la extracción de almidón, debido a que presenta una fuente potencial para la obtención de este biopolímero.

Por otra parte, la modificación química representa una de las alternativas para la obtención de almidones modificados, la cual permite extender las aplicaciones industriales de los almidones. La esterificación y oxidación es una técnica que se ha utilizado para modificar la estructura de los gránulos de almidón de diferentes fuentes.

La modificación de la estructura en las regiones amorfas y cristalinas de los gránulos cambia las propiedades fisicoquímicas las cuales definen la aplicación específica del almidón en la industria papelera.

Los beneficios del uso de almidones modificados en la industria del papel incluyen:

- a) Mayor resistencia mecánica en papel, por ejemplo, en el papel para encuadernar, pueden suministrar alta firmeza, mejorar la retención de tinta y brillo utilizando bajas concentraciones, a diferencia de otros almidones.
- b) Mejor retención de finos y relleno.

Por consiguiente, para caracterizar los almidones modificados en cuanto a sus nuevas propiedades, son requeridas técnicas instrumentales y analíticas con el propósito de conocer los cambios sufridos a nivel morfológico, estructural y molecular que permitan predecir los usos a los cuales puedan ser destinados.

CAPÍTULO 5

5. METODOLOGÍA

5.1 AISLAMIENTO DEL ALMIDÓN DE PAPA (*Solanum tuberosum*)

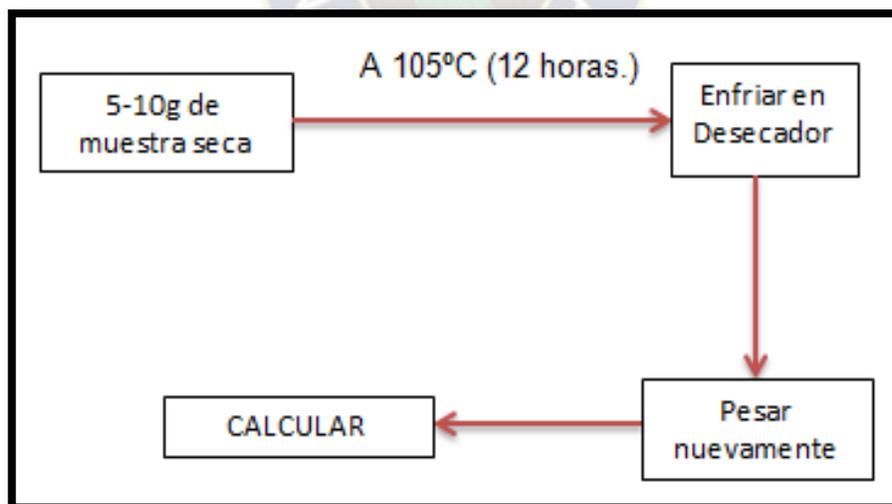
El almidón se aisló a partir de la papa (*Solanum tuberosum*) proporcionado por el Instituto de Investigaciones en Productos Naturales – IIPN perteneciente a la Carrera de Ciencias Químicas-UMSA.

5.1.1 ANÁLISIS QUÍMICO DEL ALMIDÓN

5.1.1.1 HUMEDAD

Es necesario determinar el porcentaje de humedad debido a que niveles superiores al 8% favorecen la presencia de insectos y arriba del 14%, existe el riesgo de contaminación por hongos y bacterias (Cockerell et al., 1971).

Esquema 1. Determinación del contenido de humedad



Fuente: Guzmán, 2014

Cálculos

$$\text{Contenido de humedad (\%)} = 100(((B-A) - (C-A)) / (B-A)) \quad (1)$$

Dónde:

A = Peso de caja Petri seca y limpia (g)

B = Peso de la caja Petri + muestra húmeda (g)

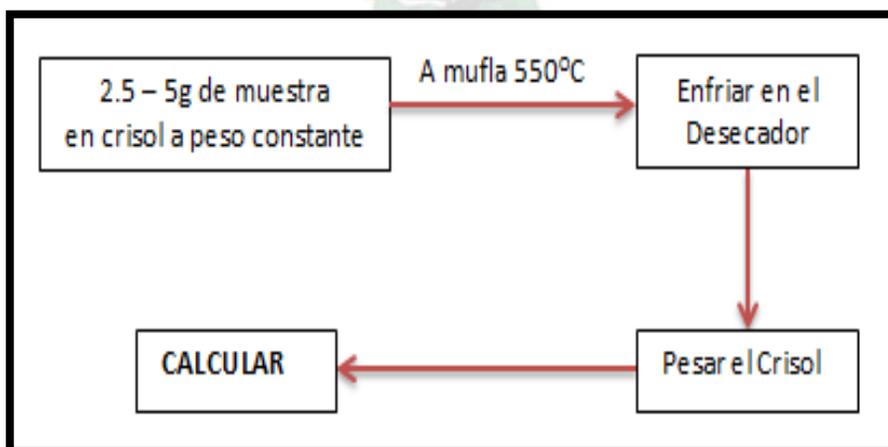
C = Peso de la caja Petri + muestra seca (g)

También se utilizó un equipo Humectómetro que proporciona la lectura de humedad en minutos y se realizó una comparación de ambas.

5.1.1.2 CENIZAS

El método presentado se emplea para determinar el contenido de ceniza en los alimentos o sus ingredientes mediante la calcinación. Se considera como el contenido de minerales totales o material inorgánico en la muestra.

Esquema 2. Determinación del contenido de ceniza



Fuente: Guzmán, 2014

Cálculos

$$\text{Contenido de ceniza (\%)} = 100((A - B)/C) \quad (2)$$

Dónde:

A = Peso del crisol con muestra (g)

B = Peso del crisol con ceniza (g)

C = Peso de la muestra (g)

5.1.1.3 CONTENIDO DE NITRÓGENO.

El nitrógeno de las proteínas y otros compuestos se transforman a sulfato de amonio por medio de la digestión con ácido sulfúrico en ebullición. El residuo se enfría, se diluye con agua y se le agrega el hidróxido de sodio. El amonio presente se desprende, se destila y se recibe en una solución de ácido bórico que luego es titulada con ácido clorhídrico estandarizado.

$$\text{Nitrógeno en la muestra (\%)} = 100[((A \times B)/C) \times 0.014] \quad (3)$$

Cálculos:

A = Ácido clorhídrico usado en la titulación (ml)

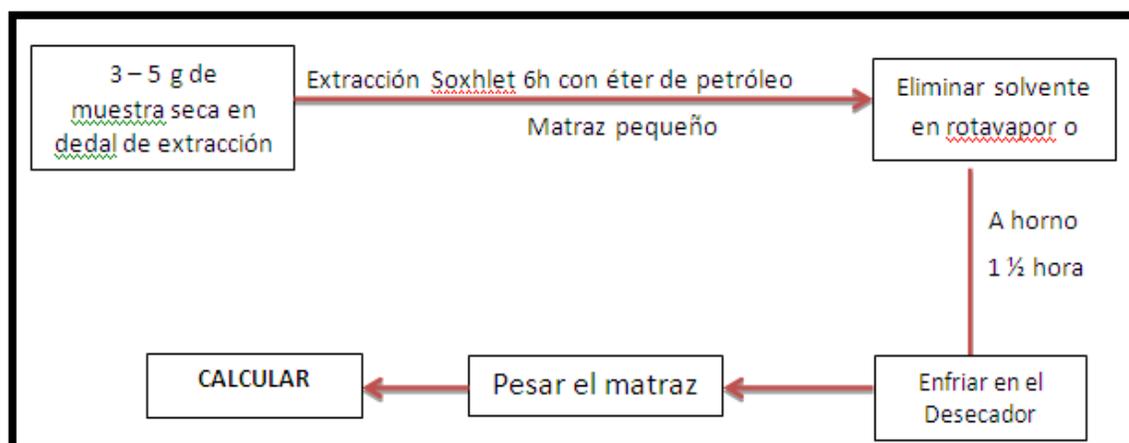
B = Normalidad del ácido estándar

C = Peso de la muestra (g)

5.1.1.4 LÍPIDOS

En este método, las grasas de la muestra son extraídas con éter de petróleo y evaluadas como porcentaje del peso después de evaporar el solvente.

Esquema 3. Determinación de Lípidos



Fuente: Guzmán, 2014

$$\text{Contenido de lípidos \%} = \frac{B-A}{C} \times 100 \quad (4)$$

Dónde:

A= Peso del matraz limpio y seco (g)

B= Peso del matraz con grasa (g)

C= Peso de la muestra (g)

5.1.1.5 ACIDEZ

Algunos almidones son procesados en presencia de ácidos o agentes ácidos para neutralizar la pasta de almidón y luego ser removidos por lavados, sin embargo, algunos residuos de ácidos quedan en los almidones y son determinados por titulación.

$$\text{Acidez} = \frac{\text{Volumen de NaOH gastado} \times \text{normalidad NaOH} \times 0.06}{\text{peso de la muestra (g)}} \quad (5)$$

5.2 OXIDACIÓN DEL ALMIDÓN DE PAPA

El método propuesto por Wang y Wang consiste en modificar el almidón haciendo reaccionar éste con una capacidad específica de algún agente oxidante con

temperatura y pH controlados. Para ello generalmente se emplea hipoclorito de sodio (NaOCl) como agente oxidante.

5.3 ACETILACIÓN DEL ALMIDÓN

El método propuesto por Keomaneechai, se utilizó para llevar a cabo el proceso de esterificación utilizando anhídrido acético, con temperatura, p H y tiempo de agitación o reacción.

5.3.1 GRADO DE SUSTITUCIÓN (GS)

El grado de sustitución en el almidón acetilado es equivalente al número promedio de grupos hidroxilo que se reemplazaron por grupos $\text{CH}_3\text{-C=O}$ en la unidad de anhidro glucosa (UAG) (Wuzburg, 1964), éste fue calculado con la siguiente fórmula:

$$GS = \frac{162 \pm \% \text{ Acetilos}}{4300 - (42 \times \% \text{ Acetilos})} \quad (6)$$

Dónde:

162 = Peso molecular de la UAG

4300 = 100 x peso molecular del grupo $\text{CH}_3\text{-C=O}$

42 = (Peso molecular del grupo $\text{CH}_3\text{-C=O}$) - 1

El porcentaje de acetilo se calculó con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de Acetilos} = \frac{B - M \times N \times 0.043}{g \text{ de muestra}} \times 100 \quad (7)$$

Dónde:

B = mL de HCl gastados en el blanco

M = mL de HCl gastados en la muestra

N = Normalidad del HCl

PM = Peso de la muestra en gramos

0.043 = miliequivalentes del grupo $\text{CH}_3\text{-C=O}$

CAPÍTULO 6

6. EQUIPOS Y REACTIVOS

6.1 REACTIVOS

- Ácido Bórico
- Ácido clorhídrico
- Ácido sulfúrico
- Agua destilada
- Agua milipolar
- Anhídrido acético
- Éter de petróleo 40-60
- Etanol 96%
- Hidróxido de sodio pa.
- Hidróxido de potasio
- Hipoclorito de sodio
- Indicador Fenolftaleína 1%
- Indicador naranja de metilo
- Indicador Verde de Bromocresol
- Sulfito de sodio pa.
- Sulfato de cobre hexahidratado
- Sulfato de potasio

6.2 EQUIPOS

- Equipo Khjendal
- Equipo Soxhlet
- Equipo de rotaevaporador
- Equipo Humectómetro
- Espectrómetro IR con Transformadas de Fourier.
- Microscopio Óptico.

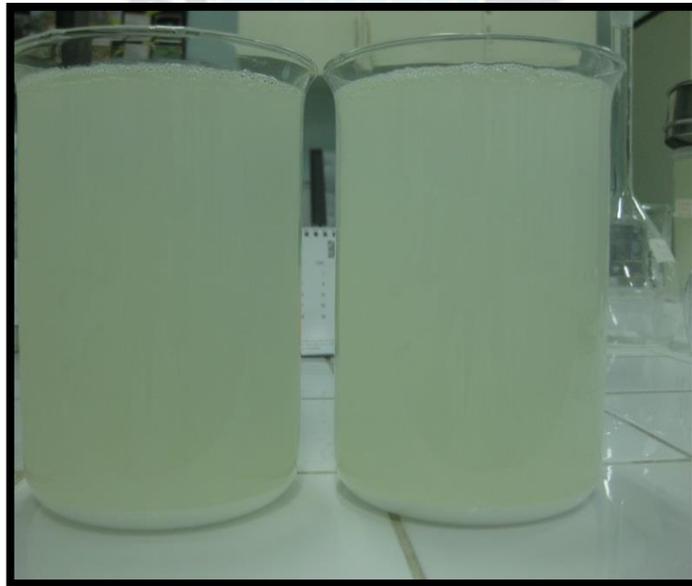
CAPÍTULO 7

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1 EXTRACCIÓN DEL ALMIDÓN DE PAPA

Las papas se pelaron, se cortaron en trozos de 5 a 6 cm³ (100 g de peso total). Posteriormente fueron molidas en una licuadora con un poco de solución de sulfito de sodio a velocidad baja hasta obtener una pasta homogénea. El Homogenizado se llevó a un volumen de 1 L de solución de sulfito de sodio y se dejó reposar por 24 horas a temperatura ambiente.

Figura 9. Extracción del almidón



Fuente: Guzmán, 2014

Posteriormente los sedimentos se filtraron en una malla y la solución obtenida se filtró en papel filtro obteniéndose así el almidón (polvo blanco) y se almacenó a temperatura ambiente en frascos de vidrio.

Figura 10. a) Filtrado del almidón. **b)** Cantidad de almidón obtenido. **c)** Apariencia del extracto de almidón de papa.



a)

b)



c)

Fuente: Guzmán, 2014

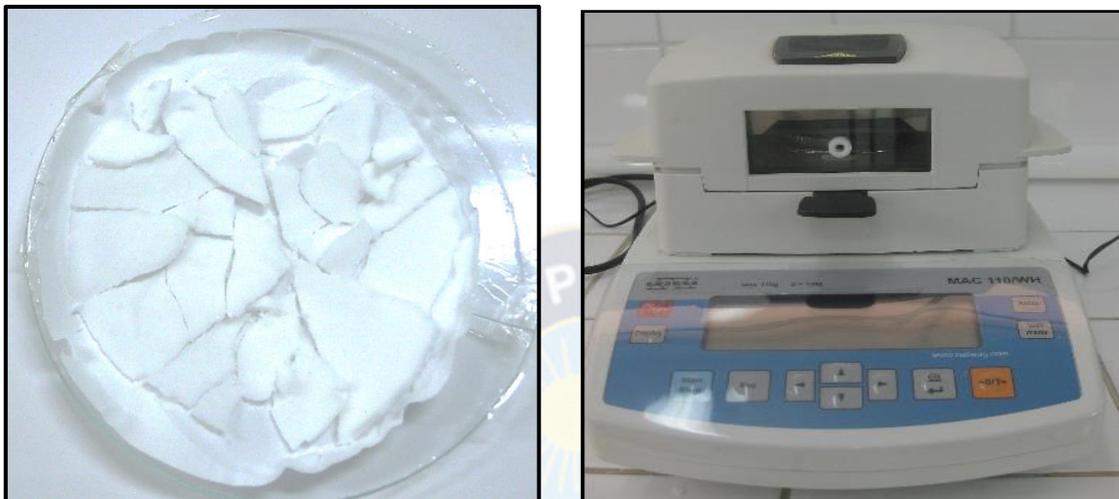
7.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN

7.1.1.1 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD

Se pesó aproximadamente 3 g de almidón y se llevó a una mufla a 105 °C por 12 horas determinándose así el % de humedad por diferencia de peso entre el material

seco y húmedo.

Figura 11: a) Almidón de papa b) Equipo Humectómetro



a)

b)

Fuente: Guzmán, 2014

7.1.1.2 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE CENIZAS

En un crisol de porcelana que previamente se calcinó y se llevó a peso constante, se pesó aproximadamente 3.0 g de muestra seca y se introdujo en una mufla, calcinando a 550 °C por 12 horas, se dejó enfriar en un desecador y cuidadosamente se pesó el crisol conteniendo la ceniza.

7.1.1.3 DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO.

Se pesó con precisión aproximadamente 0.2 g de muestra de almidón y se introdujo en el matraz Kjeldahl; se agregó 1 gramo del catalizador sulfato de cobre y sulfato de potasio, con adición de 5 ml de ácido sulfúrico concentrado.

El matraz se colocó en el digestor por un tiempo de 4 horas y se dejó enfriar.

Figura 12: Digestor Kjeldahl



Fuente: Guzmán, 2014

Luego se adicionaron 15 ml de la solución de hidróxido de sodio al 40% manteniendo inclinado el matraz. Se formarán dos capas.

Se conectó rápidamente el matraz a la unidad de destilación, caliente y se colectó 50 ml del destilado conteniendo el amonio en 50 ml de solución indicadora para luego ser titulada con la solución estándar de ácido clorhídrico.

Figura 13: a) Unidad de Destilación Kjeldahl, b) Determinación de nitrógeno por titulación con HCl 0.01 N



a)



b)

Fuente: Guzmán, 2014

7.1.1.4 DETERMINACIÓN DE LÍPIDOS

En este método, las grasas de la muestra son extraídas con éter de petróleo y evaluadas como porcentaje del peso después de evaporar el solvente.

Se pesó 35 g de muestra de almidón y se introdujo en la unidad de extracción. Se conectó al extractor el matraz con éter de petróleo a 2/3 del volumen total. Se llevó a ebullición y se ajustó el calentamiento de tal manera que se obtengan alrededor de 10 reflujos por hora.

Figura 14: Extracción de lípidos con la unidad de extracción Soxhlet



Fuente: Guzmán, 2014

La duración de la extracción fue de 8 horas. Al término, se evaporó el éter con rotaevaporador. Luego la muestra obtenida se llevó a una caja Petri limpia y seca para la evaporación completa del solvente

7.1.1.5 DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ

Se estandarizó una solución de ácido clorhídrico 0.1N con carbonato de sodio, obteniéndose así una concentración del ácido de 0.0907 N. Con la solución de HCl se estandarizó la solución de hidróxido de sodio obteniéndose una concentración de 0.0807N.

Posteriormente se pesó aproximadamente 2 g de muestra de almidón en un matraz Erlenmeyer de 25 ml, se agregan 10 ml de agua destilada a temperatura ambiente, se

adicionan 3 gotas de fenofaleina 1% manteniendo la muestra en continuo movimiento y se tituló con la solución estandarizada de NaOH 0.1 N hasta obtener un color rosado debil.

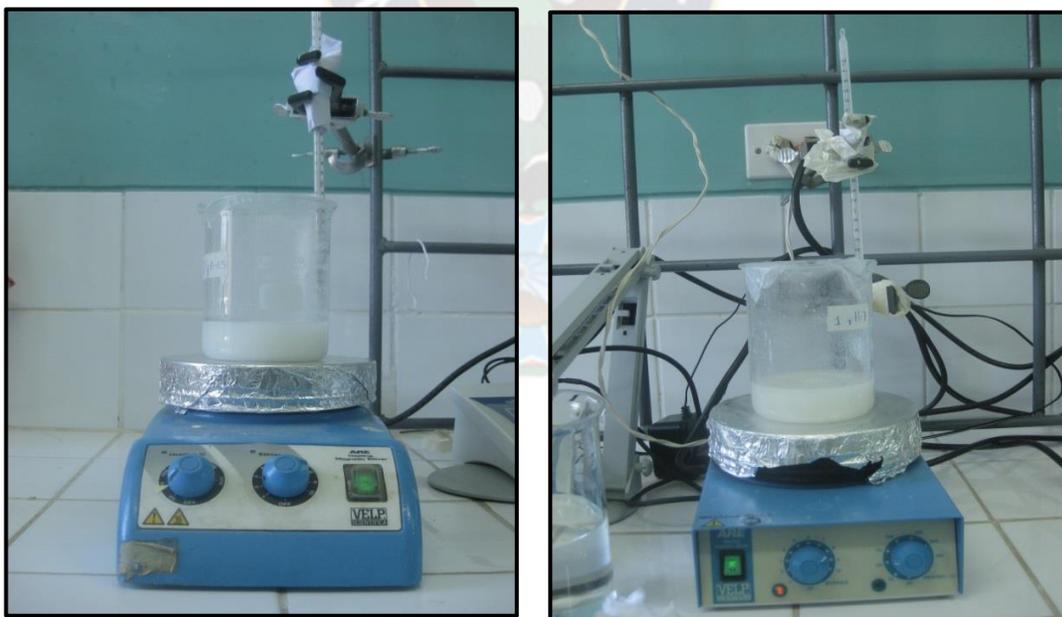
7.2 PROCESO DE ACETILACIÓN DEL ALMIDÓN

La acetilación del almidón de papa (*Solanum tuberosum*), se llevó a cabo con algunas modificaciones a la metodología de Keomaneechai. Se pesaron 15 g de almidón (muestra seca) y se mezclaron con 120 ml de anhídrido acético en un vaso de precipitado de 500 ml. Se agitó a 200 rpm en un agitador magnético durante 10 min; se adicionaron 20 ml de hidróxido de sodio 2 N. La reacción se llevó a cabo a diferentes tiempos, 1 hora a temperatura ambiente y 5, 6, 7 y 8 horas a 100 °C para obtener almidones acetilados con diferentes grados de sustitución. Al finalizar el tiempo establecido, se enfrió a 50 °C. La solución resultante se filtró y posteriormente la pasta de almidón se secó en un desecador obteniéndose así el almidón modificado. El mismo procedimiento se aplicó a 15 g de almidón variando la temperatura a 50 °C

Figura 15: Sistema utilizado para la acetilación del almidón de papa.

a) Acetilación a 50 °C,

b) Acetilación a 100 °C



Fuente: Guzmán, 2014

Figura 16: **a)** alícuotas de muestras a 50 °C y 100 °C, **b)** almidón acetilado



Fuente: Guzmán, 2014

7.2.1 DETERMINACIÓN DE GRUPOS ACETILO ($\text{CH}_3\text{-C=O}$)

Se pesó aproximadamente 0.25 g de almidón acetilado (muestra seca) en un matraz Erlenmeyer de 25 mL. Se añadieron 12.5 mL de etanol al 75% y se colocaron en baño de agua a 50°C con agitación por 30 min. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se le adicionaron 10 mL de KOH 0.5 N y 3 gotas de fenoltaleína mientras se agitaba.

Figura 17: Determinación de grupos acetilo



Fuente: Guzmán, 2014

El matraz se tapó y se dejó en agitación por 72 h.

Figura 18. Agitación de las muestras de almidón modificado



Fuente: Guzmán, 2014

Después de este tiempo, la muestra saponificada se tituló con HCl 0.5N estandarizado, se dejó reposar por 2 h más y se tituló el álcali adicional que pudo haber lixiviado de la muestra.

Figura 19: Titulación de las muestras de almidón acetilado **a)** antes de titular **b)** después de titular con HCl 0.5 N



a)

b)

Fuente: Guzmán, 2014

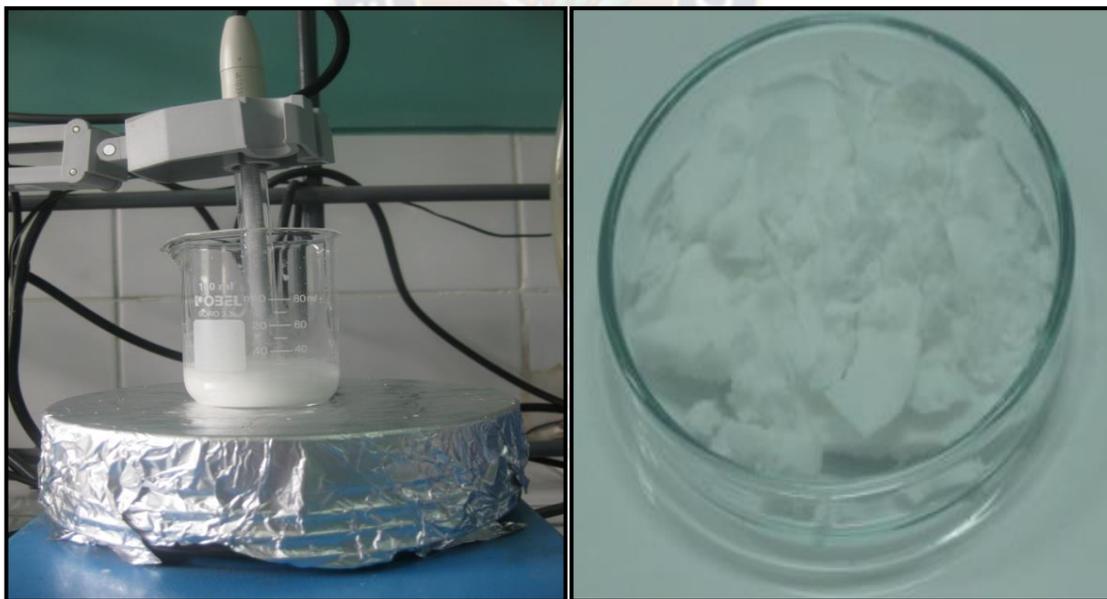
El mismo procedimiento se realizó en el almidón de papa sin modificar para utilizarlos como referencia.

7.3 OXIDACIÓN DEL ALMIDÓN DE PAPA (Método de Wang y Wang)

Se pesó aproximadamente 2.0 g de almidón en un vaso de precipitados y se adicionaron 10 ml de agua desionizada con agitación continua, manteniendo la temperatura de 35°C. Seguidamente se agregó una solución de hidróxido de sodio 2N para ajustar el p H a 9.5.

Después se adicionó 2 ml de hipoclorito de sodio conteniendo 2% de cloro activo, gota a gota durante 30 mín. y se dejó reaccionar 60 mín. y temperatura ambiente el primero y el segundo a 120 mín. a temperatura de 35 C. para posteriormente añadir NaOH 1 N hasta alcanzar nuevamente un p H de 9,5. A continuación se agregó H₂SO₄ 1N para ajustar el p H a 7 con el fin de neutralizar la muestra, ya que si permaneciera el p H alcalino se romperían los enlaces glucosídicos liberando glucosa. La mezcla obtenida se filtró en un embudo Buchner, lavando con agua destilada. La muestra fue secada en una mufla durante 24 horas a 40 °C y luego llevada a un desecador.

Figura 20: a) sistema de oxidación del almidón b) almidón tratado con Hipoclorito de sodio



a)

b)

Fuente: Guzmán, 2014

CAPÍTULO 8

8. RESULTADOS Y DISCUSIONES

8.1 RENDIMIENTO DE EXTRACCIÓN DEL ALMIDÓN

Tabla 1. Rendimiento de extracción de almidón

Nº	Cantidad de papa [g]	Solución de Na ₂ SO ₃ [L]	Almidón obtenido [g]	% De Almidón extraído
1	100.0209	1.000	26.8534	26.8478
2	100.0258	1.000	26.9150	26.9080
3	100.0235	1.000	26.4520	26.4458
Promedio ± DE				26.73±0.25

El rendimiento de extracción de almidón de papa fue de 26,73 g por cada 100 g de muestra con una desviación estándar de 0.25.

8.2 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN

Se determinó la composición química del almidón de papa sin modificar, realizando un análisis por triplicado para cada determinación.

8.2.1 % DE HUMEDAD

Tabla 2. En la mufla a 105°C

Nº	Muestra de Almidón [g]	% humedad
1	3.0020	38.0677
2	3.0090	39.8371
3	3.0300	40.1254
Promedio ± DE		39.34±1.11

Tabla 3. % de humedad determinada en el equipo Humectómetro

Nº	Muestra de Almidón [g]	% humedad
1	2.120	32.431
2	2.014	40.647
3	2.028	41.955
4	2.000	37.902
5	2.013	42.886
6	2.046	34.410
Promedio ± DE		38.37±4.23

Tabla 4. Muestra de almidón de papa, después del secado.

Nº	Muestra de Almidón [g]	% humedad
1	0.505 g	8.713
2	0.507g	8.679
3	0.504g	9.127
Promedio ± DE		8.84±0.25

8.2.2. % DE CENIZA

Tabla 5. Determinación del porcentaje de ceniza

Nº	Muestra de Almidón [g]	% Ceniza
1	3,0216	0,2250
2	3,0180	0,2187
3	3,0200	0,1689
Promedio ± DE		0,20±0,03

El porcentaje de ceniza del almidón de papa es de 0,20%. Este método analítico proporciona una estimación del material mineral presente en la muestra de almidón incluyendo metales, sales y trazas de elementos; se utiliza la pérdida gravimétrica por calentamiento.

El contenido de cenizas provee una estimación de la calidad del almidón: altos niveles de cenizas indican contaminación de la muestra. En general, el contenido de cenizas en el almidón no debe exceder de 0,12 por ciento.

8.2.3 % DE NITRÓGENO

Tabla 6. Determinación del porcentaje de nitrógeno y proteína

Nº	Muestra de Almidón [g]	Vol. De HCl gastado [ml]	Vol. HCl - Blanco	% De Nitrógeno
	Blanco	1,6		
1	0,1504	1,9	0,3	0,0318
2	0,1506	2,0	0,4	0,0424
3	0,1506	2,0	0,4	0,0424
	0,1505	2,0	0,4	0,0424
Promedio ± DE				0,04±5,30x10⁻³

Valores altos en el contenido de nitrógeno total, indican un proceso de extracción de almidón no eficiente y puede afectar en la funcionalidad del producto final. El contenido de nitrógeno total en el almidón no debe exceder de 0,064 por ciento.

Como se observa en la tabla el porcentaje de nitrógeno en el almidón de papa es 0.04% menor a 0.064%, que indica la extracción de almidón de papa fue eficiente.

8.2.4 % DE ACIDEZ

Tabla 7. Determinación del porcentaje de acidez

Nº	Muestra de Almidón [g]	Vol. De NaOH gastado [ml]	% de Acidez
1	2,0005	0,6	0.1452
2	2,0002	0,5	0,1210
3	2,0005	0,6	0.1452
Promedio ± DE			0,14±0,01

El valor del pH en un almidón nativo debe estar entre 6,0-6,5. La acidez titulable debe estar entre $2,2 \times 10^{-3}$ y 5×10^{-3} meq de ácido láctico/g de almidón.

El pH de almidón de papa medido fue de 6,36, la acidez $1,4 \times 10^{-3}$ meq de ácido láctico/g de almidón.

8.2.5 % DE CONTENIDO DE LÍPIDOS

Tabla 8. Determinación del porcentaje de lípidos

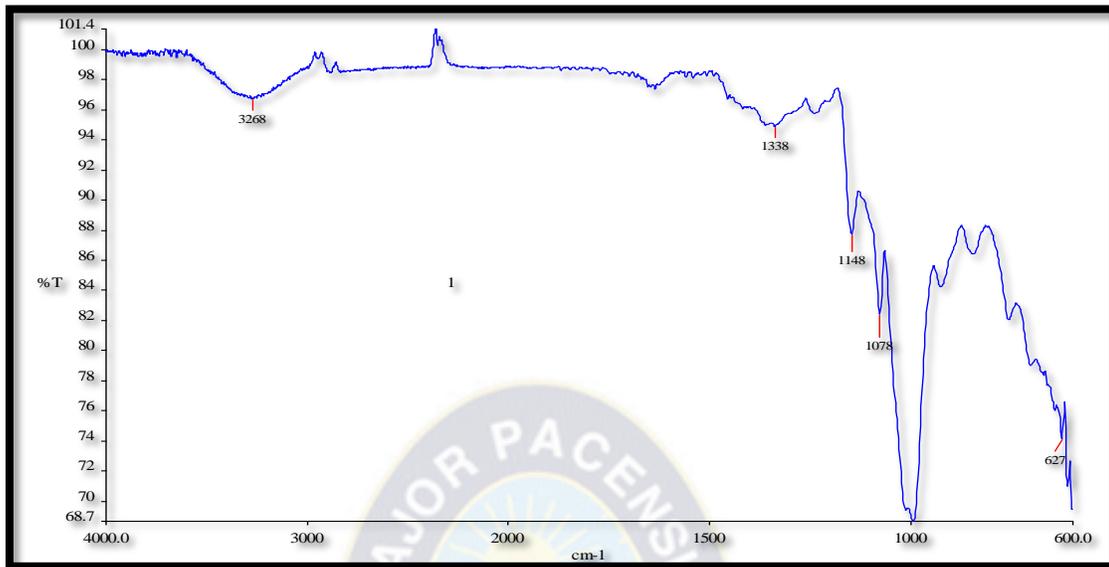
Nº	Muestra de Almidón [g]	% de contenido de Lípidos
1	35,0105	0,0280
2	35,0034	0.0157
3	35,0033	0.0132
Promedio \pm DE		0.02\pm0.01

8.3 ESPECTROSCOPIA FT-IR DEL ALMIDÓN DE PAPA (*Solanum tuberosum*)

En la (Figura 21) se muestra el espectro infrarrojo de las transformadas de Fourier del almidón de papa en el intervalo de número de onda de $4.000-600 \text{ cm}^{-1}$. Para la muestra de almidón de papa sin modificar, se observó una banda amplia de $3.733-3.000 \text{ cm}^{-1}$, en donde el máximo de absorción se encontró a 3.237 cm^{-1} , lo cual se atribuyó a los esfuerzos de tensión vibracionales asociados con los enlaces libres, inter- e intramoleculares de los grupos hidroxilos del almidón. (Ma X, Yu J, 2004)

Las bandas de absorción a $2.923, 1.411, 1.350 \text{ cm}^{-1}$, se debieron a vibraciones de tensión entre C-H y flexión de metileno, respectivamente. La banda a 1.635 cm^{-1} se debió a una vibración de flexión de H-O-H del H_2O , lo cual indicó que el polímero es higroscópico (Zhang J, Wang Q, Wang A, 2007). Las bandas pequeñas de los tres picos a $1.145, 1.071$ y 1.000 cm^{-1} , fueron características de los polisacáridos y se atribuyeron a las deformaciones de tensión de los enlaces C-O-C de los anillos glucosídicos.

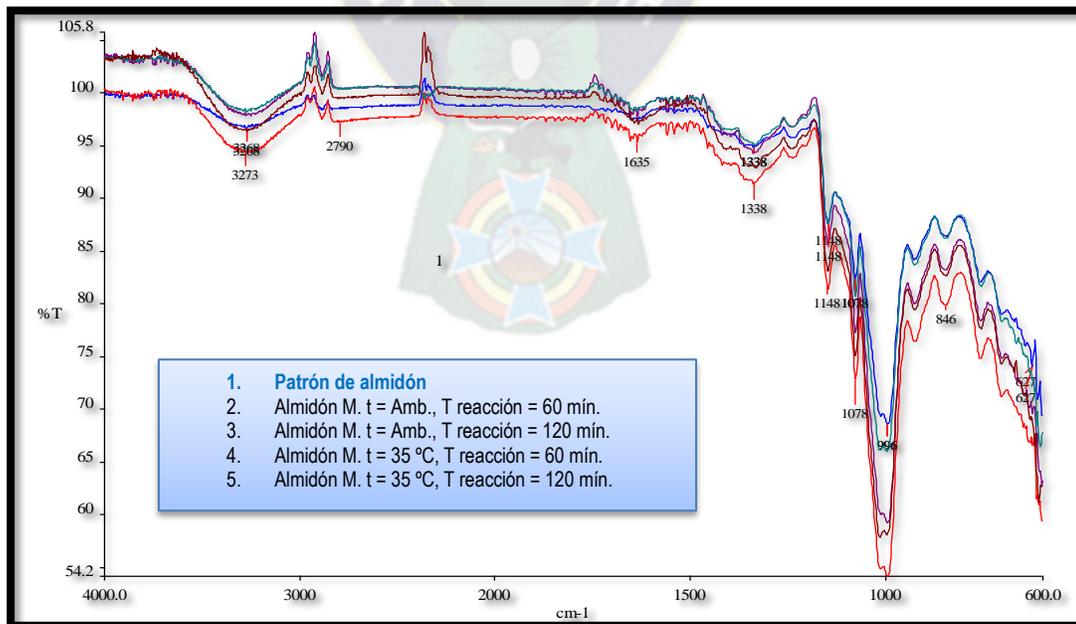
Figura 21. Espectro del almidón de papa (*Solanum tuberosum*) sin modificar.



Fuente: Guzmán, 2014

8.3.1 ESPECTRO FT – IR DEL ALMIDON TRATADO CON HIPOCLORITO DE SODIO

Figura 22. Espectro de Almidón de papa tratado con hipoclorito de sodio.



Fuente. Guzmán, 2014

En la (Figura 22) se muestra el espectro infrarrojo de las transformadas de Fourier del almidón de papa y el almidón oxidado al 2 % de cloro activo, en el intervalo de número de onda de 4.000-600 cm^{-1} .

Como se puede observar el espectro del almidón tratado con hipoclorito de sodio fue similar al espectro del almidón de papa sin modificar ya que no se observaron cambios visibles en 3.377 cm^{-1} ni tampoco en la banda de absorción a 1.720 cm^{-1} (característica de grupos C=O) y no se observó la formación de grupos COO- (carboxilo) 1.600 y 1.400 cm^{-1} . Estos resultados demuestran que solamente se logró un blanqueamiento del almidón de papa tratadas a temperatura ambiente y a temperatura de 35 °C. y tiempos de reacción de 60 y 120 mín. y no se llevó a cabo una completa oxidación con el hipoclorito.

8.4 ACETILACIÓN DEL ALMIDÓN

El almidón de papa (*Solanum tuberosum*) fue modificado por acetilación, se llevó a cabo por el método propuesto por (Mark y Mehlretter, 1972) con algunas modificaciones, variando la temperatura y tiempos de reacción. Esto con la finalidad de determinar los grados de sustitución.

Por la introducción de los grupos acetilos, este tipo de modificación química mejora sus propiedades funcionales, por lo que se provoca la disminución en la temperatura de gelatinización, disminución en el porcentaje de humedad, además se incrementa la solubilidad.

Tabla 9. Temperatura de gelatinización

TEMPERATURA DE GELATINIZACIÓN		
Nº	ALMIDON DE PAPA	ALMIDON DE PAPA ACETILADO
1	55 – 70 °C	46 – 66°C

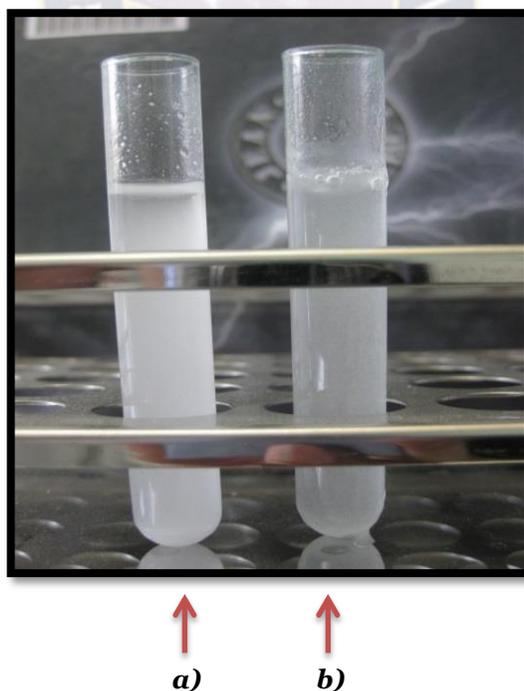
La siguiente tabla muestra la disminución del porcentaje de humedad debido a que el almidón al encontrarse sustituido es más hidrofóbico.

Tabla 10. % de humedad

% DE HUMEDAD		
1	ALMIDON DE PAPA	ALMIDON DE PAPA ACETILADO
2	8.84 ± 0.25	5.54 ± 0.14

Por la introducción de grupos acetilo se observa en la (figura 23) el incremento de la solubilidad del almidón.

Figura 23. *a)* Solubilidad del almidón de papa, *b)* solubilidad del almidón modificado



Fuente: Guzmán, 2014

8.4.1 PORCENTAJE DE ACETILACIÓN Y GRADO DE SUSTITUCIÓN.

Tabla 11. Determinación del porcentaje de acetilación y grado de sustitución del almidón de papa a $T = 45 - 50^{\circ}\text{C}$.

Tiempo (horas)	% de acetilación	Grado de sustitución (GS)
5	4,64	$4,06 \times 10^{-2}$
6	4,74	$4,06 \times 10^{-2}$
7	4,84	$4,07 \times 10^{-2}$
8	5,14	$4,09 \times 10^{-2}$

El porcentaje de acetilación mayor fue de 5,14% en un tiempo de reacción de 8 horas con un grado de sustitución de $4,09 \times 10^{-2}$. Se puede observar cómo se alcanza entre 4 y 5 % de acetilación, con el uso de anhídrido acético que nos indica la incorporación de grupos acetilos. Estos resultados guardan relación directa con el grado de sustitución (GS) que equivale al número promedio de grupos $-\text{OH}$ que se reemplazaron por grupos $\text{CH}_3-\text{CO}=\text{O}$ en la molécula de almidón de papa en este caso.

El nivel de sustitución de los grupos hidroxilos a lo largo de la cadena de almidón, a menudo es expresado como GS. La sustitución llevada a cabo en los carbonos 2,3 y 6 debido a que son los menos impedidos estéricamente a lo largo de la amilosa, por lo que al ser una molécula lineal sus grupos $-\text{OH}$ pueden ser sustituidos más fácilmente.

Gráfico 1. Porcentaje de Acetilación del almidón de papa (*Solanum tuberosum*) a diferentes tiempos de reacción.

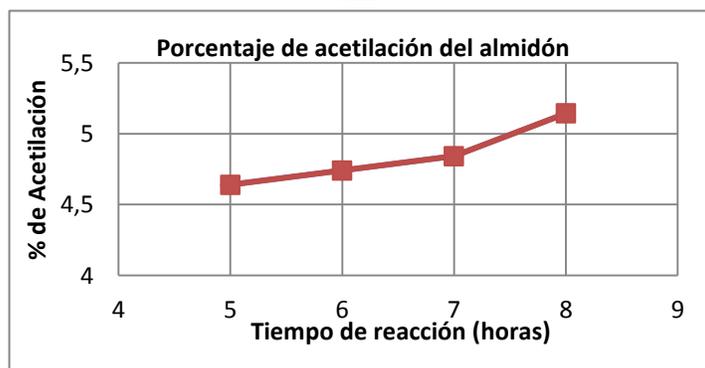
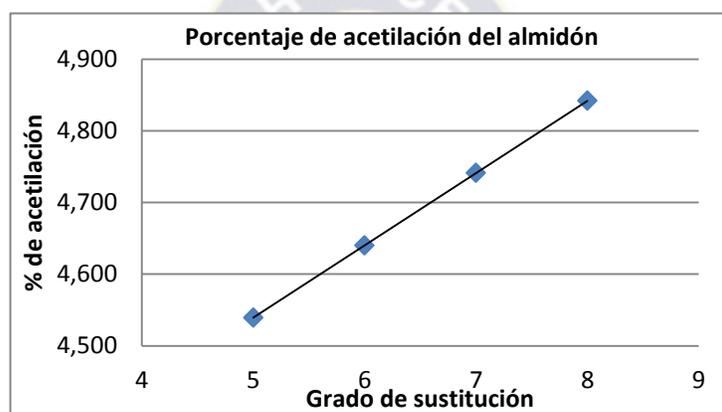


Tabla 12. Determinación del porcentaje de acetilación y grado de sustitución del almidón de papa a $T = 95 - 100^{\circ}\text{C}$.

Tiempo (horas)	% de Acetilación	Grado de sustitución (GS)
5	4,55	0,04
6	4,64	0,04
7	4,74	0,04
8	4,84	0,04

Gráfico 2. Porcentaje de acetilación del almidón de papa (*Solanum tuberosum*) a diferentes tiempos de reacción.



Como se observa en (la gráfico 2) el grado de sustitución es aproximadamente constante en el rango de esta temperatura.

El GS se ve limitado por la disponibilidad de los grupos $-\text{OH}$ dentro de la cadena de almidón, dado que la reacción siempre va a comenzar por el carbono que se encuentre más libre para reaccionar.

En el almidón de maíz tratado con 10 g de anhídrido acético se obtuvo un grado de sustitución de 0.03 y con 15 g se obtuvo 0.04. Lawal (2004).

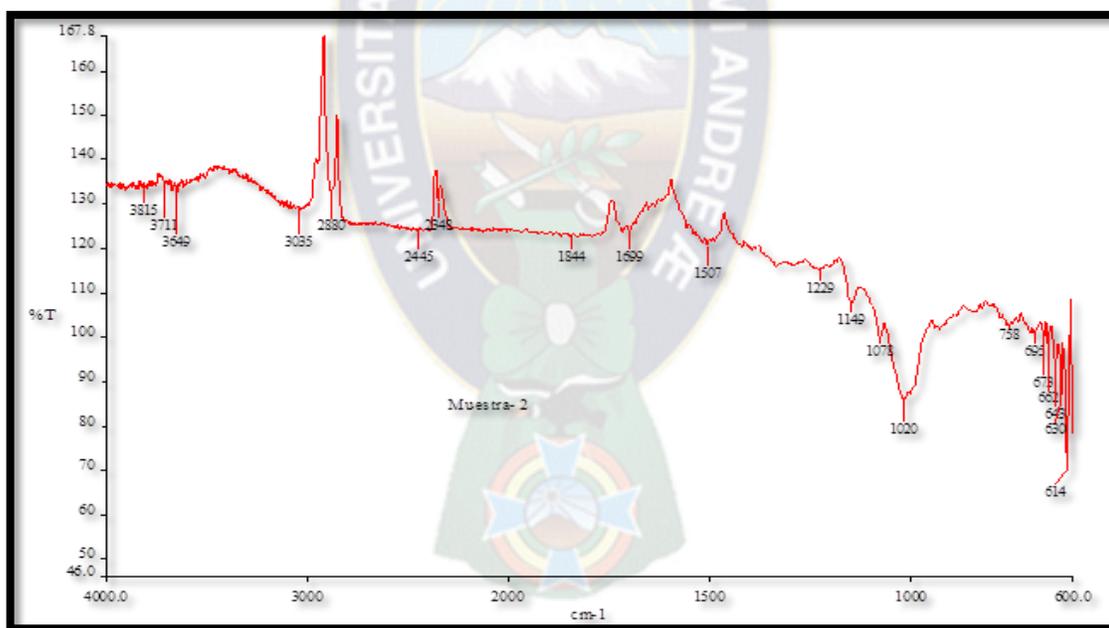
Las variaciones en el GS pueden deberse a la utilización de diferentes fuentes de almidón, contenidos diferentes de amilosa y amilopectina, tamaño y morfología de gránulo y a las condiciones en las que se lleven a cabo a la reacción de acetilación, así

como en la variación de diferentes parámetros como son el tiempo de reacción y temperatura.

8.4.2 ESPECTROSCOPIA FT-IR DEL ALMIDÓN DE PAPA TRATADO CON ANHIDRIDO ACETICO A DIFERENTES TEMPERATURAS Y TIEMPOS DE REACCIÓN

La introducción de un grupo éster en el polisacárido constituye un desarrollo importante debido a que permite modificar la naturaleza hidrofílica y obtener cambios significativos en las propiedades mecánicas y térmicas.

Figura 24. Espectro del almidón de papa tratado con anhídrido acético a temperatura ambiente 19 °C y tiempo de reacción 1 hora.

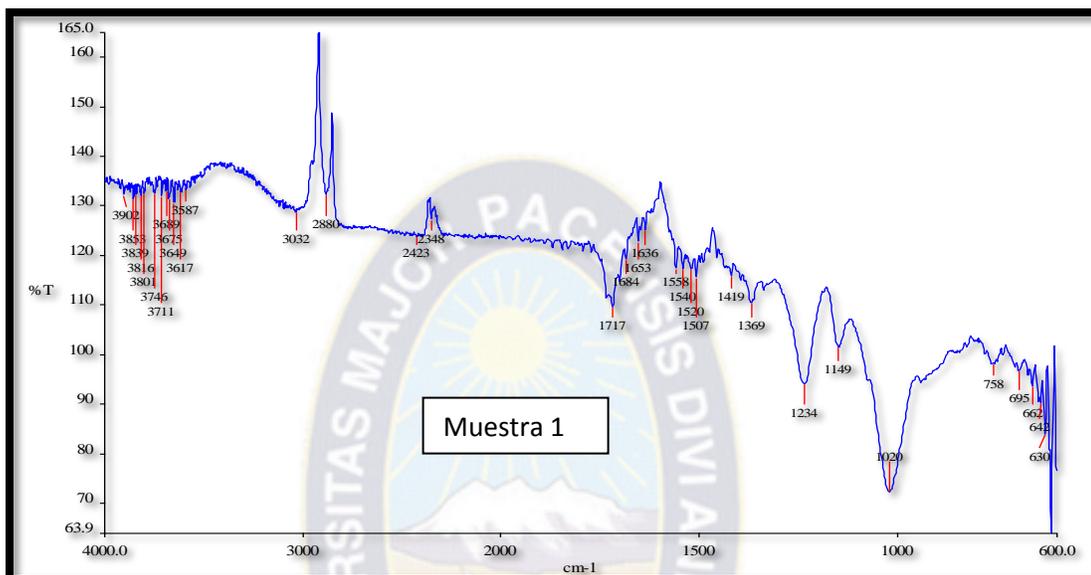


Fuente: Guzmán, 2014

El espectro muestra que a este tiempo de reacción y temperatura ambiente no se observa una modificación del almidón ya que no se observa bandas características de los esteres a 1780 – 1640 cm⁻¹.

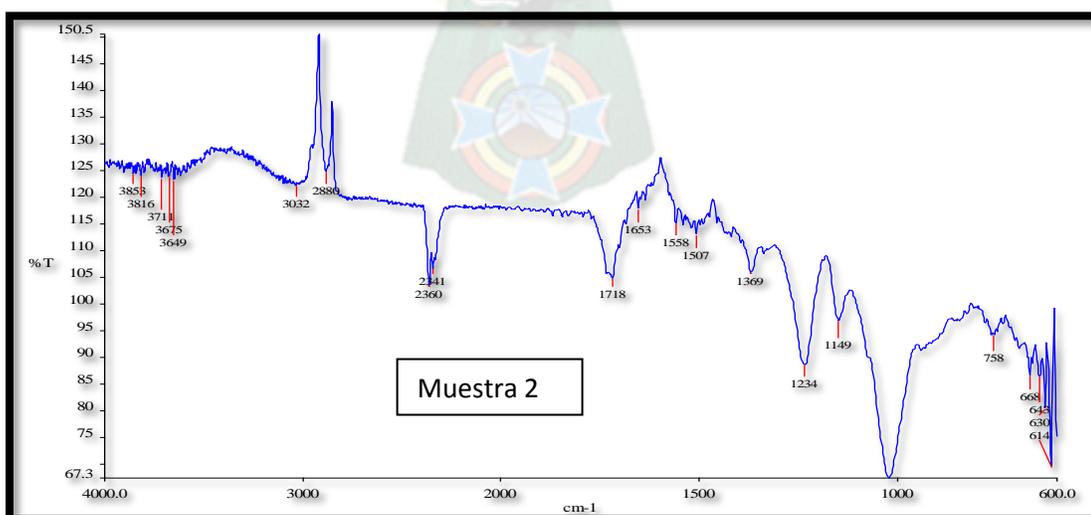
8.4.2.1 ESPECTROS DEL ALMIDÓN DE PAPA TRATADO CON ANHÍDRIDO ACÉTICO A $T = 45 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 25. Espectro del almidón tratado con anhídrido acético a temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y tiempo de reacción 5 horas.



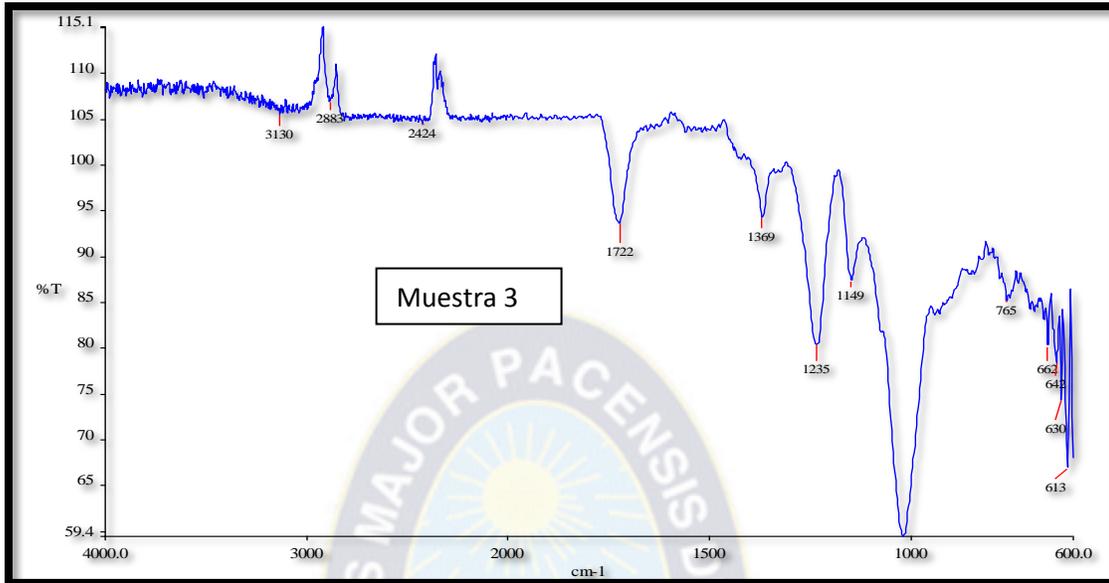
Fuente: Guzmán, 2014

Figura 26. Espectro del almidón tratado con anhídrido acético a temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y tiempo de reacción 6 horas.



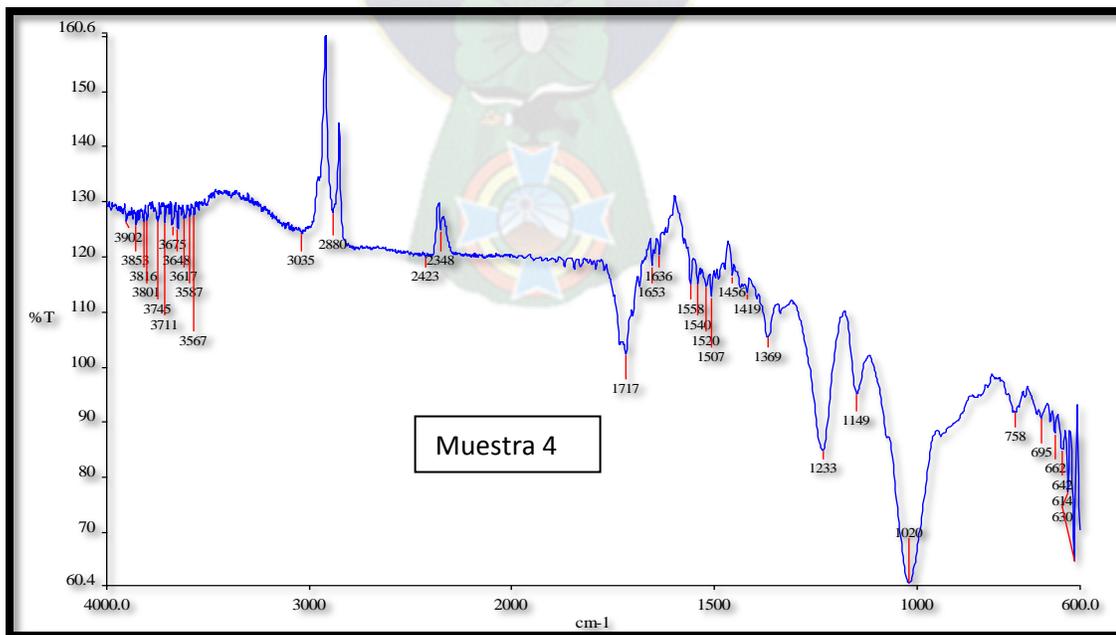
Fuente: Guzmán, 2014

Figura 27. Espectro del almidón tratado con anhídrido acético a temperatura de 50 °C y tiempo de reacción 7 horas.



Fuente: Guzmán, 2014

Figura 28. Espectro del almidón tratado con anhídrido acético a temperatura de 50 °C y tiempo de reacción 8 horas.



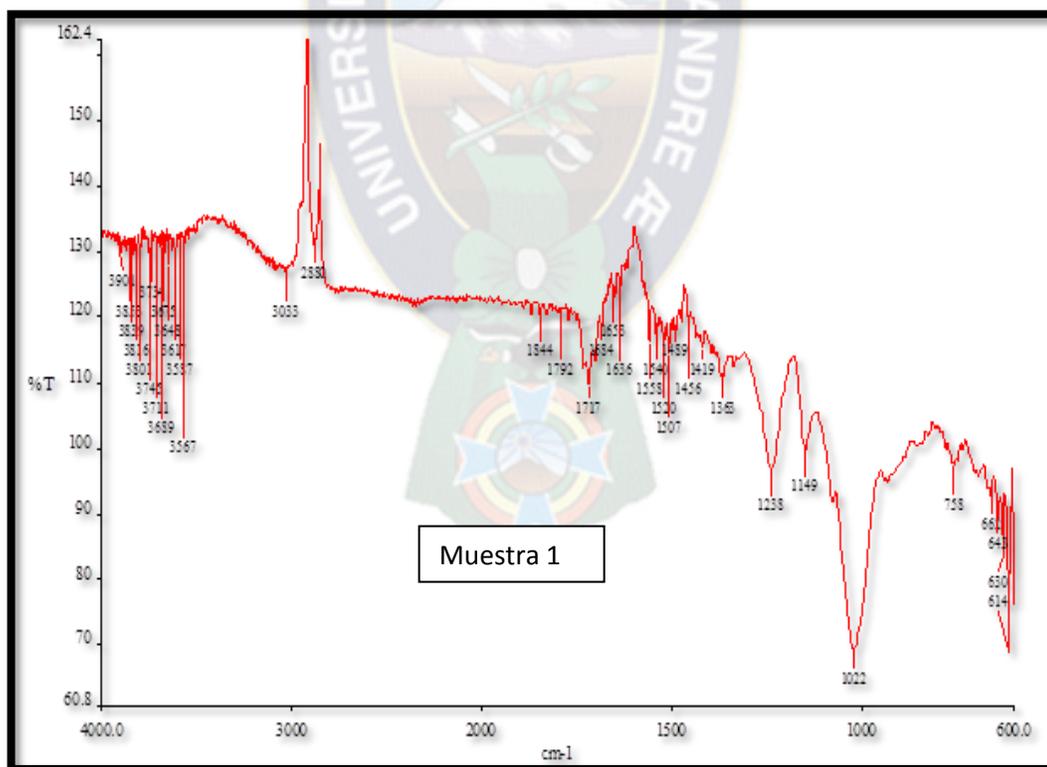
Fuente: Guzmán, 2014

A tiempos de reacción 5, 6, 7 y 8 horas se puede apreciar en los espectros FT-IR las banda característica de los grupos carbonilo que dan lugar a absorciones intensas en la región situada entre 1780 – y 1640 cm^{-1} y la disminución de la banda características de los grupos OH entre 3.733-3.000 cm^{-1} y a las vibraciones por doblamiento 1650 cm^{-1} del grupo OH debido a la introducción de grupos acetilo en el almidón.

La señal a 2950 cm^{-1} corresponde a los estiramientos C-H de la unidad de anhidroglucosa de la molécula de almidón.

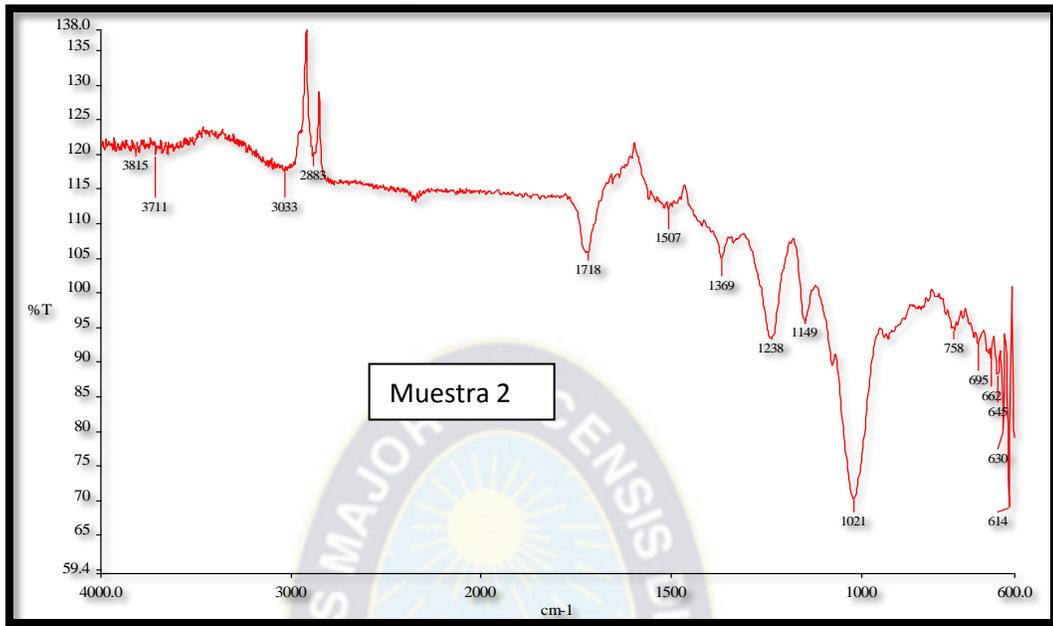
8.4.2.2 ESPECTROS DEL ALMIDÓN DE PAPA TRATADO CON ANHÍDRIDO ACÉTICO A T = 95 – 100 °C.

Figura 29. Espectro del almidón tratado con anhídrido acético a temperatura de 100 °C y tiempo de reacción 5 horas.



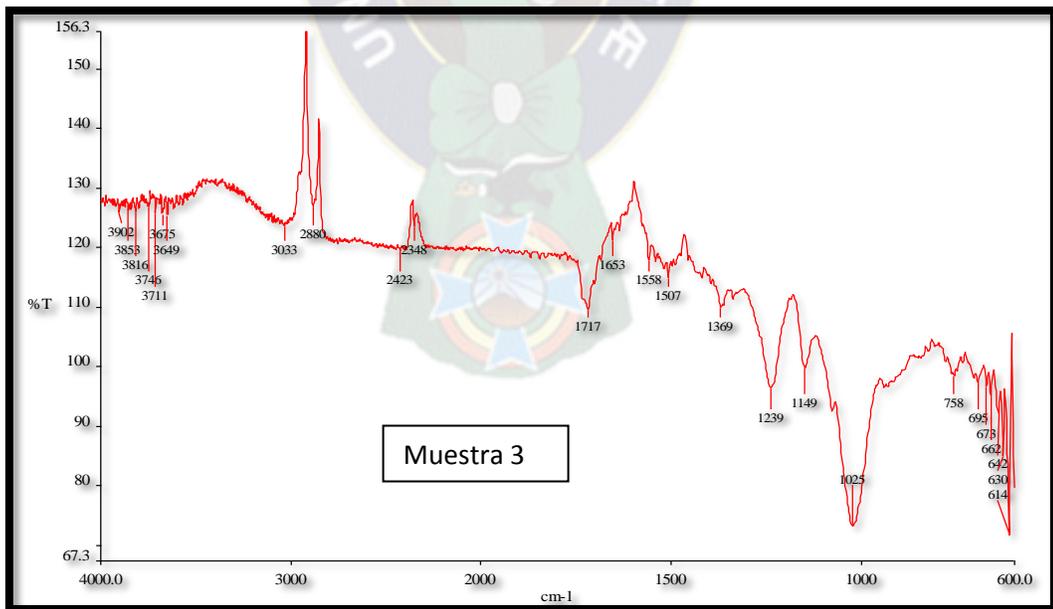
Fuente: Guzmán, 2014

Figura 30. Espectro del almidón tratado con anhídrido acético a temperatura de 100 °C y tiempo de reacción 6 horas.



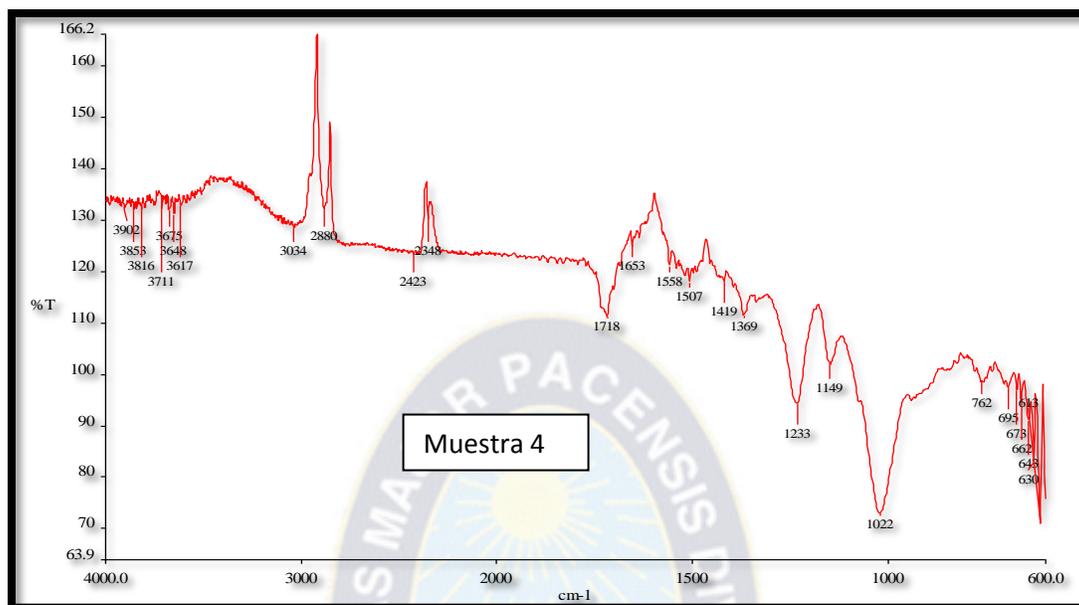
Fuente: Guzmán, 2014

Figura 31. Espectro del almidón tratado con anhídrido acético a temperatura de 100 °C y tiempo de reacción 7 horas



Fuente: Guzmán, 2014

Figura 32. Espectro del almidón tratado con anhídrido acético a temperatura de 100 °C y tiempo de reacción 8 horas



Fuente: Guzmán, 2014

En los espectros de las muestras de almidón tratadas a diferentes tiempos de reacción y temperatura de 95 a 100°C. Se verifica la acetilación del almidón debido a las bandas de los grupos funcionales que se presentan, característico de los grupos (C=O) entre 1780 – 1640 cm^{-1} , también se puede apreciar la disminución de la banda características de los grupos OH entre 3.733-3.000 cm^{-1} . Las bandas pequeñas de los tres picos a 1.235, 1.049 y 1.022 cm^{-1} , fueron características de los polisacáridos y se atribuyeron a las deformaciones de tensión de los enlaces C-O-C de los anillos glucosídicos.

Como se puede apreciar en los espectros IR-FT, el tiempo y la temperatura de reacción son factores importantes que se deben tomar en cuenta para la reacción de acetilación del almidón.

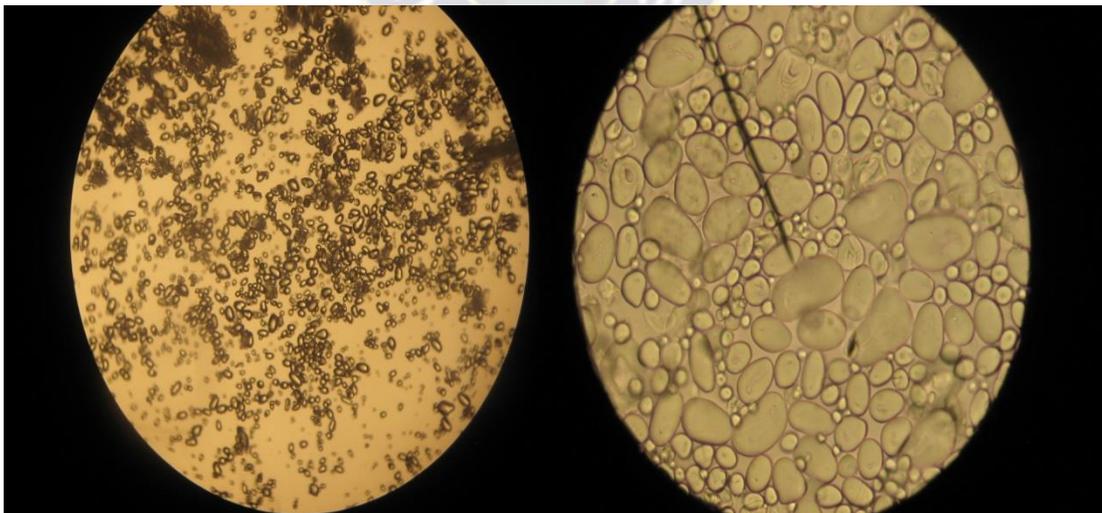
8.5 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

Las características morfológicas del almidón de papa y almidón modificado fueron analizadas mediante microscopia óptica. Adicionalmente, se llevó a cabo la determinación de la distribución del tamaño de partícula por conteo realizada en tres zonas.

8.5.1 MICROGRAFÍAS DEL ALMIDÓN DE PAPA (*Solanum Tuberosum*)

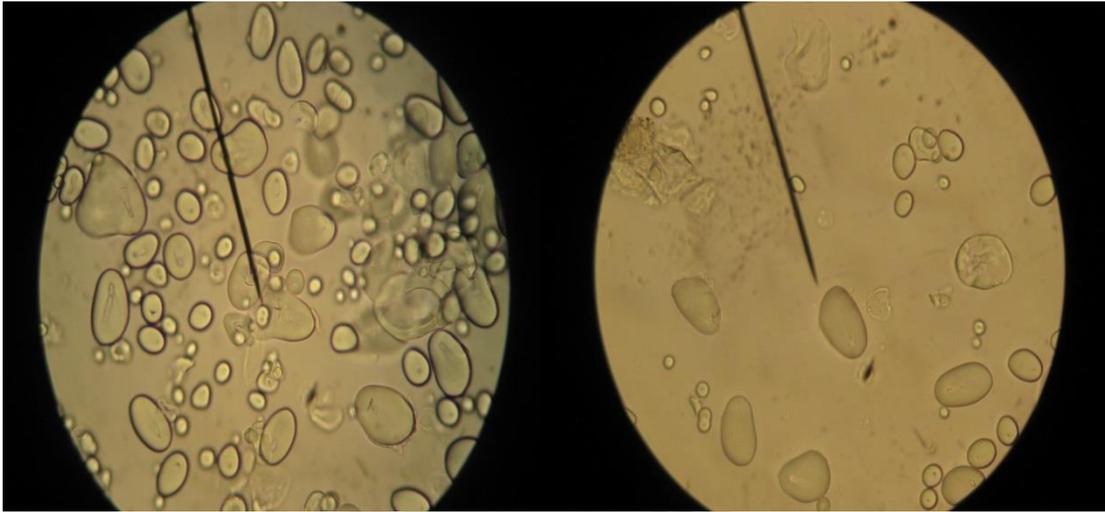
En la figura 33 se muestran las micrografías de los gránulos del almidón de papa sin modificar observados a 40x, 100x y 400x., la dispersión del almidón de papa presento gránulos de tamaños variados y diversas formas que van desde gránulos ovalados y elipsoidales, formas características para el almidón de papa, hasta algunos con formas alargadas, todos ellos con superficies lisas. En micrografías observadas a 400x se observa con mejor detalle la morfología de los gránulos de almidón. Los diversos tamaños y formas ovaladas, elipsoidales, alargadas con superficies lisas.

Figura 33. Micrografía óptica del almidón de papa (*Solanum Tuberosum*) a 40x y 100x



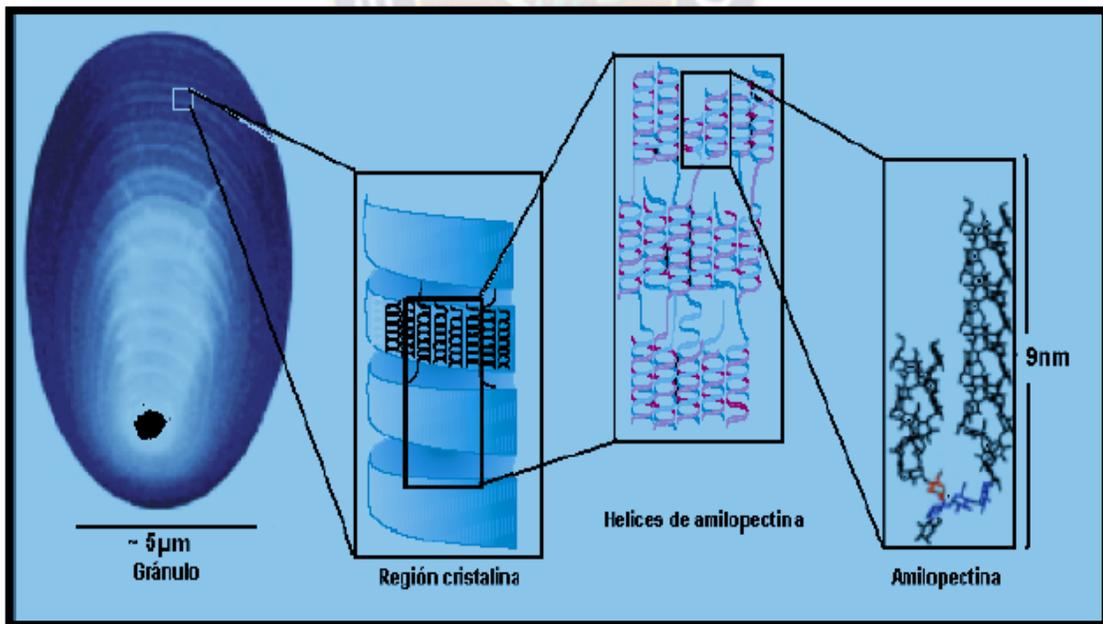
Fuente: Guzmán, 2014

Figura 34. Micrografía óptica del almidón de papa (*Solanum Tuberosum*) a 100x y 400x



Fuente: Guzmán, 2014

Figura 35. Organización estructural del granulo de almidón



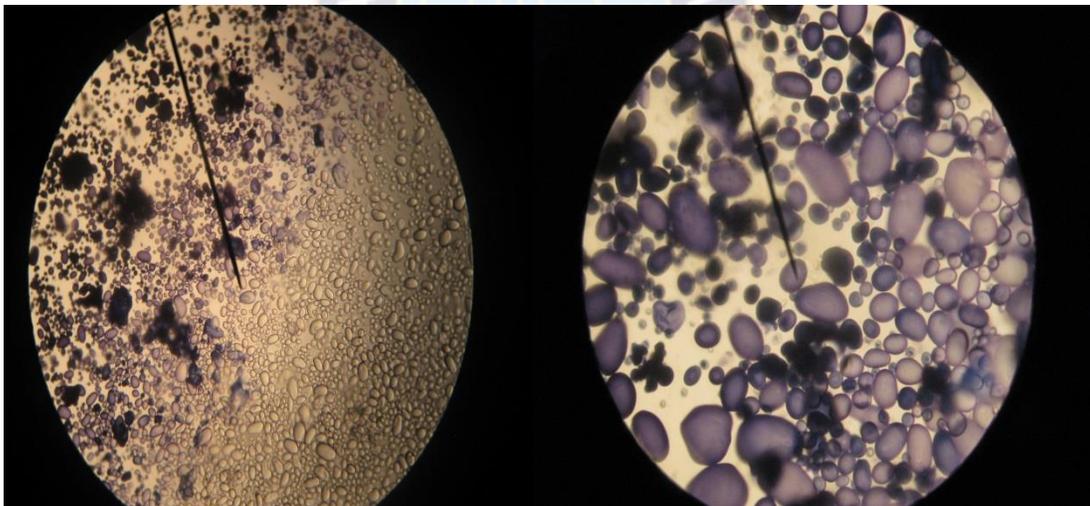
Fuente: Blennow et al., 2002.

8.5.1.1 PRUEBA DE LUGOL DEL ALMIDÓN DE PAPA

También se realizó la prueba de Lugol para observar el complejo amilosa-iodo en las micrografías ópticas. Como se puede observar los gránulos de almidón de papa adquieren un color azul intenso característica del complejo.

Esta reacción es el resultado de la formación de cadenas de poliyoduro a partir de la reacción del almidón con el yodo. La amilosa, el componente del almidón de cadena lineal, forma hélices donde se juntan las moléculas de yodo, formando un color azul oscuro a negro.

Figura 36. Prueba de Lugol con el almidón de papa (*Solanum Tuberosum*). Visto desde un microscopio óptico a 40x y 100x



Fuente: Guzmán, 2014

8.5.1.2 TAMAÑO DE GRANOS DEL ALMIDÓN DE PAPA (*Solanum tuberosum*)

Se clasificaron en 4 tipos: Grandes, medianos, pequeños y muy pequeños. Para el conteo se dividieron en 3 zonas.

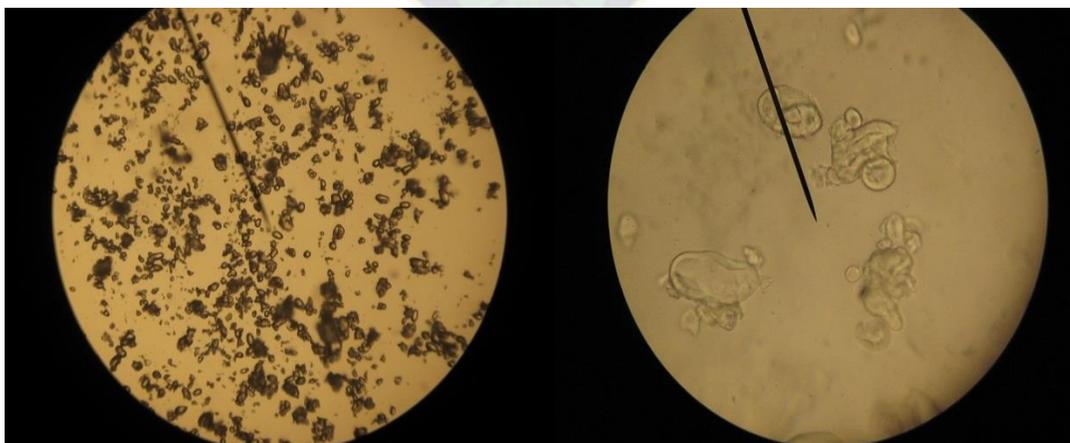
Tabla 13. Tamaño de grano del almidón de papa sin modificar

ALMIDÓN DE PAPA SIN MODIFICAR					
Zona	Grande	Mediano	Pequeño	Muy pequeño	TOTAL
1	29	55	81	101	266
2	45	56	104	60	265
3	39	79	145	85	348
$\bar{x} \pm DE$	37,67±8,08	63,33±13,58	110,00±32,42	82,00±20,66	293,00±47,63

8.5.2 MICROGRAFÍAS DEL ALMIDÓN DE PAPA ACETILADO

En la (figura 37) se muestran las micrografías de los gránulos del almidón de papa modificado observados a 40x, 100x y 400x. Como se puede observar en la figura 36, la morfología de los gránulos del almidón de papa acetilados son diferentes al no modificado, debido a que se presenta gránulos destruidos o parcialmente dañados. De forma individual se presenta la micrografía de un gránulo donde se puede apreciar en su superficie surcos o grietas provocadas por el efecto de la modificación química al cual fueron sometidas y al efecto del reactivo en la estructura de la amilopectina ya que pierden su estructura cristalina llegando a ser amorfas.

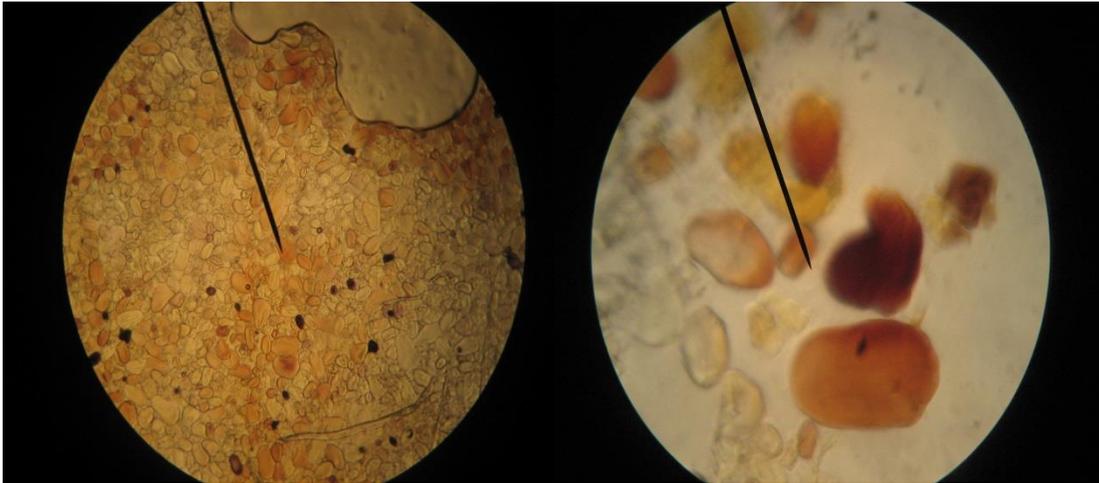
Figura 37. Micrografía óptica del almidón de papa (*Solanum Tuberosum*) modificado a 40x y 400x



Fuente: Guzmán, 2014

8.5.2.1 PRUEBA DE LUGOL DEL ALMIDÓN ACETILADO

Figura 38. Micrografía óptica del almidón de papa (*Solanum Tuberosum*) modificado a 40x y 400x con el reactivo Lugol.



Fuente: Guzmán, 2014

Para el almidón de papa modificado se realizó la prueba de Lugol. Como se puede apreciar en la figura 38 la prueba fue negativa, ya que no se observó la coloración azul intenso, debido a que no se formó el complejo amilosa-iodo.

La amilopectina, el componente del almidón de cadena ramificada, forma hélices mucho más cortas, y las moléculas de yodo son incapaces de juntarse, por tal razón se observa un color entre naranja y amarillo.

CAPÍTULO 9

9. CONCLUSIONES.

La extracción de almidón de papa (*Solanum Tuberosum*) se realizó con un rendimiento de 26.73 g de almidón por 100 g de muestra, obteniéndose un total de almidón de 1500 g.

Con el análisis de espectroscopia de infrarrojo con transformada de *Fourier* se observó que no se presentó una modificación en la estructura del almidón el hipoclorito de sodio tratado a temperatura ambiente , 35 °C y tiempos de reacción de 60 y 120 minutos, pero si se observó que el hipoclorito de sodio es un excelente recurso para eliminar las impurezas y para obtener un almidón blanqueado que puede ser utilizado en las diferentes industrias para la elaboración de materiales plásticos de empaque biodegradables ya que tiene la ventaja de formar geles blancos brillantes .

Se logró la modificación del almidón de papa tratado a 50 y 100° C, excepto a temperatura ambiente. Sin embargo se observó que el tiempo y la temperatura de reacción son factores importantes para que se produzca la acetilación.

Por la introducción de los grupos acetilos, este tipo de modificación química mejoró sus propiedades funcionales, por lo que se provoca la disminución en la temperatura de gelatinización, disminución en el porcentaje de humedad, además se incrementa la solubilidad.

Como se mostró en el análisis de porcentaje de acetilación, grado de sustitución, infrarrojo y morfológico se comprobó la modificación del almidón de papa, introduciendo grupos funcionales y observando también el cambio que se produce en la forma del gránulo de almidón debido al tratamiento al que es sometido.

Los estudios de modificación química del almidón se han ido incrementando y están dirigidos a la búsqueda de nuevos productos aplicables en cada uno de los sectores de

la industria química, debido a su propiedad biodegradable así como a la diversidad de propiedades que se pueden presentar según su modificación.

El producto obtenido está listo para ser probado a nivel piloto en la industria boliviana.



CAPITULO 10

10. REFERENCIAS

- ❖ Aguilar, C., 2007. “ Optimización del proceso de modificación del almidón de maíz” Tesis., Universidad Autónoma del estado de Hidalgo.
- ❖ Anabel, V., 2010. “Almidón retrogradado en el tratamiento dietoterápico de la Diabetes Mellitus tipo 2”
- ❖ Ayala A., Montes M. 2004. Almidones aniónicos y catiónicos. Tesis (procesamiento de cereales y oleaginosas). México Universidad Autónoma de Tamaulipas.
- ❖ Buléon, A., Colonna, P., Planchot, and S. Ball. 1998. Starch granules: structure and biosynthesis. Mini review. *Int. J. Biol. Macromol.* 23:85-112
- ❖ Gonzales-Soto, R. E., Mora-Escobedo, R., Hernández-Sánchez, H., Sánchez-Rivera, M. and Bello-Pérez, L. A. 2007. The influence of time and storage temperature on resistant starch formation from autoclaved debranched banana starch. *Food Research International.* 40: 304 – 310.
- ❖ Hoover, R. and Ratnayake, W. 2002. Starch characteristics of black bean, chick pea, lentil, navy bean and pinto bean cultivars grown in Canada.
- ❖ Jaroenko W. 1986. Acetylated starch and Miscellaneous organic esters. CRC Press Inc. Boca Raton Fl. pp 55-77
- ❖ Lisinska, N. W. y Leszczynki, W. 1989. *Potato Science and Technology.* Universities Press. Belfast, Northern Ireland. 391p.
- ❖ Magali, L., Silene, B. S. S., y Marney, P. C. (2003). New starches for the food industry: *Curcuma longa* and *Curcuma zedoaria*. *Carbohydrate Polymers*, 54, 385–388.
- ❖ Ma X, Yu J “The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch”, *Carbohydr. Polym.*, 57, 197 (2004)
- ❖ Miguel, G., Medina, D., Ramirez, L., 2005. “Comparación del almidón de maíz con el almidón modificado cuando es oxidado por permanganato de potasio y dicromato de potasio”. Tesis. Universidad de el Salvador.
- ❖ Neimo, L. 1999. *Papermaking Chemistry.* Tappi Press. Finland

- ❖ Prieto, J., 2010 “Acetilación y caracterización del almidón de cebada”. Centro de Investigaciones Químicas. México
- ❖ Rivas, M., 2012. “Almidón acetilado de plátano: caracterización fisicoquímica y molecular”. Tesis. Universidad Autónoma de Querétaro. México
- ❖ Rivas, M., 2006. “Caracterización fisicoquímica y molecular del almidón de plátano (*Musa Paradisiaca* L. var. Macho) modificado por métodos químicos”. Tesis. Instituto Politécnico Nacional., Centro de Desarrollo de Productos Bióticos., Yauatepec , Morelos.
- ❖ Rutenberg , M. W. and Solarek, D. 1984. “Starch derivatives: Production an uses. In: Starch Chemistry and Technology. 2 nd ed. Whistler R. L. , BeMiller J. N., and Paschall E. F. (Eds.). Academic Press, New York p. 311-366”.
- ❖ Vásquez, M., 2009. “Obtención y caracterización de un material polimérico a partir de la mezcla de polietileno de baja densidad (PEBD) y almidón de maíz modificado”. Tesis., Universidad Veracruzana., México.
- ❖ Wang, Y. J and Wang, L. 2002. Characterization of acetylated waxy maize starches prepared under catalysis by different alkali and alkaline-earth hydroxides. *Starch* 25-30.
- ❖ Zhang J, Wang Q, Wang A “Synthesis and characterization of chitosan-*g*-poly (acrylic acid)/attapulgate superabsorbent composites”, *Carbohydr. Polym.*, **68**, 367 (2007)
- ❖ [www.fao.org/docrep/ field/003/AB489S/AB489So3.htm](http://www.fao.org/docrep/field/003/AB489S/AB489So3.htm)
- ❖ www.biociencias.com/revista/1/j.html
- ❖ www.solveresearch.com