



**EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN EN LA ACETILACIÓN DE ALMIDÓN DE PLÁTANO**

**EFFECT OF REACTION TIME ON THE ACETYLATION OF PLANTAIN STARCH**

D. Guerra-DellaValle<sup>1</sup>, L. A. Bello-Pérez<sup>1\*</sup>, R. A. González-Soto<sup>1</sup>,  
J. Solorza-Feria<sup>1</sup> y G. Arámbula-Villa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del IPN,  
Apartado postal 24. C.P. 62731, Yautepec, Morelos, México.

<sup>2</sup> Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro.  
Libramiento Norponiente No. 2000. Fracc. Real de Juriquilla. Querétaro C. P. 76230, México.

Recibido 18 de Septiembre 2008; Aceptado 21 de Noviembre 2008

**Resumen**

El almidón de plátano fue acetilado a diferentes tiempos de reacción, se evaluaron el grado de sustitución, la velocidad de reacción, así como el patrón de difracción de rayos-X y las características morfológicas y térmicas. El grado de sustitución (GS) aumentó con el tiempo de reacción y consecuentemente también aumentó la eficiencia de la reacción. La constante de la velocidad de reacción fue mayor en el almidón de plátano ( $0.67 \text{ h}^{-1}$ ) que en el de maíz ( $0.23 \text{ h}^{-1}$ ). La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier confirmó la introducción de grupos acetilo en la molécula de almidón y la señal característica de este grupo ( $1226 \text{ cm}^{-1}$ ) fue mayor a tiempos largos de reacción. La superficie del gránulo de almidón, observada por microscopía electrónica de barrido, mostró mayores cambios cuando el tiempo de reacción incrementó y fueron mínimos en el almidón de plátano. Este comportamiento coincide con los mayores picos de cristalinidad medidos por difracción de rayos X en el almidón de plátano y el patrón amorfo encontrado en el almidón de maíz acetilado. La temperatura ( $74.8 \text{ }^\circ\text{C}$  para el almidón nativo de plátano y  $71 \text{ }^\circ\text{C}$  para su contraparte acetilada) y entalpía de gelatinización ( $12.89 \text{ J/g}$  para el almidón nativo de plátano y  $7.44 \text{ J/g}$  para su contraparte acetilada) disminuyeron en los almidones acetilados y el efecto fue mayor a tiempos largos de reacción. Es posible determinar un cierto tiempo de reacción para obtener almidón de plátano acetilado con un GS específico, así como determinadas propiedades fisicoquímicas y funcionales.

*Palabras clave:* modificación química; almidón de plátano; acetilación; FTIR; MEB; DRX; CBD.

**Abstract**

Plantain starch was acetylated at different times; the degree of substitution, reaction rate constant, morphology, X-ray diffraction pattern and thermal characteristics were evaluated. The degree of substitution (DS) rose with the reaction time and consequently the reaction efficiency increased. The reaction rate constant was higher in plantain ( $0.67 \text{ h}^{-1}$ ) starch than in maize starch ( $0.23 \text{ h}^{-1}$ ). Fourier transform infrared spectroscopy confirmed the introduction of acetyl groups in the starch molecule and the signal characteristic of this group ( $1226 \text{ cm}^{-1}$ ) was higher at longer reaction times. The starch granule surface, observed by scanning electron microscopy, showed more changes when the reaction time increased and those were minimal in plantain starch. This pattern agreed with the higher crystallinity peaks measured by X-ray diffraction in plantain starch and an amorphous pattern obtained in acetylated maize starch. Peak temperature ( $74.8 \text{ }^\circ\text{C}$  for native plantain starch and  $71 \text{ }^\circ\text{C}$  for its acetylated counterpart) and enthalpy of gelatinization ( $12.89 \text{ J/g}$  for native plantain starch and  $7.44 \text{ J/g}$  for its acetylated counterpart) decreased in the acetylated starches and the effect was higher at longer reaction times. It is possible to determine a reaction time in order to obtain an acetylated plantain starch with specific DS and physicochemical and functional properties.

*Keywords:* chemical modification; plantain starch; acetylation; FTIR; SEM; WAXS; DSC.

**1. Introducción**

El almidón es el principal polisacárido de almacenamiento sintetizado por las plantas superiores, es usualmente aislado de diversas fuentes

como cereales, leguminosas, tubérculos y frutas. En estas últimas, la concentración de almidón varía con el estado de madurez y constituyen una fuente alternativa para el aislamiento del almidón. El plátano macho (*Musa paradisiaca* L) es un ejemplo

\* Autor para la correspondencia. E-mail: labellop@ipn.mx  
Tel. +52 735 3942020, Fax: +52 735 3941896

de este comportamiento, ya que en estado inmaduro o verde la concentración de almidón puede llegar hasta 70 – 80 % (base seca) (Bello-Pérez y Paredes-López, 1999). En una revisión reciente sobre el almidón de plátano, se menciona que éste tiene mayor estabilidad que otros almidones en estado nativo, además de presentar comparablemente una baja solubilidad y poder de hinchamiento, lo que refleja una estructura fuertemente organizada, dichas características funcionales pueden ser aprovechadas para que sea utilizado comercialmente como ingrediente en alimentos procesados (Zhang y col., 2005).

Debido a sus propiedades funcionales el almidón es usado en diversas industrias, sin embargo, los almidones nativos no resisten la exposición a altos esfuerzos de corte y temperaturas o valores de pH extremos. La modificación química del almidón es utilizada para mejorar su resistencia a las condiciones extremas y sus propiedades funcionales. Los almidones modificados muestran mayor estabilidad a condiciones extremas de procesamiento, incrementan su resistencia a la retrogradación y mejoran la estabilidad durante el congelamiento (Thomas y Atwell, 1999). Por ejemplo; el almidón de plátano oxidado a diferentes niveles, aumentó su temperatura de gelatinización y el almidón con bajo nivel de oxidación presentó mayor viscosidad de su pasta con respecto al almidón nativo (Sánchez-Rivera y col., 2005). La acetilación es uno de los métodos más comunes para estabilizar el almidón; la obtención de acetato de almidón se logra por medio de la esterificación del almidón nativo con anhídrido acético, vinilacetato o ácido acético (Wurzburg, 1964; Rutenberg y Solarek, 1984; Jarowenko, 1986). En la molécula de almidón, la unidad de anhídrido glucosa (UAG) tiene tres grupos hidroxilos (-OH) susceptibles de ser sustituidos en C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> y C<sub>6</sub>, por lo que el grado de sustitución (GS) máximo es de tres (Wurzburg, 1964; Rutenberg y Solarek, 1984; Jarowenko, 1986). Los grupos -OH libres tienen diferente reactividad, el -OH en el C<sub>6</sub> es el más reactivo en solución y es acetilado más rápidamente que los C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>, (Rutenberg y Solarek, 1984; Mark y Mehlretter, 1972; Singh y col., 2007), pero en forma granular el C<sub>2</sub> es el más reactivo. Los almidones acetilados con bajo GS son comúnmente utilizados en la industria de los alimentos ya que proporcionan consistencia, textura y estabilidad; los almidones con alto grado de sustitución son utilizados como sustitutos del acetato de celulosa termoplástico (Xu y col., 2004; de Graaf y col., 1995). En investigaciones recientes, los acetatos de almidón (con bajo y alto GS) han sido utilizados como materiales de empaque biodegradables en alimentos y aplicaciones farmacéuticas (Heins y col., 1998; Santayanon y Wootthikanokkhan, 2003; Elomaa y col., 2004; Xu y Hanna, 2005; Chen y col., 2007). Como en cualquier reacción química, durante la acetilación el número de grupos acetilo que son incorporados a la molécula de

almidón así como la velocidad y eficiencia de la reacción, dependen de la concentración y tipo de reactivo, así como del pH, presencia de catalizador, tiempo de reacción, origen botánico del almidón y características estructurales y tamaño del gránulo (Betancur-Ancona y col., 1997; Huang y col., 2007; Rutenberg y Solarek 1984). Xu y col. (2004) evaluaron el GS y la eficiencia de la reacción como una función del tiempo, durante la acetilación de almidón de maíz con alto contenido de amilosa; el GS máximo (2.7) se obtuvo a 4 h. El almidón de plátano acetilado tuvo menor GS que el almidón del maíz, pero se obtuvieron propiedades funcionales similares en ambos almidones (Bello-Pérez y col., 2000).

Se han reportado las características del almidón acetilado de diversas fuentes botánicas (Huang y col., 2007; de Graaf y col., 1995; Heins y col., 1998; Santayanon y Wootthikanokkhan, 2003; Elomaa y col., 2004; Xu y Hanna, 2005; Chen y col., 2007; Betancur-Ancona y col., 1997); sin embargo, no hay datos disponibles del efecto del tiempo de reacción en la acetilación del almidón de plátano. El objetivo del presente trabajo fue estudiar la reacción de acetilación a diferentes tiempos en almidón de plátano macho (*Musa paradisiaca* L) y evaluar el efecto del grado de sustitución en algunas características morfológicas y moleculares.

## 2. Materiales y métodos

Se utilizó almidón de maíz comercial de Corn Products International y el plátano macho (*Musa paradisiaca* L) verde fue obtenido del Mercado local de Cautla, Morelos, México.

### 2.1 Aislamiento del almidón de plátano

El almidón de plátano variedad “macho” fue obtenido a partir de los frutos verdes, siguiendo la metodología propuesta por Flores-Gorosquera y col. (2004).

### 2.2 Acetilación del almidón

Se acetiló el almidón con ligeras modificaciones a la metodología de Mark y Mehlretter (1972). Se pesaron 15 g de almidón (base seca) y se mezclaron con 120 mL de anhídrido acético (Reasol, Milán, Italia) en un matraz de reacción con dos bocas. Se agitó a 200 rpm con un mezclador (Ika-Werke, Cincinnati, Oh.), durante 5 min; se adicionaron 1.65 g de NaOH al 50% (v/v). La reacción se llevó a cabo a 120°C y se tomaron muestras a diferentes tiempos (0.5, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 h) para obtener almidones acetilados con diferentes grados de sustitución. Al finalizar el tiempo establecido, se enfrió a 50°C y posteriormente se precipitó el almidón con 100 mL de alcohol etílico al 96% para detener la reacción. La solución resultante se centrifugó (15 min, 5000 rpm) lavando el residuo con etanol al 96% (100 mL) y

posteriormente con agua hasta eliminar la mayor parte de anhídrido acético.

La pasta de almidón que se obtuvo se secó en estufa a una temperatura de 50°C por 24 h. Finalmente el almidón modificado se molió y se tamizó a través de una malla de 0.300 mm de abertura, con el fin de obtener un tamaño de partícula homogénea.

### 2.3 Determinación de grupos acetilo ( $\text{CH}_3\text{-C=O}$ )

La determinación del contenido de grupos acetilo se basa en la titulación de los residuos acetilo después de someter la muestra a un tratamiento alcalino (Wurzburg, 1964). Se pesó 1 g de almidón acetilado (base seca) en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Se añadieron 50 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 40 mL de KOH 0.5 N y unas gotas de fenoltaleína mientras se agitaba. El matraz se tapó y se dejó en agitación por 72 h. Después de este tiempo, la muestra saponificada se tituló con HCl 0.5 N, se dejó reposar por 2 h más y se tituló el álcali adicional que pudo haber lixiviado de la muestra.

El mismo procedimiento se realizó en los almidones nativos para utilizarlos como referencia. El porcentaje de grupos  $\text{CH}_3\text{-C=O}$  se calculó con la siguiente fórmula:

$$\% \text{Acetilos} = \frac{B - M \times N \times 0.043}{PM} \times 100 \quad (1)$$

donde:

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  $\text{CH}_3\text{-C=O}$

#### 2.3.1. Determinación del grado de sustitución (GS) y eficiencia (E) de la reacción de acetilación

El GS 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:

$$GS = \frac{162 \pm \% \text{Acetilos}}{4300 - (42 \times \% \text{Acetilos})} \quad (2)$$

donde:

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 teórico se calculó utilizando la siguiente fórmula:

$$\begin{aligned} \text{Porcentaje} \cdot \text{teórico} \cdot \text{de} \cdot \text{acetilos} \\ = \frac{A(0.4215)}{100 + M(0.4215)} \times 100 \quad (3) \end{aligned}$$

donde:

A = Peso (g) de anhídrido acético utilizados por cada 100 g de almidón en la reacción

M = Peso (g) de la muestra

$$0.4215 = \frac{\text{Peso} \cdot \text{Molecular} \cdot \text{del} \cdot \text{grupo} \cdot \text{CH}_3\text{-C=O}}{\text{Peso} \cdot \text{Molecular} \cdot \text{del} \cdot \text{Anhídrido} \cdot \text{Acético}} = \frac{43}{102} \quad (4)$$

La eficiencia de la reacción se determinó mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{Eficiencia} = \frac{\% \text{Acetilo} \cdot \text{real}}{\% \text{Acetilo} \cdot \text{teórico}} \times 100 \quad (5)$$

### 2.4 Evaluación de las cinéticas

Las cinéticas de acetilación se hicieron siguiendo el método modificado de Xu y col. (2004) donde se dejó reaccionar al anhídrido acético a diferentes tiempos (0.5, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 h), y luego la reacción se detuvo como se explicó anteriormente. El almidón se lavó y se secó obteniendo el almidón acetilado.

Los parámetros cinéticos fueron obtenidos por el método integral gráfico, mediante iteraciones se confirmó el orden de reacción y se obtuvo la constante de velocidad así como la propuesta de la ecuación de velocidad de reacción.

### 2.5 Espectroscopía de infrarojo con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de IR por transformada de Fourier de los almidones nativos y acetilados fueron obtenidos mediante el método de Pushpamalar y col. (2006). La muestra seca se mezcló con KBr en una relación almidón/KBr de 4:1. La mezcla se prensó para obtener una pastilla y se analizó en un espectrómetro (MIDAC, prospect 269, Costa Mesa, CA, USA). Cada espectro fue analizado en un intervalo de resolución de 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  y se realizaron 16 barridos.

### 2.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido provee una mayor perspectiva de la superficie del gránulo de almidón así como de su morfología. Se utilizó el método reportado por Paredes-López y col. (1989). La muestra se esparció sobre una cinta conductora de cobre previamente fijada de doble adhesión, la cual se fijó previamente en un porta especies de aluminio, después fue colocada en un ionizador de metales JEOL (modelo JSEM 35CX, Japan Electronic Optical Limited, Japón), las muestras fueron recubiertas con una capa de oro de 60 nm de espesor y observadas al microscopio electrónico de barrido a un voltaje de 8 kV y se tomaron las fotografías.

### 2.7 Difracción de rayos X (DRX)

Se utilizó un difractómetro de rayos X de ángulo ancho (Bruker D5005) equipado con una fuente de cobre operada a 40kV y 30 mA produciendo una

radiación de  $\text{CuK}_\alpha$  con longitud de onda de 1.54 Å. Los datos se recolectaron en un intervalo de  $2\theta$  de 4-38° cada 0.1° a una velocidad de barrido de 60 s/°. Las mediciones se hicieron por triplicado. Para poder comparar los valores de cristalinidad obtenidos de varios almidones, las muestras fueron equilibradas a 15% (peso base húmeda) de humedad en un ambiente con humedad relativa del 82%, usando una solución saturada de KBr. Se sabe que los niveles de cristalinidad del almidón dependen de su contenido de humedad.

### 2.8 Calorimetría de Barrido Diferencial (CBD)

Se evaluaron las propiedades térmicas de los almidones, temperatura promedio de gelatinización ( $T_p$ ) y entalpía ( $\Delta H$ ), en un Calorímetro de Barrido Diferencial (DSC, TA Instruments, model 2010, New Castle, USA) calibrado previamente con indio. La gelatinización de los almidones fue evaluada por el método propuesto por Paredes-López y col. (1994), se pesaron 2 mg de muestra (Base seca,  $n=3$ ) en una charola de aluminio y se adicionaron 7  $\mu\text{L}$  de agua desionizada dejando reposar 30 min. Las charolas se sellaron herméticamente y se dejaron estabilizar otros 30 min antes de realizar el análisis. Como referencia, se utilizó una charola de aluminio vacía. Las muestras se sometieron a un programa de calentamiento en un intervalo de temperatura de 10 a 120°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La temperatura de pico ó de gelatinización ( $T_p$ ), así como la entalpía de transición ( $\Delta H$ ), fueron obtenidas usando el programa TA Instruments OS/2 version 2.1.

### 2.9 Diseño experimental

Se utilizó un diseño bifactorial (2 x 7) con un total de 14 combinaciones, los factores considerados para este diseño fueron: Factor A: fuente de almidón; maíz, y plátano macho, y Factor B: tiempo de reacción; 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, y 6 h. El nivel de significancia usado ( $\alpha$ ) fue 0.05.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1 Grado de sustitución

Se calcularon los grupos acetilo a diferentes tiempos, el valor máximo de grupos acetilo obtenido a las 6 h fueron 44.9 y 41.1 % para almidón de maíz y plátano macho, respectivamente.

El resultado del contenido de grupos acetilos fue considerado para determinar el grado de sustitución (GS) y están representados en la Fig. 1. De manera general durante la prueba, el almidón de maíz se acetiló en mayor proporción que el almidón de plátano debido a que el GS fue mayor, pero la pendiente (velocidad de reacción) para el almidón de maíz fue constante durante el curso de la reacción

hasta lograr un valor estable después de 5 h. El almidón de plátano presentó diferente comportamiento debido a que en el primer paso del experimento (entre 0 y 2 h) el GS fue constante y a continuación aumentó a mayor velocidad hasta alcanzar una platea a las 6 h de reacción. Esta diferencia pudiera deberse a diversos factores como el contenido de amilosa (Huang y col., 2007), ya que se ha reportado que el almidón de plátano tiene un contenido de amilosa del 37 % y el de maíz del 30 % (Bello-Pérez y col., 2006), la presencia de diversos compuestos tales como los polifenoles (Millán-Testa y col., 2005) que inicialmente reaccionan con el reactivo usado para la acetilación del almidón (Rutenberg y Solarek, 1984); el tamaño del gránulo, dado que el almidón de plátano tiene un tamaño de gránulo entre 8 y 50  $\mu\text{m}$  (Millán-Testa y col., 2005), mientras que el de maíz entre 3 y 20  $\mu\text{m}$  (Méndez-Montealvo y col., 2006), pues se ha reportado que los almidones con tamaño de gránulo grande presentaron un grado más bajo de modificación (Huang y col., 2007). La fuente de almidón tuvo un efecto significativo en el GS durante la reacción de acetilación. La eficiencia de la reacción aumentó a medida que el tiempo de reacción se incrementó de 0.5 a 6 h; un patrón similar se presentó en grupos acetilo y GS en el almidón acetilado de plátano. Por lo tanto, las condiciones utilizadas (temperatura, concentración de reactivo y de catalizador) fueron adecuadas para efectuar la reacción de acetilación en el almidón de plátano (Xu y col., 2004; de Graaf y col., 1995). La eficiencia máxima se calculó con los datos de los grupos acetilo y los grupos acetilo teóricos obtenidos a las 6 h, siendo de 57 % para almidón de maíz y de 52 % para almidón de plátano. Valores similares fueron reportados en la reacción de acetilación de 45% de almidón efectuada durante 4 h (Xu y col., 2004). El orden de la reacción se obtuvo usando el ajuste de 1er y 2do orden (de Graaf y col., 1995; Levenspiel, 1999).

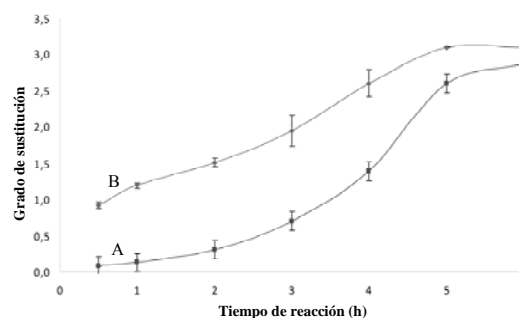


Fig. 1. Grado de sustitución (GS) de acetatos de almidón en función del tiempo de reacción en almidón de Plátano (A) y Maíz (B).

Cuando los datos del almidón de plátano se ajustaron al modelo de 1er orden, se obtuvo un mayor coeficiente de regresión (0.97) que con la ecuación de 2do orden (0.87) (Fig. 2). Esto concuerda con lo

reportado previamente en las reacciones de esterificación tal como la acetilación (Fleche, 1985; de Graaf y col., 1995).

La velocidad de reacción en la acetilación de ambos almidones se calculó usando el método integral gráfico con los datos presentados en la Fig. 1 (Levenspiel, 1999). La constante de velocidad de reacción para el almidón de plátano fue  $0.67 \text{ h}^{-1}$  y para el de maíz  $0.23 \text{ h}^{-1}$ . Estos resultados confirman que la reacción de acetilación se efectuó en almidón de plátano a mayor velocidad después de 2 h.

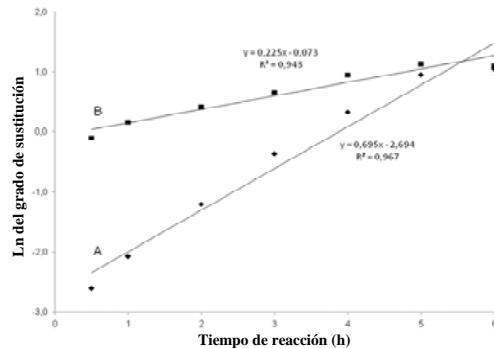


Fig. 2. Ajuste de la reacción de 1er orden del grado de acetilación en función del tiempo, en almidón de Plátano (A) y Maíz (B).

### 3.2 Espectroscopía de Infrarojo con Transformada de Fourier

El análisis de FTIR se efectuó para conocer el grado de acetilación del almidón durante los diferentes tiempos ensayados. Los almidones nativos mostraron señales iguales (Fig. 3) que corresponde a la elongación (estiramiento) de los principales grupos característicos de la molécula de almidón (Mano y col., 2003). De igual manera, las muestras acetiladas de almidón de plátano y maíz presentaron dichas señales (Fig. 3), pero también mostraron señales en el intervalo de  $900 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al estiramiento C-O, la señal a  $1226 \text{ cm}^{-1}$  corresponde específicamente al estiramiento C-O de los grupos acetilo (Colthup y col., 1990). Esta señal fue mayor cuando el tiempo de reacción se incrementó (flecha 1, Fig. 3), debido al aumento en el GS del almidón, y el efecto fue mas notorio en el almidón de maíz (Fig. 3b), lo cual coincide con los resultados de GS.

Cuando se produce la reacción de acetilación en la molécula de almidón, se observa una disminución en las señales que corresponden a vibraciones por estiramiento ( $3000-3900 \text{ cm}^{-1}$ ) y vibraciones por flexión ( $1650 \text{ cm}^{-1}$ ) de los grupos O-H (flecha 2, Fig. 3) debido a la introducción de grupos acetilo en el almidón, corroborando que la acetilación se efectuó en las muestras analizadas. Además, se observó un incremento en la señal a  $1740 \text{ cm}^{-1}$  en el almidón de plátano a mayor tiempo de reacción. Esta señal es característica del módulo

de vibraciones en los grupos carboxilo presentes en el almidón acetilado (Colthup y col., 1990; Adebajo y Frost, 2004; Aziz y col., 2004; Xu y col., 2004; Xu y Hanna, 2005).

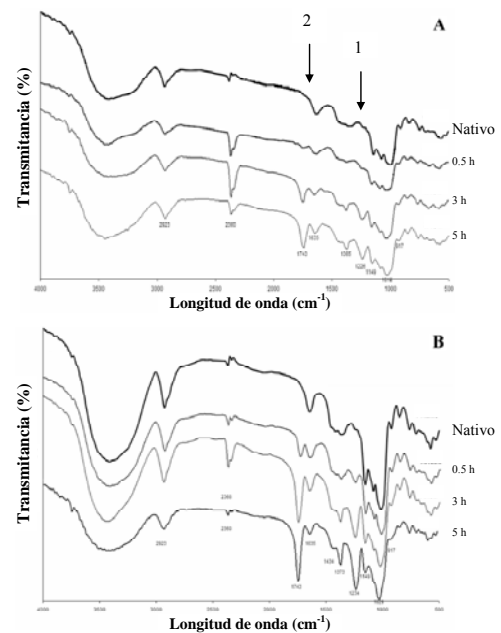


Fig. 3. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de almidón de Plátano (A) y Maíz (B) acetilados a diferentes tiempos.

### 3.3 Microscopía electrónica de barrido

El almidón nativo de plátano mostró una superficie mas lisa (Fig. 4A) que el almidón nativo de maíz (Fig. 4B), donde el almidón de maíz presentó poros en la superficie del gránulo. Fannon y col. (1992) y posteriormente Huber y BeMiller (2001) reportaron que se esperaba que los canales y poros afecten la reactividad del almidón cuando se modifica por tratamientos químicos. Esto está en concordancia con los resultados obtenidos con los más altos valores de GS obtenidos para almidón de maíz.

Cuando se incrementó el tiempo de reacción (0.5 h), la superficie del almidón de plátano presentó un ligero cambio (Fig. 4C); sin embargo, el almidón de maíz (Fig. 4D) mostró algunas fracturas y restos de gránulos. A tiempos de reacción mayores, el efecto fue más evidente, debido a que el almidón de plátano presentó más cambios en la superficie del gránulo, con algunas partes de la red de amilosa formada durante la reacción debido a su solubilización (figs. 4E y 4G). El efecto fue más notorio a las 5 h de reacción para almidón de maíz (figs. 4F y 4H), donde la estructura granular del almidón desaparece y se encuentran presentes sólo restos de gránulos.

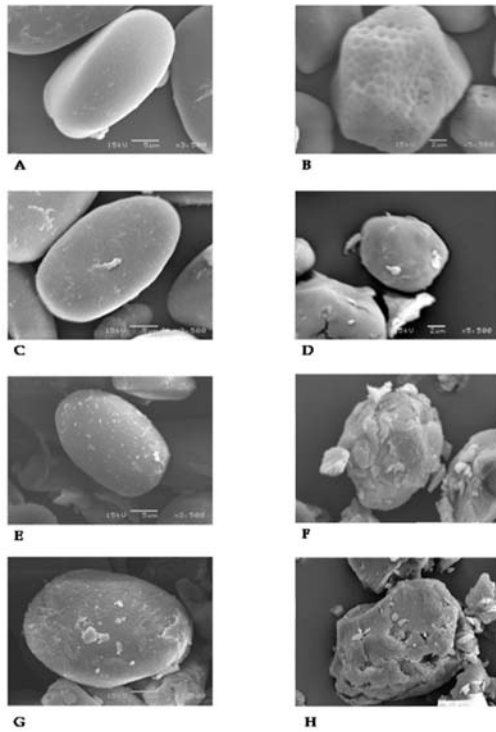


Fig. 4. Fotografías de MEB de almidones: nativo de plátano (A), nativo de maíz (B), acetilado de plátano por 0.5 h (C), acetilado de maíz por 0.5 h (D), acetilado de plátano por 3 h (E), acetilado de maíz por 3 h (F), acetilado de plátano por 5 h (G), acetilado de maíz por 5 h (H).

### 3.4 Estudio de difracción de rayos X

El almidón nativo de plátano mostró una mezcla de patrones de difracción de tipo A y tipo B (Fig. 5a), debido a que el pico a  $2\theta = 5^\circ$  no estuvo presente, pero sí se encontró el pico a  $2\theta = 18^\circ$ , ambos son característicos del patrón tipo B (Zobel, 1988). El Patrón del almidón nativo de plátano, concuerda con lo reportado para almidón nativo de plátano aislado de diversas variedades (Lii y col., 1982; Faisant y col., 1995; de la Torre-Gutierrez y col., 2007). El almidón nativo de maíz presentó un patrón de tipo A, característico de almidones de cereales (Tester y col., 2004). Durante el curso de la reacción de acetilación (0.5 h) para ambos almidones, los picos de cristalinidad disminuyeron y este patrón fue evidente cuando el tiempo de reacción aumentó. El efecto de esta modificación química fue más notorio en almidón de maíz, debido a que se presentó un patrón amorfo cuando la reacción de acetilación se efectuó durante 5 h (Fig. 5b). El patrón amorfo se debe a la desorganización de la estructura del almidón, como se demostró en geles de almidón de plátano que fueron gelatinizados durante el proceso de extrusión, perdiéndose la estructura cristalina (Bello-Pérez y col., 2005). Así mismo, cuando se obtuvo almidón acetilado con alto GS, la cristalinidad de los gránulos se perdió y se presentó el patrón de difracción de

rayos X amorfo (Xu y col., 2004; Chi y col., 2008). La desorganización de la estructura del almidón mostrada por la evaluación de la pérdida de cristalinidad por difracción de rayos X es consistente con la pérdida de la característica granular mostrada por microscopía electrónica de barrido. Otra modificación química tal como la litnerización presentó un incremento en el nivel de cristalinidad del almidón (Bertoft, 2004; Atichokudomchai y col., 2001).

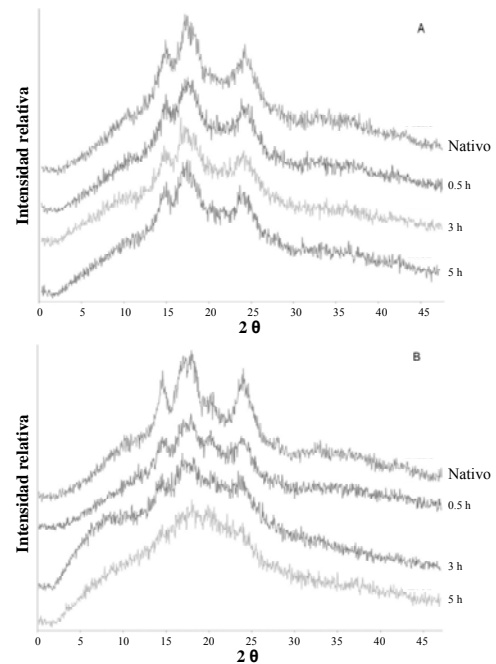


Fig. 5. Patrones de difracción de rayos X de almidón de Plátano (A) y Maíz (B) nativos y acetilados a diferentes tiempos.

### 3.5 Análisis térmico

Los resultados de la transición de fase en exceso de agua (gelatinización) de los almidones nativos y acetilados se presentan en la Tabla 1. El almidón nativo de plátano tuvo una temperatura de pico y entalpía mayor que el del almidón nativo de maíz. Este patrón está relacionado con el mayor contenido de amilosa presente en el almidón de plátano, debido a que se ha reportado que los almidones con alto nivel de amilosa necesitan más energía para su gelatinización (Kaur y col., 2006). Patrones similares fueron encontrados en almidón de maíz analizado en las mismas condiciones (Méndez-Montealvo y col., 2006; Hernández-Lauzardo y col., 2004).

Cuando se acetiló el almidón, la temperatura de pico y el valor de entalpía disminuyeron, pero no se encontró diferencia significativa ( $\alpha=0.05$ ) en la temperatura para ambos almidones acetilados modificados durante 0.5 y 5 h. El efecto en la entalpía fue más importante cuando el tiempo de reacción incrementó. La desorganización de los

Tabla 1. Propiedades térmicas de los almidones de plátano y maíz, nativos y acetilados durante 0.5 h y 5h\*

Muestra	PLÁTANO		MAÍZ	
	Tp (°C)	ΔH (J/g)	Tp (°C)	ΔH (J/g)
Nativo	74.81 ± 0.26 <sup>a</sup>	12.89 ± 0.19 <sup>a</sup>	71.39 ± 0.03 <sup>d</sup>	9.41 ± 0.03 <sup>d</sup>
Acetilado 0.5 h	71.35 ± 0.09 <sup>b</sup>	9.76 ± 0.10 <sup>b</sup>	65.39 ± 0.21 <sup>d</sup>	5.02 ± 0.69 <sup>e</sup>
Acetilado 5 h	70.23 ± 0.08 <sup>c</sup>	7.44 ± 0.25 <sup>c</sup>	66.86 ± 0.26 <sup>f</sup>	0.40 ± 0.15 <sup>f</sup>

\*Valores promedios de triplicados ± EEM.

Valores con la misma letra en una misma columna no son significativamente diferentes (P > 0.05, Prueba de Tukey)

componentes del almidón y la ruptura de los gránulos de almidón durante esta modificación química son responsables de este comportamiento. Cuando se compararon ambos almidones acetilados (0.5 y 5 h de reacción), el almidón de plátano presentó mayor temperatura de pico y entalpía que el almidón de maíz, patrón que concuerda con sus grados de modificación menores tal como se mostró en los estudios de GS, FTIR, MEB, y Rayos X.

### Conclusiones

Durante la acetilación del almidón de plátano y de maíz, mientras mayor fue el tiempo de reacción, mayor fue el grado de sustitución (GS) y consecuentemente, se elevó la eficiencia de la reacción. En general, el almidón de maíz se acetiló en mayor nivel que el almidón de plátano debido a sus mayores GS. La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de los almidones acetilados de plátano y maíz presentaron señal a 1226 cm<sup>-1</sup>, la cual corresponde al estiramiento C-O de los grupos acetilo y esta señal aumentó cuando el tiempo de reacción debido al incremento en el GS del almidón, siendo el efecto más notorio en el almidón de maíz. La superficie de los gránulos de almidón mostró mayor daño cuando el tiempo de reacción aumentó y el efecto fue más evidente en el almidón de maíz. La cristalinidad de los almidones acetilados disminuyó a mayores tiempos de reacción, debido al efecto del reactivo en la estructura de la amilopectina. La temperatura de pico y la entalpía de gelatinización disminuyeron con la acetilación, siendo el efecto del tiempo de reacción más evidente en el valor de la entalpía. Es posible usar diferentes tiempos de reacción con el fin de modificar el almidón de plátano con cierto GS y obtener un almidón con propiedades fisicoquímicas y funcionales específicas.

### Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico de la SIP-IPN, COFAA-IPN y EDI-IPN. Uno de los autores también agradece la beca del CONACYT.

### Referencias

- Adebajo M. O. y Frost R.L. (2004). Acetylation of raw cotton for oil spill cleanup application: an FTIR and <sup>13</sup>C MAS NMR spectroscopic investigation. *Spectrochim Acta A* 60, 2315-2321.
- Aparicio-Saguilán A., Flores-Huicochea E., Tovar J., García-Suárez F., Gutiérrez-Meraz F. y Bello-Pérez L. A. (2005). Resistant starch-rich powders prepared by autoclaving of native and lintnerized banana starch: partial characterization. *Starch/Stärke* 57, 405-412.
- Atichokudomchai N., Shobsngob S., Chinachoti P. y Varavinit S. A. (2001). Study of some physicochemical properties of high-crystalline tapioca starch. *Starch/Stärke* 53, 577-581.
- Aziz A., Daik R., Ghani, M. A., Daud N. I. N. y Yamin B. M. (2004). Hydroxypropylation and acetylation of sago starch. *Malaysian Journal of Chemistry* 6, 48-54.
- Bello-Pérez L. A., De Francisco A., Agama-Acevedo E., Gutiérrez-Meraz F. y García-Suárez F. J. L. (2005). Morphological and molecular studies of banana starch. *Food Science and Technology International* 11, 367-372.
- Bello-Pérez L. A. y Paredes-López O. (1999). El almidón: lo comemos, pero no lo conocemos. *Ciencia* 50, 29-33.
- Bello-Pérez L. A., Contreras-Ramos S. M., Jiménez-Aparicio A. y Paredes-López O. (2000). Acetylation and characterization of banana (*Musa paradisiaca*) starch. *Acta Científica Venezolana* 51, 143-149.
- Bello-Pérez L. A., Rendón-Villalobos J. R., Agama-Acevedo E. y Islas-Hernández J. J., (2006). In vitro starch digestibility of tortillas elaborated by different masa preparation procedures. *Cereal Chemistry* 83, 188-193.
- Bertoft E. (2004). Lintnerization of two amylose-free starches of A- and B-crystalline types, respectively. *Starch/Stärke* 56, 167-180.
- Betancur-Ancona, D., Chel-Guerrero, L. y Cañizares-Hernández, E. (1997). Acetylation and characterization of canavalia ensiformis starch. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 45, 378-382.
- Chen L., Li X., Li L. y Guo S. (2007). Acetylated starch-based biodegradable materials with

- potential biomedical applications as drug delivery systems. *Current Applied Physics* 7, 90-93.
- Chi H., Xu K., Wua X., Chen Q., Xue D., Song C., Zhang W. y Wang P. (2008). Effect of acetylation on the properties of corn starch. *Food Chemistry* 106, 923-928.
- Colthup N., Daly L. H. y Wiberley S. E. (1990). *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press, New York, USA.
- De Graaf R. A., Broekroelofs G. A., Janssen L. P. B. M. y Beenackers A. A. C. M. (1995). The kinetics of the acetylation of gelatinised potato starch. *Carbohydrate Polymers* 28, 137-144.
- de la Torre-Gutierrez L., Torruco-Uco J. G., Castellanos-Ruelas A., Chel-Guerrero L. A. y Betancur-Ancona, D. (2007). Isolation and structure investigations of square banana (*Musa balbisiana*) starch. *Starch/Stärke* 59, 326-333.
- Elomaa M., Asplund T., Soininen P., Laatikainen R., Peltonen S., Hyvärinen S. y Urtti A., (2004) Determination of the degree of substitution of acetylated starch by hydrolysis, <sup>1</sup>H NMR and TGA/IR. *Carbohydrate Polymers* 57, 261-267.
- Faisant N., Gallant D. J., Bouchet B. y Champ M. (1995) Banana starch breakdown in the human small intestine studied by electron microscopy. *European Journal of Clinical Nutrition* 49, 98-104.
- Fannon J. E., Huber R. J. y BeMiller J. N. (1992) Surface pores of starch granules. *Cereal Chemistry* 69, 284-288.
- Fleche G. (1985). Chemical Modification and Degradation of Starch. En: *Starch Conversion Technology*, (G. M. Van Beynum y J. A. Roel, eds.), Pp 73-87. Marcel Dekker Inc, New York, USA.
- Flores-Gorosquera E., García-Suárez F., Flores-Huicochea E., Núñez-Santiago M. C., González-Soto R. A. y Bello-Pérez L. A. (2004). Rendimiento del proceso de extracción de almidón a partir de frutos de plátano (*Musa paradisiaca*): Estudio en planta piloto. *Acta Científica Venezolana* 55, 86-90.
- Heins D., Kulicke W. M., Käuper P. y Thielking H. (1998). Characterization of acetyl starch by means of NMR spectroscopy and SEC/MALLS in comparison with hydroxyethyl starch. *Starch/Stärke* 50, 426-431.
- Hernández-Lauzardo A. N., Méndez-Montealvo G., Velázquez del Valle M. G., Solorza-Feria J. y Bello-Pérez L. A. (2004). Isolation and partial characterization of mexican *Oxalis tuberosa* starch. *Starch/Stärke* 56, 357-363.
- Huang J., Schols H. A., Klaver R., Jin Z. y Voragen A. G. J. (2007). Acetyl substitution patterns of amylose and amylopectin populations in cowpea starch modified with acetic anhydride and vinyl acetate. *Carbohydrate Polymers* 67, 542-550.
- Huang J., Schols H. A., Klaver R., Jin Z., Sulmann E. y Voragen A. G. J., (2007). Characterization of differently sized granule fractions of yellow pea, cowpea and chickpea starches after modification with acetic anhydride and vinyl acetate. *Carbohydrate Polymers* 67, 11-20.
- Huber K. C. y BeMiller J. N. (2000). Channels of maize and sorghum starch granules. *Carbohydrate Polymers* 41, 269-276.
- Huber K. C. y BeMiller J. N. (2001). Location of sites of reaction within starch granules. *Cereal Chemistry* 78, 173-180.
- Jarowenko W. (1986). Acetylated starch and miscellaneous organic esters. En: *Modified Starches: Properties and Uses*, (O. B. Wurzburg, Ed.), Pp. 64-73. CRC Press, Boca Raton, FL., USA.
- Kaur L., Singh J. y Singh N. (2006). Effect of cross-linking on some properties of potato (*Solanum tuberosum* L.) starches. *Journal of Science Food and Agriculture* 86, 1945-1954.
- Levenspiel O. (1999). *Chemical Reaction Engineering*. Wiley Press, New York, USA.
- Lii C. Y., Chang S. M. y Young Y. L. (1982). Investigation of the physical and chemical properties of banana starches. *Journal of Food Science* 47, 1493-1497.
- Mano J. F., Koniarova D. y Reis R. L. (2003). Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *Journal of Materials Science* 14, 127-135.
- Mark A. M. y Mehlretter C. L. (1972). Facile preparation of starch triacetates. *Starch/Stärke* 24, 73-76.
- Méndez-Montealvo G., Sánchez-Rivera M. M., Paredes-López O. y Bello-Pérez, L. A. (2006). Thermal and rheological properties of nixtamalized maize starch. *International Journal of Biological Macromolecules* 40, 59-63.
- Millán-Testa C. E., Méndez-Montealvo M. G., Ottenhof M. A., Farhat I. A. y Bello-Pérez L. A. (2005). Determination of the molecular and structural characteristics of okenia, mango, and banana starches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry (ACS)*. 53, 495-501.
- Paredes-López O., Bello-Pérez L. A. y López M. G. (1994). Amylopectin: Structural, gelatinization and retrogradation studies. *Food Chemistry* 50, 411-417.
- Paredes-López O., Schevenin M. L., Hernández-López D. y Cárabez A. (1989). Amaranth starch isolation and partial characterization. *Starch/Stärke* 41, 205-207.



- Pushpamalar V., Langford S. J., Ahmad M. y Lim Y. Y. (2006). Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sago waste. *Carbohydrate Polymers* 64, 312-18.
- Rutenberg R. W. y Solarek D. (1984). Starch derivatives. Production and uses. En: *Starch Chemistry and Technology*, (R. L. Wistler, J. N. BeMiller y E. F. Paschall, eds.), Pp. 312-388. Academic Press, New York, USA.
- Sánchez-Rivera M. M., García-Suárez F. J. L. Velázquez-del Valle M., Gutiérrez-Meraz F y Bello-Pérez LA. (2005). Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers* 62, 50-66.
- Santayanon R. y Wootthikanokkhan J. (2003). Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. *Carbohydrate Polymers* 51, 17-24.
- Singh J., Kaur L. y McCarthy O. J. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. *Food Hydrocolloids* 21, 1-22.
- Tester R. F., Karkalas J. y Qi X. (2004). Starch: composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science* 39, 151-165.
- Thomas, D. J. y Atwell, W. A. (1999). *Starches: Practical Guides for the Food Industry*. Eagan Press Handbook Series AACC, St. Paul, Minnesota, USA.
- Wurzburg O. B. (1964). Acetylation. En *Methods in Carbohydrate Chemistry Vol IV*, (R.L. Whistler, R.J. Smith y M.L. Wolfrom eds.), Pp 240-241. Academic Press, New York, USA.
- Xu Y. y Hanna M. A. (2005). Preparation and properties of biodegradable foams from starch acetate and poly (tetramethylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers* 59, 521-529.
- Xu Y., Miladinov V. y Hanna M. A. (2004). Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution. *Cereal Chemistry* 81, 735-740.
- Zhang P., Whistler R. L., BeMiller J. N. y Hamaker B. R. (2005). Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility. *Carbohydrate Polymers* 59, 443-458.
- Zobel H. F. (1988) Molecules to granule: a comprehensive starch review. *Starch/Stärke* 40, 44-50.