



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Síntesis y caracterización de nanopartículas de almidón (de mango y maíz) obtenidos por medio de nanoprecipitación para su uso como floculante

Silvia Alejandra Londoño Urrea

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Manizales, Colombia

2023

Síntesis y caracterización de nanopartículas de almidón (de mango y maíz) obtenidos por medio de nanoprecipitación para su uso como floculante

Silvia Alejandra Londoño Urrea

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título
de:

Magister en Ciencias-Física

Director (a):

Ph.D. Posidia Pineda Gómez

Línea de Investigación:

Física de alimentos

Grupo de Investigación:

Laboratorio de magnetismo y materiales avanzados

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Manizales, Colombia

2023

Puedes usar la lógica para justificar cualquier cosa. Ese es su poder y su defecto.

Capitán Kathryn Janeway.

Declaración de obra original

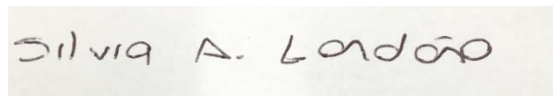
Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



Silvia A. Londoño

Silvia Alejandra Londoño

Fecha 01/8/2023

Agradecimientos

Agradezco a mi familia y a mis amigos por todo su apoyo y colaboración durante mi proceso de formación académico.

Deseo agradecer a mi tutora Posidia Pineda Gómez por brindarme su apoyo y guía incondicional. Además, por motivarme a seguir por el campo de la investigación utilizando materiales biodegradables que puedan ayudar a nuestro planeta.

De igual manera quiero agradecer a mis compañeros del laboratorio de magnetismo y materiales avanzados por ayudarme en el desarrollo de esta investigación.

La profesora María Fanny Ocampo Barrero le agradezco por permitirme realizar la parte aplicada en su laboratorio procesos productivos y guiarme en el desarrollo de este.

La profesora Elisabeth Parra le agradezco por permitirme realizar varias de las mediciones planteadas dentro de mi investigación en los laboratorios adscritos al laboratorio de física del plasma.

Finalmente, quiero agradecer al profesor Mario Enrique Rodríguez por permitirme realizar mediciones las cuales fueron de gran importancia dentro de mi trabajo de investigación en el laboratorio del centro de física aplicada y tecnología avanzada del CFATA, de la Universidad Nacional Autónoma de México

Resumen

Usando materiales orgánicos considerados como desecho (semilla de mango) es posible hacer uso de estos como materia prima para generar nuevas aplicaciones. El objetivo de este trabajo fue sintetizar nanopartículas de almidón usando como fuente el maíz y la almendra de la semilla de mango, considerada un desecho agrícola, con el fin de estudiar sus características y proponer una aplicación ambiental. Se empleó el método químico nanoprecipitación para la síntesis de las nanopartículas. La investigación se realizó en varias etapas, en donde se extrajo el almidón de las fuentes botánicas, se estudiaron sus características morfológicas, estructurales y térmicas para conocer su estado inicial. Luego se procedió a sintetizar las nanopartículas con el método químico nanoprecipitación. Las características del almidón y de sus nanopartículas fueron evaluadas aplicando técnicas como microscopia electrónica de barrido de alta resolución para la determinación de la morfología, barrido dinámico de luz para determinar el tamaño de aglomerados de las nanopartículas, difracción de rayos-X, para determinar la estructura de los almidones y el cambio cuando son nanopartículas, análisis termogravimétrico para determinar las propiedades térmicas del almidón y sus nanopartículas, y calorimetría diferencial de barrido para determinar la temperatura de gelatinización de los almidones nativos y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier para la determinación de los grupos funcionales en almidones nativos, modificados y sus nanopartículas. Por último, se exploró si estas nanopartículas sirven para el tratamiento de aguas como floculante. Para este fin, el almidón fue acetilado para permitir su mejor interacción con el agua fría. Se desarrolló una prueba de jarras para determinar la dosis del floculante y se midió pH, turbidez, conductividad eléctrica y color aparente del agua antes y después del tratamiento. Los resultados muestran que se obtuvieron nanopartículas con forma esférica con tamaños variables según la fuente botánica; las nanopartículas de semilla de mango presentan mayor tamaño que las de maíz. Al usar las nanopartículas como floculante, se obtiene una remoción en los parámetros de turbidez y color aparente mayor del 95% mientras que el

pH y conductividad no se ven afectados. Las nanopartículas de almidón resultan ser una buena opción al ser usadas como floculante orgánico en el tratamiento de aguas, además de ser obtenidas por un método de bajo costo, fácil operación y usando fuentes de almidón consideradas desecho.

Palabras clave: Almidón, nanoprecipitación, nanopartículas, mango, maíz.

Abstract

Synthesis and characterization of starch nanoparticles (from mango and corn) obtained by nanoprecipitation for use as flocculants

Using organic materials considered as waste (mango seed) it is possible to make use of them as raw material to generate new applications. The objective of this work was to synthesize starch nanoparticles using corn and mango seed kernels, considered as agricultural waste, as a source, in order to study their characteristics and propose an environmental application. The chemical nanoprecipitation method was used for the synthesis of the nanoparticles. The research was carried out in several stages, where the starch was extracted from the botanical sources, its morphological, structural and thermal characteristics were studied to know its initial state. Then the nanoparticles were synthesized using the chemical nanoprecipitation method. The characteristics of starch and its nanoparticles were evaluated by applying techniques such as high-resolution scanning electron microscopy to determine the morphology, dynamic light scattering to determine the agglomerate size of the nanoparticles, X-ray diffraction to determine the structure of the starches and the change when they are nanoparticles, thermogravimetric analysis to determine the thermal properties of starch and its nanoparticles, differential scanning calorimetry to determine the gelatinization temperature of native starches, and Fourier transform infrared spectroscopy to determine the functional groups in native and modified starches and their nanoparticles. Finally, it was explored whether these nanoparticles are useful for water treatment as flocculants. For this purpose, the starch was acetylated to allow its better interaction with cold water. A jar test was developed to determine the dosage of the flocculant and pH, turbidity, electrical conductivity and apparent color of the water were measured before and after treatment. The results show that spherical-shaped nanoparticles were obtained with variable sizes depending on the botanical source; mango seed nanoparticles are larger than corn nanoparticles. When using nanoparticles as a

flocculant, the turbidity and apparent color parameters were removed by more than 95%, while pH and conductivity were not affected. Starch nanoparticles turn out to be a good option when used as organic flocculant in water treatment, in addition to being obtained by a low-cost method, easy to operate and using starch sources considered as waste.

Keywords: Starch, Nanoprecipitation, Nanoparticles, Mango, Corn.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras	XV
Lista de tablas	XVII
Introducción	1
1. Revisión del estado del arte y marco teórico	5
1.1 Revisión del estado del arte	5
1.2 Marco teórico	8
1.2.1 Maíz.....	8
1.2.2 Mango	9
1.2.3 Almidón	11
1.2.4 Morfología del almidón.....	12
1.2.5 Estructura del almidón	13
1.2.6 Propiedades del almidón	15
1.2.7 Nanopartículas (Nps).....	16
1.2.8 Nanopartículas de almidón	16
1.2.9 Métodos de obtención de nanopartículas de almidón	17
1.2.10 Acetilación	19
1.2.11 Tratamiento de aguas coagulación/floculación	20
2. Planteamiento del problema, justificación y objetivos	25
2.1 Planteamiento del problema.....	25
2.2 Justificación.....	26
2.3 Objetivos	28
2.3.1 Objetivo general.....	28
2.3.2 Objetivos específicos	28
3. Desarrollo experimental	31
3.1 Etapa 1: Extracción del almidón de sus fuentes (almendra de mango y maíz) .	31
3.1.1 Extracción del almidón de la semilla de mango	31
3.1.2 Extracción del almidón de maíz	32
3.2 Etapa 2: Síntesis de nanopartículas de almidón por medio de nanoprecipitación	33
3.3 Etapa 3: Determinación de propiedades fisicoquímicas muestras patrón y nanopartículas	34
3.3.1 Análisis químico.....	34
3.3.2 Microscopia electrónica de barrido (HR-SEM)	34

3.3.3	Barrido de luz dinámica (DLS)	35
3.3.4	Porcentaje de solubilidad	35
3.3.5	Difracción de Rayos-X (XRD)	35
3.3.6	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	36
3.3.7	Análisis termogravimétrico (TGA)	36
3.3.8	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	36
3.4	Etapa 4: Modificación química de los gránulos del almidón	37
3.5	Etapa 5: Realización de prueba de jarras con sus respectivas caracterizaciones	37
4.	Resultados y discusión	39
4.1	Caracterización de almidones nativos de semilla de mango y maíz con sus nanopartículas	39
4.1.1	Análisis químico de los almidones nativos	39
4.1.2	Resultado de la síntesis de Nps por nanoprecipitación	41
4.1.3	Análisis morfológico por HR-SEM de almidones nativos y sus Nps	43
4.1.4	Tamaño de los aglomerados de Nps por barrido de luz dinámico (DLS)	45
4.1.5	Análisis de porcentaje de solubilidad de los almidones nativos y sus Nps	46
4.1.6	Análisis estructural por difracción de rayos x (XRD) de los almidones nativos y sus Nps	48
4.1.7	Temperatura de gelatinización (DSC) de los almidones nativos	50
4.1.8	Análisis por degradación térmica (TGA) de los almidones nativos y sus Nps	52
4.1.9	Grupos funcionales de almidones nativos, modificados y sus Nps por FTIR	56
4.2	Etapa 2: Prueba de jarras coagulación/floculación	60
4.2.1	Análisis de turbidez como principal parámetro	63
4.2.2	Análisis de pH	64
4.2.3	Análisis de conductividad eléctrica	65
4.2.4	Análisis de color aparente	66
5.	Conclusiones y trabajos futuros	71
5.1	Conclusiones	71
5.2	Recomendaciones	72

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Estructura del grano de maíz.....	8
Figura 1-2: Composición semilla de mango.....	10
Figura 1-3: Composición de las macromoléculas que componen el almidón	12
Figura 1-4: Morfología típica de los gránulos de almidón: (a) maíz, (b) papa, (c) yuca, (d) plátano	12
Figura 1-5: Estructura del gránulo almidón (crecimiento de anillos concéntricos)	13
Figura 1-6: Estructuras cristalinas de amilosa.	14
Figura 1-7: Fase nemática y esméctica de la amilopectina.....	15
Figura 1-8: Ejemplos de nanopartículas de diferentes fuentes	17
Figura 1-9: Proceso de nanoprecipitación.	18
Figura 1-10: Proceso de acetilación, intercambio de grupos hidroxilo por grupos acetilo.19	
Figura 1-11: Proceso de coagulación/floculación. a) sistema coloidal, b) coagulación, c) floculación.	21
Figura 3-1: Extracción del almidón de semilla de mango del cotiledón, a) mango común, b) extracción de la pulpa, c) limpieza y extracción del cotiledón, d) molienda húmeda y precipitación del almidón, e) centrifugación del almidón y f) obtención del almidón.	32
Figura 3-2: Extracción del almidón de maíz, a) remojo de los gránulos, b) molienda húmeda y precipitado del almidón, c) centrifugado del almidón y d) obtención del almidón.	33
Figura 3-3: Síntesis de nanopartículas de almidón de semilla de mango y maíz.	34
Figura 4-1: Nanoprecipitación con diferentes concentraciones de etanol.	42
Figura 4-2: Micrografía SEM almidón (a y b) de mango y (c y d) almidón de maíz.	44
Figura 4-3: Micrografía SEM de almidón de semilla de (a y b) mango y (c y d) maíz.....	45
Figura 4-4: Tamaño de nanopartículas (a) semilla de mango (b) maíz.	46
Figura 4-5: Difractogramas almidón de semilla de mango y maíz.....	49
Figura 4-6: Difractogramas de almidones nativos y sus nanopartículas a) semilla de mango b) maíz.	50
Figura 4-7: Termogramas almidón de mango y almidón de maíz.	51
Figura 4-8: Termogramas almidón de semilla de mango y almidón de maíz.	52
Figura 4-9: Termograma de nanopartículas de almidón de semilla de mango sus Nps. .	54
Figura 4-10: Termograma de nanopartículas de almidón de maíz y sus Nps.	55
Figura 4-11: Espectrogramas de almidones nativos.	56

Figura 4-12: Espectrogramas de almidones nativos y almidones acetilados: a) almidón de semilla de mango y acetilado, b) inserción del grupo acetilo-almidón semilla de mango, c) almidón de maíz y acetilado y d) inserción del grupo acetilo-almidón de maíz. 59

Figura 4-13: Espectrogramas de almidones nativos y sus Nps: a) semilla de mango y b) maíz..... 60

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 4-1: Análisis químico almidón de semilla de mango (% base húmeda).....	40
Tabla 4-2: Análisis Químico del almidón de maíz (% base húmeda) (Pineda Gómez, 2012).....	40
Tabla 4-3: Contenido de minerales de almidón de mango comparado con otras fuentes de almidón (mg/100g).....	41
Tabla 4-4: Porcentaje de solubilidad a temperatura ambiente de almidones nativos y sus Nps.....	47
Tabla 4-5: Parámetros característicos de cada termograma: T_0 , temperatura inicial, T_p , temperatura pico, T_f , temperatura final, Δm , pérdida de masa.	53
Tabla 4-6: Grupos funcionales encontrados en el almidón según referencias citadas. ...	57
Tabla 4-7: Parámetros iniciales del agua sin tratar.	60
Tabla 4-8: Dosis coagulante sulfato de aluminio [0.005 g/mL] (solución madre).....	61
Tabla 4-9: Dosis floculante al usar almidón de maíz.....	61
Tabla 4-10: Dosis de floculante al usar almidón de semilla de mango.....	61
Tabla 4-11: Sustitución parcial por nanopartículas de almidón de maíz.	62
Tabla 4-12: Sustitución parcial por nanopartículas de almidón de semilla de mango.	62
Tabla 4-13: Valores de los parámetros con floculante de solo nanopartículas.....	63
Tabla 4-14: Color aparente de la prueba de jarras con las mejores dosis.....	66

Introducción

El almidón es un biopolímero abundante en la naturaleza que está presente en tubérculos, semillas y raíces que es obtenido al realizar el proceso de fotosíntesis. Este biopolímero es ampliamente utilizado en las industrias como aglutinante, transporte de drogas, tratamiento de aguas, farmacéutica, plásticos biodegradables, entre otras (Ferraz et al., 2019a). En Colombia se encuentran gran variedad de fuentes de almidón, utilizadas en la industria alimenticia, pero también hay fuentes innovadoras como la almendra de la semilla de mango, considerado un desecho agrícola, que podría ser aprovechado descubriendo sus propiedades a partir de la investigación. La adecuada reutilización de los residuos permite disminuir la contaminación originada por estos y generar nuevos materiales que contribuyan con la limpieza del medio ambiente.

El mango es la cuarta fruta de mayor consumo a nivel mundial por lo que se generan gran cantidad de desechos que pueden ser explotados para la obtención de almidón y otro tipo de componentes como grasas y aceites (Kittiphoom, 2012). El procesamiento del mango requiere la extracción de la pulpa para ser convertida en producto final lo cual produce residuos como la cascara y la semilla que pueden ser aprovechados para la obtención del almidón y así ser usado en diferentes industrias como materia prima. Por tal razón el cotiledón el cual se encuentra en el interior de la semilla es una fuente valiosa del carbohidrato y otros componentes químicos que pueden ser extraídos de una fuente que es considerada desecho orgánico.

Por otra parte, el maíz es una de las fuentes más conocidas y su cultivo se ha extendido alrededor del mundo. La principal fuente de obtención de almidón es obtenida del maíz con un 83% en producción mundial y con un promedio de cultivo de 5.2 toneladas/hectárea. El maíz es mayormente almidón entre un 64 a 78% en peso seco. Además, está compuesto por proteína (9.91%), grasas (4.45%), fibra (9.5%), humedad (16.7%) y otros componentes. Esta fuente ha sido ampliamente estudiada por lo cual se tiene como referente para ser comparada con otros almidones (BeMiller & Whistler, 2009).

Actualmente los materiales más usados en aplicaciones industriales son los materiales en estado nanométrico porque potencian las propiedades con las que cuentan, exhiben nuevas propiedades y generan nuevas aplicaciones. Por tal motivo es de gran interés el estudio de estos materiales para descubrir cómo se ven afectadas sus propiedades debido a la reducción de tamaño y aumento de su área/volumen.

La coagulación/floculación es una de las técnicas más comunes usadas para el tratamiento de aguas residuales. El proceso empieza cuando es agregado a la solución coloidal el coagulante, el cual hace que las partículas se polaricen para así empezar a formar partículas más grandes llamadas flóculos. En el proceso de floculación ocurre una desestabilización de las partículas contenidas en la solución debido a su peso por lo cual estas tienden a sedimentarse formando lo que se conoce como lodos haciendo que la remoción de estas partículas sea más fácil (Herrera, 2015; Restrepo, 2009).

Este trabajo de investigación estuvo enfocado en la síntesis de nanopartículas (Nps) de almidón extraídas de una fuente común como lo es el maíz y la utilización de una nueva fuente como lo es la almendra de la semilla de mango. Para la síntesis de las nanopartículas se usó el método químico nanoprecipitación debido a que es eficiente, de bajo costo y reproducible. Además, la investigación requirió de conocer el comportamiento de estos almidones al ser reducidos de tamaño para así proponer una posible aplicación tal como floculante en el proceso de tratamiento de aguas residuales. Cabe anotar que actualmente se encuentran reportes del uso del almidón en su tamaño natural como floculante, pero hasta lo mejor de nuestro conocimiento, no se ha probado el uso de nanopartículas con este fin.

En texto está distribuido de la siguiente manera: en el capítulo 1, se encuentra una corta descripción del estado del arte que antecede la investigación junto con un marco teórico el cual proporciona el conocimiento previo que ayuda a entender el objeto de estudio. En el capítulo 2, se da a conocer el planteamiento del problema, la justificación, las preguntas problema y los objetivos de la investigación. En el capítulo 3, se conoce la metodología con la cual se hizo el desarrollo experimental de la investigación, los procedimientos realizados junto con las técnicas empleadas y sus caracterizaciones. En el capítulo 4, se

encuentran los resultados con su respectiva discusión. Finalmente, en el capítulo 5, se encuentran las conclusiones que se obtuvieron de la investigación.

1.Revisión del estado del arte y marco teórico

1.1 Revisión del estado del arte

El almidón es obtenido cuando se produce la fotosíntesis en las plantas para el almacenamiento de energía. Es un biopolímero compuesto por dos macromoléculas en donde su unidad principal de repetición es la glucosa ($C_6H_{12}O_6$). El almidón es un biopolímero considerado un material avanzado porque es utilizado en innumerables aplicaciones desde aglutinante en la industria del papel hasta ser usado como vehículo para el transporte de drogas en humanos (Ogunsona et al., 2018). El almidón es de origen natural, biodegradable y presenta propiedades únicas como la gelatinización, retrogradación, se convierte en pasta o en gel, entre otras. Los almidones que han sido más estudiados son maíz, papa, plátano, sorgo, trigo, yuca y arroz entre los más conocidos y la mayoría provenientes de tubérculos debido a que tienen mayor cantidad de almidón almacenado (H. Kim et al., 2013; H.-Y. Kim et al., 2012; Mutis González, 2019; Sun et al., 2014).

Actualmente se conoce que las partículas de menor tamaño (nanómetros) cambian sus propiedades y producen nuevos fenómenos por su alta relación área/volumen de modo que pueden ser usados para generar nuevas aplicaciones o mejorar las que ya se tienen. Un ejemplo claro es la utilización de nanopartículas de almidón como estabilizador en emulsiones debido a su menor tamaño, mayor área superficial, no toxico, biocompatible, biodegradable y bajo costo (Jeevahan & Chandrasekaran, 2019; H.-Y. Kim et al., 2015; Marta et al., 2023).

En el estudio realizado por Yan et al., 2017 sintetizaron nanopartículas de maíz por medio de nanoprecipitación las cuales fueron secadas a diferentes condiciones. La cristalinidad se ve afectada por el secado debido a que este proceso controla la cristalinidad de las nanopartículas porque se da energía a las estructuras para que se organicen volviéndolas

más cristalinas y el secado hace que las nanopartículas puedan dispersarse más fácilmente en agua. Por otro lado, según Chang et al., 2017, el método químico nanoprecipitación es eficiente, pero puede mejorarse usando ultrasonido para así controlar mejor el tamaño de las nanopartículas haciéndolo más eficiente y de bajo costo. Este autor encontró que después de tratar las nanopartículas con ultrasonido por 30 min su viscosidad disminuía junto con el tamaño de partícula obteniendo nanopartículas uniformes. Según Aschenbrenner et al., 2013; Hu & McClements, 2015, la nanoprecipitación es un método prometedor para la producción de nanopartículas porque permite tener control sobre su tamaño, es simple, no necesita de equipos o procedimientos especiales, es eficiente, no contamina y se obtienen nanopartículas amorfas.

En el estudio realizado por H. Kim et al., 2013 se sintetizaron nanopartículas de maíz ceroso por medio de hidrólisis ácida asistida por ultrasonido. La síntesis duró 7 días a 40°C con ultrasonido a diferentes amplitudes (20-40%) y duración de 30 min y 60 min/ día. El tratamiento con ultrasonido juega un papel importante en la redispersión de las nanopartículas evitando que se segreguen cuando se hidrolizan y no forman micropartículas. Según J. Kaur et al., 2018, por el método químico hidrólisis ácida se obtienen nanocristales producidos por la disrupción de los dominios amorfos en el granulo generados por la gelatinización del almidón.

Las nanopartículas de almidón de maíz han sido las más estudiadas en los últimos años conociéndose un poco sobre el comportamiento de éstas. Sus características vienen determinadas por la fuente botánica, el proceso de extracción del almidón y la síntesis de las nanopartículas. Además, se han obtenido nanopartículas de otros tipos de fuentes como se describirán a continuación.

En el estudio realizado por Pérez Herrera et al., 2017, se sintetizaron nanopartículas de trigo, avena, cebada y papa por medio de hidrólisis ácida en donde se obtuvieron partículas con gránulos redondos y ovalados. El tamaño de las nanopartículas dependió del tipo de estructura que presenten (tipo A y B) y la temperatura en la que se sintetizan las nanopartículas, mayor temperatura menor tamaño.

En el estudio realizado por Chin et al., 2011 se sintetizaron nanopartículas de sago por medio de nanoprecipitación usando surfactantes para controlar el tamaño de las nanopartículas. Presentaron gránulos esféricos y el uso de surfactante redujo la gelación de éstas obteniéndose partículas más pequeñas.

En el estudio realizado por Minakawa et al., 2019 se sintetizaron nanopartículas de maíz, yuca y ñame por medio de ultrasonido. Las Nps obtenidas tienen gránulos esféricos con baja o ninguna cristalinidad y no son estables térmicamente ya que las estructuras que lo conformaban fueron destruidas por el proceso de síntesis.

En el estudio realizado por Acevedo-Guevara et al., 2018 se sintetizaron nanopartículas de plátano con síntesis verde dopadas con curcumina presentando gránulos alargados con alta cristalinidad utilizados como nanovehículos.

En el estudio realizado por Qin et al., 2016 se sintetizaron nanopartículas de maíz ceroso, maíz común, maíz con alto contenido de amilosa, papa, yuca, papa dulce y melocotón por medio de nanoprecipitación presentando gránulos con forma esférica, ovalada e irregular. Tienen estructura amorfa y presentan baja temperatura de gelatinización indicando que gelatinizan más fácilmente por lo que están conformadas por una hélice que es más susceptible a la temperatura.

En la literatura consultada hasta el momento solo se encontró un reporte a cerca de la síntesis de nanopartículas de almendra de la semilla de mango, en el cual las nanopartículas son comparadas con otros tipos de nanopartículas obtenidas de otras fuentes botánicas. Las nanopartículas extraídas de la semilla de mango presentan un mayor tamaño, tienen un patrón de difracción tipo A y mayor degradabilidad (Nain et al., 2022). Mayormente se encuentran reportes sobre la extracción del almidón de esta semilla. Según M. Kaur et al., 2004 la morfología del almidón de mango tiene gránulos ovalados y elípticos. El tamaño se ve afectado por el contenido de amilosa que el gránulo contenga, mientras menos amilosa este posea menor es el tamaño del gránulo (M. Kaur et al., 2004). La temperatura de gelatinización encontrada es mayor que en otros tipos de almidones como el almidón de papa y maíz. En el estudio realizado por Ferraz et al., 2019a la harina extraída de la semilla del mango contiene 78.26% de almidón con lo cual resulta una fuente que puede ser aprovechada para una posible aplicación.

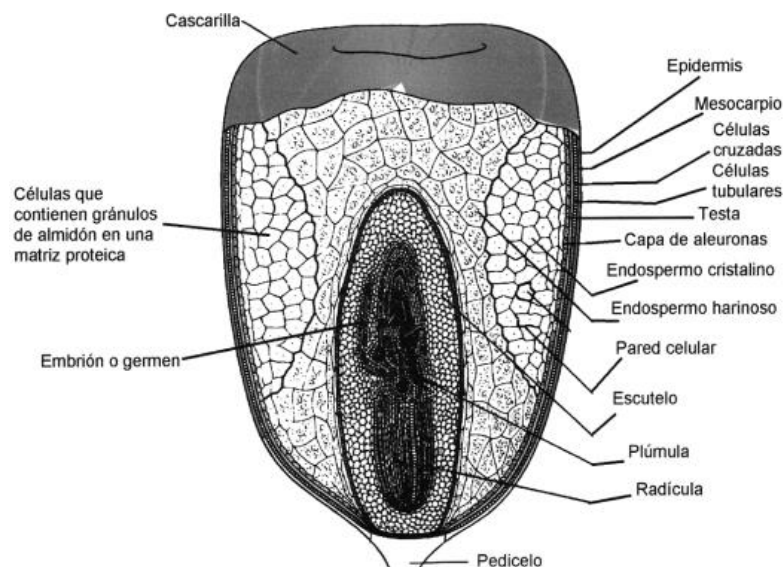
Como se puede observar, hace falta el estudio de las Nps obtenidas de la almendra de la semilla de mango ya que se conoce un poco su comportamiento cuando está en forma de gránulo nativo y no cuando se encuentra en nanómetros. Además, hace falta explorar más sus posibles aplicaciones.

1.2 Marco teórico

1.2.1 Maíz

El maíz es un cereal el cual es ampliamente cultivado alrededor del mundo puesto que es resistente a plagas lo cual facilita su cultivo. El grano de maíz está compuesto por tres partes: pericarpio, endospermo y germen (ver Figura 1-1). El pericarpio es la capa envolvente del grano dentro de la cual se encuentra el endospermo y germen. Además, se compone de aproximadamente el 80% de fibra. El endospermo es una capa que contiene la mayor cantidad de minerales del grano. El germen se constituye principalmente por lípidos (2.17-4.43%), carbohidratos (44.8-69.6%) y proteínas (4.5-9.87%), y en menor proporción almidón (72% aproximadamente), cenizas (1.10-2.95%) y fibra (2.10-26.77%) (Urango, 2018). En el endospermo ocurre la síntesis y acumulación del almidón en el grano (Watson, 1987).

Figura 1-1: Estructura del grano de maíz (Tovar Benítez, 2008).



El grano de maíz está compuesto por almidón en su mayoría el cual está distribuido en dos macromoléculas amilosa (25-30%) y amilopectina (70-75%). Las macromoléculas se componen por cadenas helicoidales las cuales se asocian para formarlas, la amilosa no es soluble en agua, pero se puede enlazar partículas hidratadas a través de puentes de hidrogeno. La amilopectina es parcialmente soluble en agua caliente (Urango, 2018). Por ende, el carácter hidrófobo del almidón y su poca reacción con solventes.

1.2.2 Mango

Cada año se producen más de 865 millones de toneladas de fruta alrededor del mundo. El mango es la cuarta fruta tropical más consumida a nivel mundial y la quinta en distribución (FAO, 2019). India es el país que más produce esta fruta tropical con un 50% de la producción mundial, seguido por China. El mango es originario de Asia perteneciente a la especie *Mangifera indica*, la cual tiene más de 70 especies. La más conocida y consumida es la especie *Mangifera indica* L.

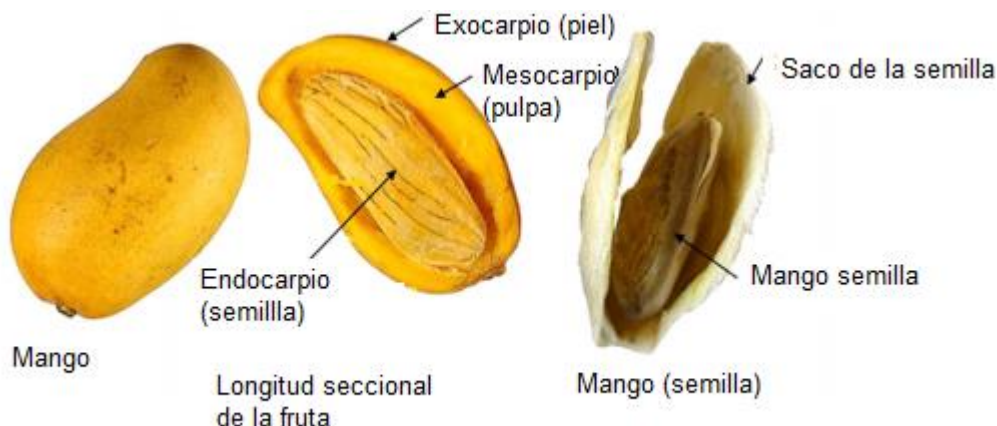
Actualmente se pueden encontrar más de 1000 especies de cultivos de mango que varían en forma, color y tamaños. El tipo de mango que se comercializa se divide en dos clases según el color de la piel (amarillo y rojo). Los mangos con piel roja provienen de las variedades Hansen, Tommy Atkins, Keitt, Ken y Palmer. Se caracterizan por tener gran demanda, alta área de cultivo, pulpa dulce y bajo contenido de fibra. Los mangos con piel amarilla provienen de las variedades Afonso y Totapuri. Además de ser consumido directamente, la mitad de la producción es usada en jugo, néctar, puree, trozos y jalea (Nadeem et al., 2016).

Actualmente el mango se produce en todas las regiones tropicales del mundo debido a su dulzor, gusto exótico y succulencia. Esta fruta contiene gran cantidad de componentes bioactivos que ayudan a la salud humana y además colabora en la prevención de enfermedades. Los fitoquímicos tienen alta capacidad antioxidante, microbiológica, anti-cáncer y evitan actividades proliferas por tal motivo pueden ser usados en las industrias alimentarias, cosméticas y farmacéuticas.

El centro del mango viene compuesto por una capa externa que recubre la semilla. La semilla es la parte principal del centro que corresponde entre el 9-40% de la masa total de

la fruta. Es una semilla aplanada oblonga la cual es fibrosa en su superficie con un color amarillento. En su interior se encuentra el cotiledón el cual tiene la misma forma de la semilla que lo encapsula, pero tiene una superficie lisa y un color blanco hueso (ver Figura 1-2).

Figura 1-2: Composición semilla de mango (Mwaurah et al., 2020).



Según se encuentra reportado por Mwaurah et al., 2020 La semilla de mango está compuesta por el endocarpio (29%), semilla (69%) y testa (3%). Además, contiene de 32.34% a 76.81% carbohidratos, de 6% a 15.2% grasa, de 6.365 a 10.02% proteína, de 0.26% a 4.69% fibra cruda y 1.46% a 3.71% ceniza en peso seco.

El cotiledón de mango contiene proteína cruda, aceite, ceniza, fibra cruda, carbohidratos y vitaminas los cuales varían según el tipo de planta, clima, estado de madurez, tiempo de cosecha y método de extracción. El cotiledón también se compone de minerales elementales como potasio, magnesio, fosforo, calcio y sodio (Kittiphoom, 2012). La semilla contiene vitaminas como provitamina A, vitamina E, K, C, B1, B2, B6, B12, las cuales reducen los procesos oxidativos en nuestro cuerpo (Fowomola, 2010).

En el procesamiento de la fruta se generan desechos como son la piel y la semilla. La semilla constituye entre un 17-22% de la materia prima en la cual su mayor componente es el almidón. El cotiledón contiene diferentes tipos de constituyentes como grasa (44-48% saturada y 52-56% insaturada) (Solís-Fuentes & Durán-de-Bazúa, 2011), proteína (leucina, valina y lisina). Además, contiene polifenoles y fitosteroles como campesterol, citosterol y tocoferol los cuales son antioxidantes naturales. Por tal razón la utilización de la semilla es

una económica manera de reducir la contaminación causada por este desecho y es factible la extracción de diferentes componentes químicos orgánicos e inorgánicos.

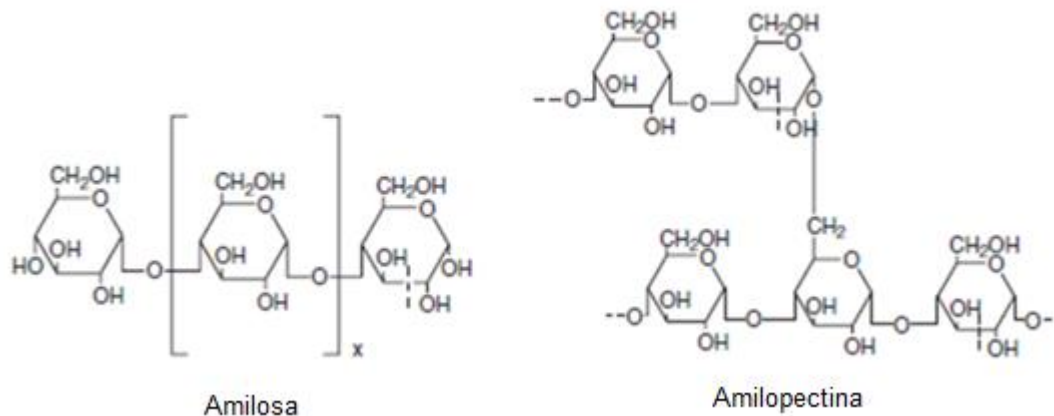
La harina de la semilla de mango contiene baja cantidad de proteínas, alta concentración de aminoácidos esenciales como leucina, arginina, valina, histidina, lisina entre otros (Abdalla et al., 2007). También se encuentran minerales como potasio, fosforo, magnesio (Torres-León et al., 2016) y vitaminas como A, E, K y C.

Aproximadamente entre el 30% al 50% de la materia prima es desechada. Esta materia tiene alto contenido de humedad y carga bacteriana por lo cual resulta en varios problemas ambientales como polución del agua, efecto invernadero entre otros. Lo primero en descomponerse es la piel ya que es fácilmente accesible para los microorganismos mientras la semilla toma más tiempo. Reciclar esta materia desechable puede reducir la contaminación y costos proveyendo nuevos productos útiles.

1.2.3 Almidón

El almidón es un biopolímero de origen natural, renovable y biodegradable que es utilizado en farmacéutica, bioplásticos, tratamiento de aguas o en la industria alimenticia como reemplazos de grasa, emulsionante entre muchos otros usos. Se encuentra en mayor proporción en los tubérculos puesto que al hacer la fotosíntesis sintetizan los carbohidratos en formaciones granulares densos y semicristalinos. El almidón es poco soluble en agua fría. Está compuesto de las macromoléculas amilosa y amilopectina que son cadenas poliméricas conformadas por la glucosa como unidad principal de repetición (ver Figura 1-3). La amilosa está formada por cadenas lineales cuyo grado de polimerización está en el rango de 100 a 2000 unidades de repetición; posee enlaces en α -D-(1-4). La amilosa es considerada como un polímero de bajo peso molecular mientras que la amilopectina tiene cadenas de glucosa ramificadas con un pequeño porcentaje de enlaces en α -D-(1-6). Este es un polímero con alto peso molecular que está compuesto de más o menos 40000 repeticiones de la unidad principal, y es uno de los polímeros con mayor longitud conocidos. Las ramificaciones de la amilopectina pueden formar clúster lo cual proporciona la estructura semicristalina del gránulo de almidón (Pineda Gómez, 2012).

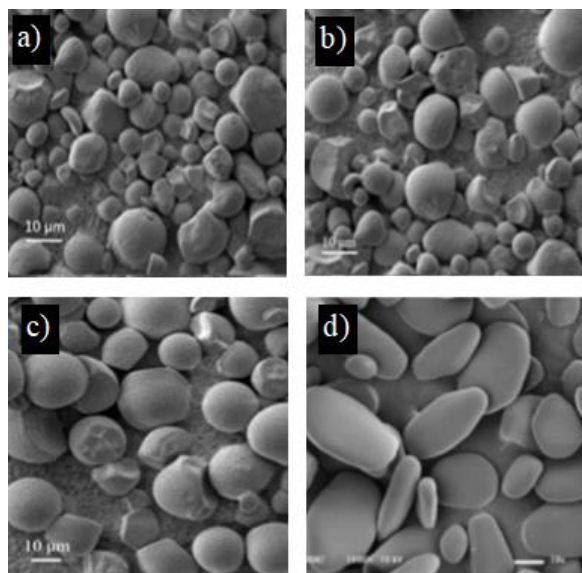
Figura 1-3: Composición de las macromoléculas que componen el almidón (BeMiller & Whistler, 2009).



1.2.4 Morfología del almidón

La forma de los gránulos de almidón depende de su fuente botánica ya que cada uno sintetiza los polisacáridos de forma diferente. La Figura 1-4 muestra algunos de estos gránulos de diferentes fuentes de almidón encontrándose formas esféricas, ovaladas, lenticulares o poliédricas, entre otras. Los tamaños varían entre 2 y 100 μm de diámetro (Glaring et al., 2006; Zhang et al., 2006) dependiendo de la fuente botánica del cual sea extraído el almidón.

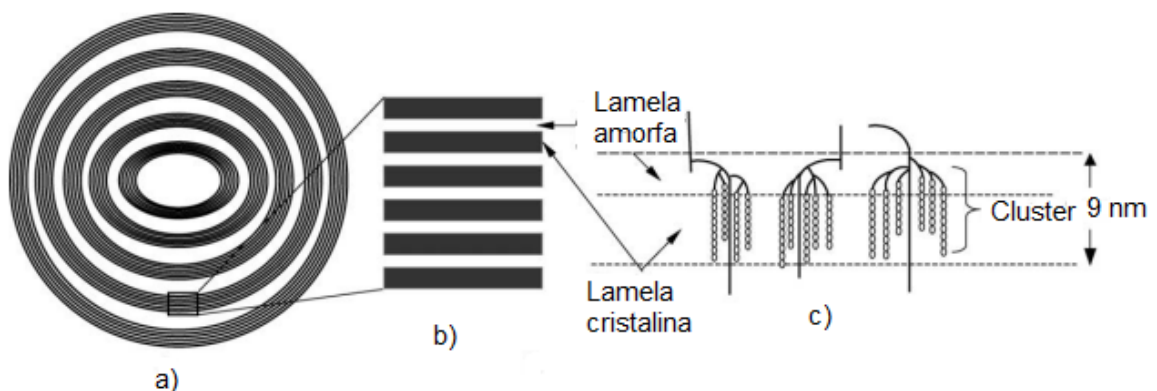
Figura 1-4: Morfología típica de los gránulos de almidón: (a) maíz, (b) papa, (c) yuca, (d) plátano (Pelissari et al., 2012; Qin et al., 2016).



1.2.5 Estructura del almidón

El modelo estructural más aceptado hoy en día para el gránulo de almidón es la organización en forma de anillos concéntricos que crecen desde el hilio (centro) en donde se encuentra zonas o lamelas amorfas y cristalinas alternadas (ver Figura 1-5), por lo cual, tiene un carácter semicristalino con una periodicidad de 9-10 nm (H. Kim et al., 2015). Las zonas que se repiten están conformadas por lamelas que representan las cadenas de amilosa y amilopectina. Las lamelas cristalinas son cadenas cortas de amilopectina ramificadas llamadas A y B1 (Tester et al., 2004). Las ramificaciones tipo A son cadenas más cortas y externas mientras las ramificaciones tipo B1 son más largas y se unen por medio de enlaces glucosídicos α -D-(1-6) donde se permite estabilizar la estructura formando doble hélices unidas por puentes de hidrogeno y enlaces van der Waals produciéndose la estructura semicristalina. Los enlaces por puentes de hidrogeno ocurren por la atracción electrostática entre el oxígeno y el hidrogeno por los electrones más externos de estos átomos para completar el octeto y quedar estables con la mínima energía requerida. El oxígeno como tiene más electrones en el último nivel es el átomo aceptor de electrones mientras el hidrógeno al tener menos electrones es el átomo donante. Este enlace es muy particular puesto que es el más fuerte entre los otros tipos de enlaces (débiles y van der Waals).

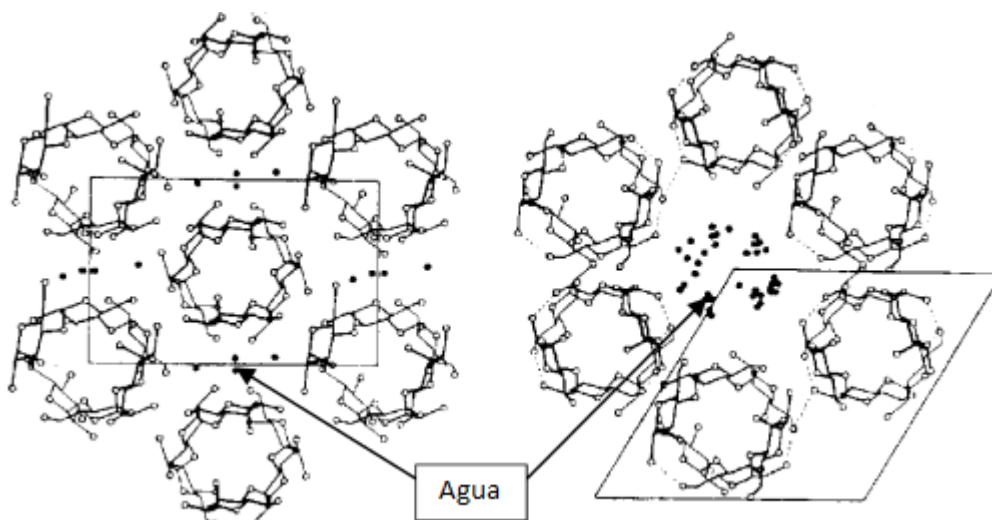
Figura 1-5: Estructura del gránulo almidón (crecimiento de anillos concéntricos) (Pineda Gómez, 2012; Tester et al., 2004; Waigh et al., 1996).



Hasta el momento solo se conoce la estructura cristalina de la amilosa que puede presentar dos empaquetamientos (identificados popularmente como tipos A y B), que desde un punto

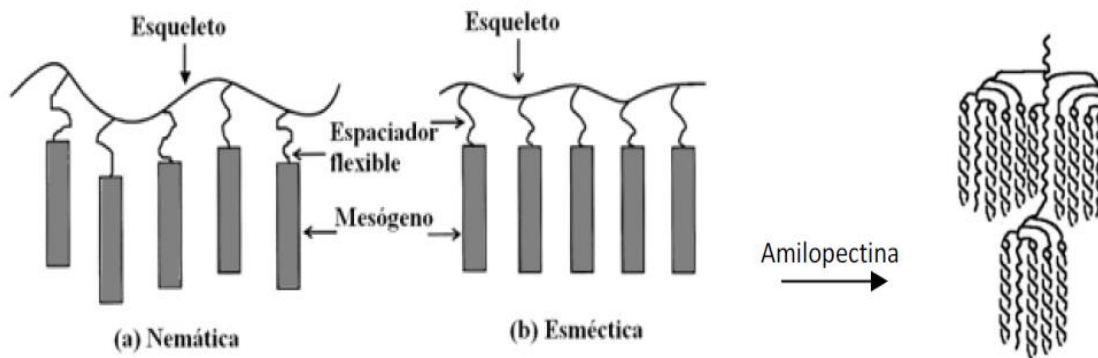
de vista físico corresponden a una estructura monoclinica con parámetros de red, $a=2.12$ nm, $b=1.17$ nm, $c=1.06$ nm y $\gamma=123.5^\circ$, y otro con conformación hexagonal con parámetros de red, $a=b=1.85$ nm, $c=1.04$ nm, con 36 moléculas de agua por celda unitaria (ver Figura 1-6) (Pérez Herrera et al., 2017). La característica de la estructura de tipo A es que presenta empaquetamientos estrechos de las cadenas helicoidales separados por una molécula de agua mientras la característica de la estructura de tipo B es que presenta empaquetamientos más abiertos y las moléculas de agua se encuentran en el centro rodeada por seis hélices dobles (H.-Y. Kim et al., 2015).

Figura 1-6: Estructuras cristalinas de amilosa (Hsien-Chin et al., 1978; Imberty et al., 1991).



Actualmente, la estructura más acertada de la amilopectina es la estructura de cristal líquido en donde se considera la conformación de ésta debido a las cadenas desiguales que en ella se encuentran. En este modelo entidades rígidas llamados mesógenos están unidos a esqueletos por medio de espaciadores flexibles (ver Figura 1-7). Los mesógenos son grupos aromáticos que se unen al esqueleto por medio de un grupo álcali (Waigh et al., 1998). Cuando los espaciadores flexibles no son lo suficientemente flexibles o son cortos el equilibrio domina sobre el esqueleto, los mesógenos no pueden estar alineados y se da la fase nemática mientras que si hay desacople en los mesógenos y el esqueleto se da la fase esméctica en donde los mesógenos tienden a alinearse con el esqueleto (Pineda Gómez, 2012).

Figura 1-7: Fase nemática y esméctica de la amilopectina (Pineda Gómez, 2012).



1.2.6 Propiedades del almidón

La gelatinización es la propiedad más importante del almidón, es un proceso de orden-desorden que ocurre por el calentamiento en presencia de agua u otro solvente en donde se pierde la cristalinidad del polímero. Éste se convierte en una sustancia viscosa debido a la interrupción de los puentes de hidrogeno entre cadenas, el agua que contiene el grupo $-OH$ reacciona con los radicales libres (hidroxilos) de la glucosa (Donovan, 1979; Maaruf et al., 2001), por lo que el almidón adsorbe más fácilmente agua y, por último, como las cadenas han sido desorganizadas se obtiene una estructura amorfa. Además, la gelatinización se ve afectada por el tipo de almidón, el tamaño de los gránulos, la velocidad de calentamiento, contenido de humedad entre otros (Pineda-Gómez et al., 2010).

La retrogradación es un proceso de recristalización que ocurre posterior a la gelatinización. Cuando el gránulo está gelatinizado las cadenas se encuentran en un estado de desorden y desequilibrio por lo cual a medida que se enfría y con el paso del tiempo las cadenas tienden a reacomodarse para llegar al estado de mínima energía ocurriendo una recristalización. El proceso de retrogradación es afectado por el pH, el tiempo de cocción, la fuente botánica, la temperatura y presencia de solutos (Biliaderis et al., 1986; Tan et al., 2004; Zobel, 1988).

La viscosidad es la oposición de un fluido a moverse cuando se le es aplicada una fuerza externa o es la resistencia a la deformación de un fluido (Pineda Gómez, 2012). Una de las formas de determinar la viscosidad del almidón es someterlo a una fuerza externa

cuando se encuentra en solución (almidón-agua) con calentamiento. Inicialmente ocurre el hinchamiento de los gránulos por adsorción de agua, mientras la fuerza de cizalla se encarga de romperlos para hacerlos perder la forma, los gránulos llegan al punto máximo de hinchamiento y ocurre la disrupción de los enlaces lo que provoca el desorden en las macromoléculas que lo conforman produciéndose una mezcla gelatinosa que se opone a la fuerza externa ocasionando el desarrollo de la viscosidad. La mezcla gelatinosa se deja enfriar y a medida que pasa el tiempo esta llega a su viscosidad final.

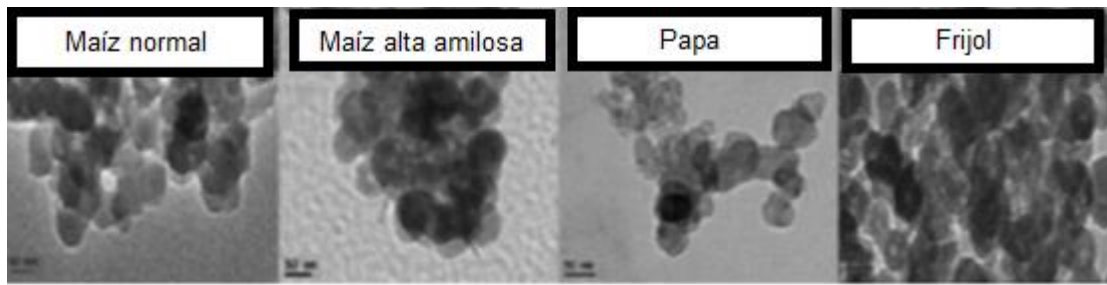
1.2.7 Nanopartículas (Nps)

Las nanopartículas son partículas cuyos tamaños están en el orden de nanómetros. Son consideradas nanopartículas con tamaños menores a 100 nm, las cuales pueden ser obtenidas de materiales orgánicos e inorgánicos. Las nanopartículas inorgánicas pueden ser obtenidas de diferentes tipos de metales como: oro, hierro, platino entre otros (Lue, 2001); mientras las orgánicas pueden ser obtenidas de almidón, el cual es un material muy abundante en la naturaleza (Qiu et al., 2019). Las nanopartículas tienen la característica que al ser de tamaño nanométrico sus propiedades como aumento del área superficial en cuanto a su volumen tiende a ser muy útil al momento de ser usadas en algunas aplicaciones puesto que mejoran algunas propiedades o generan nuevas aplicaciones.

1.2.8 Nanopartículas de almidón

Las nanopartículas de almidón son partículas del tamaño de nanómetros (ver Figura 1-8), estas son utilizadas en llenado de material compuesto por su tamaño y biodegradabilidad. Además, pueden ser utilizadas en la industria de alimentos, cosméticos y farmacéutica. Las nanopartículas son obtenidas por métodos físicos o químicos que pueden alcanzar tamaños del orden de más o menos 50 nm con formas esféricas, ovaladas, poliédricas entre otras, que dependen de las características del gránulo de almidón y del método de obtención de las nanopartículas (LeCorre et al., 2011).

Figura 1-8: Ejemplos de nanopartículas de diferentes fuentes (H.-Y. Kim et al., 2012)



El principal objetivo del uso de nanopartículas es el de desarrollar nuevas herramientas y materiales en distintas áreas estudiando los nuevos fenómenos asociados a la reducción de tamaño de estas partículas. Según LeCorre et al., (2011), la morfología de las nanopartículas está relacionada con la estructura cristalina del almidón original. Los nanocristales producidos por almidones de tipo A tienen forma cuadrada mientras los almidones de tipo B producen formas redondas (LeCorre et al., 2011). La cristalinidad y las propiedades térmicas también cambian cuando se reducen de tamaño.

1.2.9 Métodos de obtención de nanopartículas de almidón

Los métodos usados para la obtención de nanopartículas son los físicos y químicos. Entre los métodos físicos se encuentran: alta presión homogeneización, ultrasonido y extrusión reactiva (Acevedo-Guevara et al., 2018; Shi et al., 2011; Song et al., 2011). En los métodos químicos se tienen hidrólisis ácida, tratamiento enzimático y nanoprecipitación, entre otros (Agi et al., 2019; H.-Y. Kim et al., 2012; Sun et al., 2014). Los métodos químicos son los más comunes puesto que brindan una fácil operación en el proceso, son de bajo costo y se tiene un buen control sobre el tamaño de las nanopartículas, mientras que los métodos físicos necesitan de equipos de alto costo y no se obtienen nanopartículas con tamaños menores a 100 nm. A continuación, se describen dos de los métodos que se reportan como los más eficientes para la obtención de Nps.

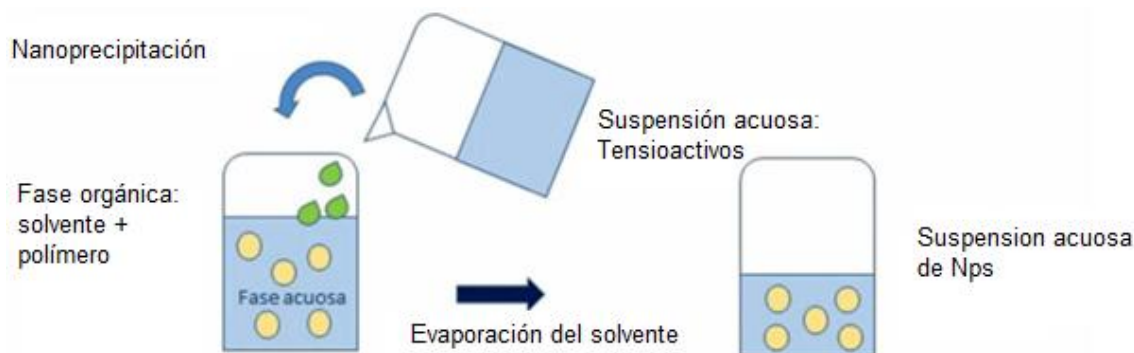
La **nanoprecipitación** es un método químico muy común usado para la obtención de nanopartículas de almidón que permite tener el control sobre el tamaño de partículas; es un proceso rápido y reproducible. El método consiste en preparar una solución de almidón el cual es adicionado a un solvente (hidróxido de sodio-etanol), este hace que el polímero se precipite en un tamaño nanométrico. El método se basa en la deposición interfacial del

polímero seguido del desplazamiento del solvente miscible en agua produciéndose una solución lipofílica (Pelissari et al., 2012, H.-Y. Kim et al., 2015).

El método es coloidal puesto que consiste en disolver una sal del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (medio líquido que a su vez puede jugar el papel de reductor y estabilizante). Inicialmente el tamaño de las partículas puede ser controlado por los reactantes, el reductor y el estabilizante. Por este método se forman dispersiones estables por largos periodos de tiempo.(Urrejola et al., 2018)

En este método el polímero se pone en contacto con acetona y se añade una solución acuosa que contiene tensioactivos (surfactante) (moléculas orgánicas que modifican las fuerzas de atracción entre las sustancias en una solución líquida en la superficie de contacto con un sólido), la acetona es evaporada y las nanopartículas permanecen suspendidas en la solución (ver Figura 1-9) (Urrejola et al., 2018).

Figura 1-9: Proceso de nanoprecipitación (Martínez Fernández, 2019).



Las nanopartículas obtenidas por este método tienen la característica que presentan un tamaño reducido, son uniformes y presentan una forma esférica u ovalada dependiendo de la fuente botánica con tendencia a aglomerarse por su reducido tamaño.

La **hidrólisis ácida** es un método químico, simple y de fácil operación, que consiste en adicionar a una solución de ácido sulfúrico una cantidad de almidón seca, la mezcla es agitada constantemente a 40°C por un tiempo mínimo de 5 días en donde las regiones amorfas del gránulo son atacadas desde el exterior hasta el interior, quedando así las regiones cristalinas. El tamaño de las nanopartículas obtenidas por el proceso es afectado por la fuente botánica, que a su vez determinará el rendimiento y la forma de sus

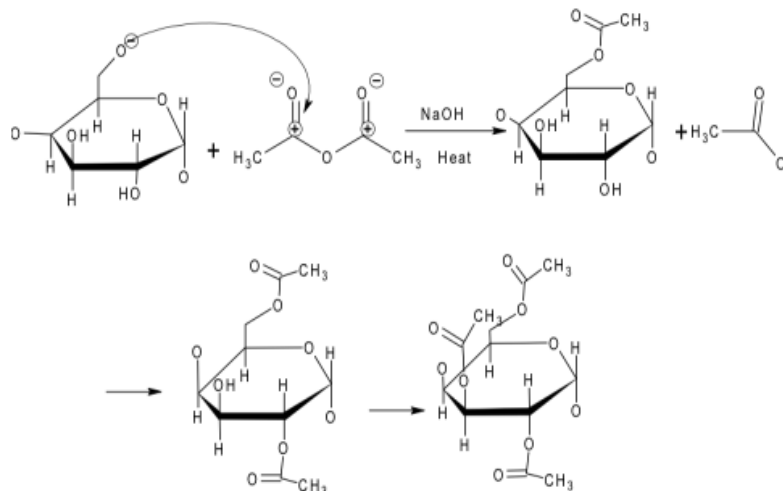
nanopartículas (Sánchez de la Concha et al., 2018). El proceso de hidrólisis se da en tres etapas: rápida, lenta y más lenta (Angellier et al., 2005). En la etapa inicial ocurre la hidrólisis de las regiones amorfas en donde se da una erosión de éstas, en la segunda etapa se da la hidrólisis lenta de los cristales dominantes en el granulo y en la tercera etapa los residuos de los cristales se aglomeran quedando así partículas de unos cuantos nanómetros (Kainuma & French, 1971).

1.2.10 Acetilación

El almidón por sí solo no sirve como floculante ya que no tiene sitios activos que provoquen que se formen los flóculos por lo cual es sometido a un proceso de modificación química llamado acetilación. La acetilación es un método de funcionalización en el cual los radicales libres se unen con un grupo acetilo haciendo que el compuesto químico (almidón) sea más reactivo. Esta modificación altera las propiedades del biopolímero como disminución en la temperatura de gelatinización, retardo en la retrogradación y mejora en la estabilidad térmica (Salcedo-Mendoza et al., 2016)

La acetilación es una modificación química por esterificación, en donde se substituyen grupos hidroxilos (OH) por grupos acetilo ($\text{CH}_3\text{-C=O}$) (ver Figura 1-10), los cuales brindan estabilidad variando las propiedades fisicoquímicas y funcionales en la sustancia donde se realiza el proceso. La acetilación produce cambios en la estructura y en las propiedades funcionales del material en el cual se está haciendo la reacción.

Figura 1-10: Proceso de acetilación, intercambio de grupos hidroxilo por grupos acetilo. (Xu et al., 2004).



Según J. Prieto-Méndez et al., (2010) el almidón es acetilado con anhídrido acético y con una base como catalizador. Se observa una sustitución nucleofílica en un carbono insaturado del anhídrido acético en donde se reemplaza un $-OH$ por un grupo acetilo. Además, los tres diferentes grupos hidroxilo tienen diferente reactividad por la posición en donde se encuentran. El primer $-OH$ en el C6 es más reactivo y la acetilación es llevada a cabo más fácilmente que en los carbonos 2 y 3. De los grupos $-OH$ secundarios, el grupo $-OH$ en el C2 es más reactivo que el del C3 (Xu et al., 2004). La acetilación de los almidones depende de ciertos factores, como la fuente de obtención del almidón, concentración del reactivo, tiempo de reacción y pH. Varios investigadores mencionan que la reacción de acetilación es reversible, mostrando una desacetilación en el almidón (de Graaf et al., 1998; Xu et al., 2004).

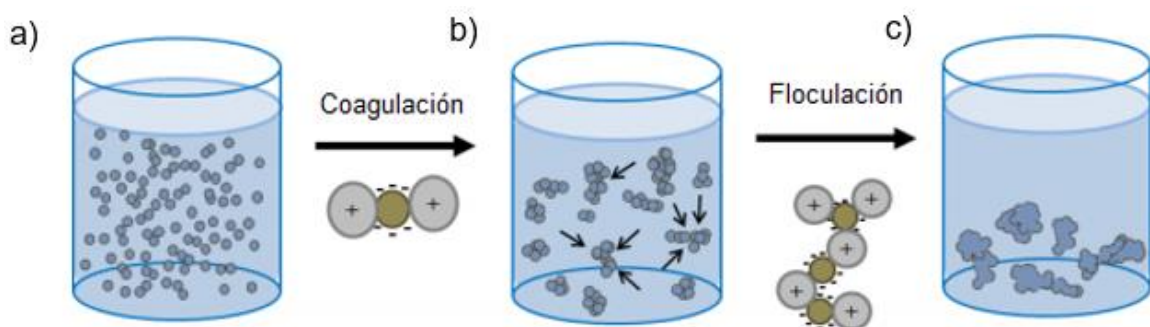
1.2.11 Tratamiento de aguas coagulación/floculación

Entre las técnicas más comunes para el tratamiento de aguas residuales se encuentra la coagulación/floculación. Es un proceso de bajo costo, de fácil operación y no necesita de mucha energía para que el proceso se realice. El proceso de limpieza es iniciado cuando se agrega un coagulante a la solución coloidal para hacer que se formen agregados por medio de adquisición de carga de las partículas para hacerlos más fácilmente decantables. Luego en la floculación ocurre una desestabilización de las partículas de mayor tamaño (flóculos) por la agitación constante de la solución ocasionando colisiones y formando flóculos de mayor tamaño produciéndose la sedimentación (Restrepo, 2009). Generalmente las aguas naturales y residuales contienen partículas suspendidas que al ser de tamaño tan pequeño adquieren carga superficial lo cual impide que se sedimenten fácilmente. Estas partículas con carga se repelen electrostáticamente formando lo que se conoce como sistema coloidal.

La coagulación es un proceso de desestabilización eléctrica de partículas mediante la adición de sustancias químicas llamadas coagulantes. Los coagulantes tienen la particularidad de añadir al agua, electrolitos que van a interactuar con las partículas disueltas para neutralizar la carga y reducir su solubilidad en el medio. Cuando se agrega el coagulante al agua, éste se hidroliza produciendo la desestabilización de las partículas por los productos del proceso de hidrólisis (Acosta, 2006) (ver Figura 1-11b).

La floculación se basa en la aglomeración por medio de agitación moderada del agua en las cuales se encuentran las partículas desestabilizadas durante el proceso de coagulación formando partículas de mayor tamaño y peso específico llamadas flóculos. Inicialmente se forman microfloculos los cuales aumentan su peso a medida que el tiempo pasa ya que ocurren una serie de colisiones que agregan a los microfloculos más partículas que se unen por la carga suministrada por el coagulante. La rapidez con que ocurre el proceso depende del tamaño de las partículas, la agitación, la concentración y del grado de desestabilización. La floculación puede ser orto cinética que es causada por el movimiento de las paletas encargadas de agitar la solución (fuerza externa) o pericinética que es cuando las partículas dentro del fluido se mueven debido al peso específico, gravedad y agitación (ver Figura 1-11c).

Figura 1-11: Proceso de coagulación/floculación. a) sistema coloidal, b) coagulación, c) floculación (Quiroga Almaguer et al., 2015).



Las partículas coloidales se unen al coagulante-floculante por medio de puentes polímero, es un proceso producido por coagulantes de cadena larga de alto peso molecular y con una baja carga (almidón). Las partículas coloidales interactúan con los sitios activos del polímero creando puentes entre ellos. La interacción puede producir flóculos de mayor tamaño y más fuertes debido a la larga cadena del polímero y a la formación de dichos puentes entre las partículas coloidales (Sugawara & Nikaido, 2014).

El almidón es un polielectrolito natural que es formado por procesos bioquímicos que se producen en las plantas. Su gran ventaja es la baja toxicidad ya que provienen de fuentes naturales. Los polielectrolitos se encargan del proceso de coagulación, disminuyendo la carga de las partículas (polielectrolitos catiónicos), también se encargan de la formación

de puentes entre las partículas (polímeros aniónicos y no iónicos) y el proceso de coagulación-formación de puentes causados por los polielectrolitos con alto peso molecular (catiónicos) (Trujillo et al., 2014; Ebeling et al., 2005).

Durante el proceso de coagulación/floculación ocurren una serie de interacciones entre las partículas coloidales y las sustancias usadas para realizar el proceso de limpieza de aguas los cuales se describen a continuación:

Las fuerzas de London Van Der Waals son fuerzas de carácter atractivo y dependen de la naturaleza de las partículas y la distancia entre ellas. Las fuerzas de London son de magnitud menor y son causadas por átomos neutros que generan un momento dipolar fluctuante polarizando otras partículas (Aguilar et al., 2002)

Las partículas encontradas en aguas residuales generalmente poseen carga negativa por lo cual se puede producir una interacción eléctrica dependiendo del medio que las rodea. En un sistema coloidal la carga neta es negativa, esta debe ser equilibrada en una disolución. Estas partículas coloidales están rodeadas por una capa de iones con el mismo signo del coloide mientras en el exterior está rodeada por partículas de signo contrario con menor carga eléctrica las cuales se desplazan con la partícula coloide (contraiones). Los contraiones se suelen desplazar hacia el medio en el cual están embebidos por dos tipos de fenómenos difusión y atracción electrostática (Aguilar et al., 2002).

Fuerzas de hidratación actúan en partículas orgánicas que poseen proteínas y polisacáridos que tienden fácilmente a hidratarse. Las partículas hidratadas presentaran una fuerza de repulsión extra haciendo que la aglomeración entre ellas requiera un poco más de energía (Aguilar et al., 2002).

2.Planteamiento del problema, justificación y objetivos

2.1 Planteamiento del problema

El almidón es un biopolímero que se encuentra en la naturaleza en raíces, semillas y frutos el cual en su estado nativo es poco soluble en agua fría. Por lo cual para su posible aplicación es necesario realizar modificaciones como la acetilación para reducir su carácter hidrófobo y pueda interactuar mejor con el agua.

En la actualidad los materiales en estado nanométrico se han venido desarrollando con gran interés ya que son materiales que presentan nuevos fenómenos relacionados a su tamaño, de manera que el reto de los físicos es tratar de predecir el comportamiento de las nanopartículas (Nps) a través de dispositivos más avanzados para conocer sus características y darles un uso en la industria. Las aplicaciones son posibles debido a su alta relación área/volumen que hace que estas partículas tengan una mejora en las propiedades físicas y químicas que agilicen los procesos y disminuyan los costos de producción (H. Y. Kim et al., 2015).

Las Nps de materiales inorgánicos cuentan con una amplia variedad de métodos para su síntesis, pero para sintetizar Nps orgánicas en nuestro caso particular Nps de almidón es necesario hacer pruebas y determinar métodos más apropiados para la obtención de estas. El método químico nanoprecipitación posee un rendimiento moderado, no necesita de químicos de alto costo, es eficiente, rápido, fácil de implementar, económico, reproducible y se tiene un control sobre el tamaño de las nanopartículas. Por lo cual es uno de los mejores métodos para la reducción de partículas a tamaño nanométrico.

Las nanopartículas de almidón son materiales biodegradables que no contaminan porque están compuestos de material orgánico el cual es muy abundante en la naturaleza y en nuestro caso será aprovechado para producir Nps. Además, se usará una fuente de

almidón nueva (almendra de la semilla de mango) que es considerada un desecho que no se le da ningún uso y puede ser aprovechado como materia prima para sintetizar estas nanopartículas. Se reportan en la actualidad Nps obtenidas de materiales comestibles por lo que el aprovechamiento de nuevas fuentes de almidón que no impacten negativamente en la seguridad alimentaria tiene un mayor interés. El estudio se centra en la síntesis de nanopartículas de almidón (maíz y mango) para darle una posible aplicación en el tratamiento de aguas como floculante. El hecho de cambiar el tamaño de partícula a nanométrico se espera cambiar propiedades como solubilidad para poder usar estas Nps como floculante en el tratamiento de aguas.

En la literatura hay muy pocos reportes sobre la utilización de materiales de desecho para ser reutilizados en la obtención de nanopartículas que puedan ser útiles en alguna aplicación. Hasta lo mejor de nuestra exploración, no se encuentran nanopartículas obtenidas del almidón de la semilla de mango por lo que este es un tema novedoso que podría arrojar buenos resultados ayudando con la reutilización de residuos sólidos como lo es esta semilla. Además, tampoco se han encontrado reportes sobre el uso de NPs de almidón de mango como floculante y por lo tanto hay una oportunidad de ampliar este conocimiento y contribuir con información científica en nuestro país.

Por lo anteriormente expuesto, se plantean las siguientes preguntas de investigación:

1. ¿Qué propiedades cambian al reducir el gránulo de almidón nativo a tamaño nanométrico?
2. ¿Qué características exhiben las nanopartículas de almidón obtenidas que hagan posible su uso como floculante en el tratamiento de aguas?

2.2 Justificación

El interés de esta investigación es teórico, práctico y ambiental, ya que el tema de investigación de síntesis de nanopartículas de almidón (de mango y maíz) por medio de métodos químicos como la nanoprecipitación no ha sido ampliamente estudiado debido a que se usará una nueva fuente de almidón que se convertirá en Nps que son dependientes del método de extracción, síntesis y la fuente botánica. Además, las propiedades de estas

partículas cambian debido a su tamaño por lo cual podrían ser diferentes a las que posee en tamaño natural.

El almidón será extraído de una fuente poco convencional como es la almendra de la semilla de mango (variedad común) que usualmente es un residuo alimentario. Esta semilla tiene un largo tiempo de degradación, por lo que es considerado un desecho que puede ser aprovechado por su contenido de almidón. En general, el almidón en su tamaño micrométrico tiene propiedades únicas como la gelatinización, la temperatura de degradación, entre otras, por esto la investigación se enfoca en estudiar el comportamiento del almidón extraído al convertirlo a tamaño nanométrico y determinar si las propiedades iniciales cambian para ser utilizado en una aplicación en particular. Además, se usará el almidón de maíz (común) para compararlo con el almidón de mango, puesto que el almidón de maíz ya ha sido ampliamente estudiado en su tamaño micrométrico proveniente de la fuente botánica y además ya se encuentran reportes de nanopartículas de obtenidas de esta fuente de almidón (Acevedo-Guevara et al., 2018; Ayadi et al., 2016; H.-Y. Kim et al., 2012; Sun et al., 2014; Yan et al., 2017), que serán útiles para compararlas con las propiedades de Nps de almidón de mango.

Como es conocido, el almidón en su tamaño nanométrico tiene diversas propiedades y es interesante explorar si las nanopartículas tienen también este potencial o incluso mejoran las aplicaciones ya mencionadas. Una aplicación de gran utilidad sería el de su uso en el tratamiento de aguas, por ejemplo, floculante de impurezas por el daño que éstos causan en el ecosistema y los seres humanos.

La Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales cuenta con el grupo de investigación Magnetismo y Materiales Avanzados con su línea en Física de alimentos el cual ha estudiado diferentes fuentes botánicas que poseen almidón para tratar de darles una aplicación en la industria. El grupo cuenta con personal capacitado en el tema y con materiales y equipos para desarrollar el estudio.

Los resultados obtenidos con la investigación lograrán determinar qué propiedades cambian al reducir de tamaño el gránulo de almidón y si mejoran, que cuente con las mejores propiedades para ser implementado en la descontaminación de aguas residuales que contengan metales pesados u otros contaminantes. Finalmente se elaborará un floculante para estudiar la eficiencia en el tratamiento de estas aguas.

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de almidón con fuentes de maíz y almendra de la semilla de mango por medio de nanoprecipitación, y determinar sus características físicoquímicas para su posible aplicación en el tratamiento de aguas como floculante.

2.3.2 Objetivos específicos

1. Obtener y caracterizar el almidón de las fuentes botánicas: maíz común y semilla de mango.
2. Sintetizar nanopartículas a partir del almidón extraído utilizando el método químico nanoprecipitación.
3. Caracterizar las nanopartículas de almidón para determinar sus propiedades estructurales, morfológicas, térmicas y grupos funcionales por medio de Difracción de rayos x, Microscopia electrónica de barrido, barrido dinámico de luz, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.
4. Elaborar un floculante por medio de acetilación de los gránulos de almidón nativos y sus nanopartículas, y por medio de una prueba de jarras determinar las condiciones de pH, color, turbidez y conductividad eléctrica del agua y concluir si las nanopartículas de almidón son una alternativa en el tratamiento de aguas como floculante.

3.Desarrollo experimental

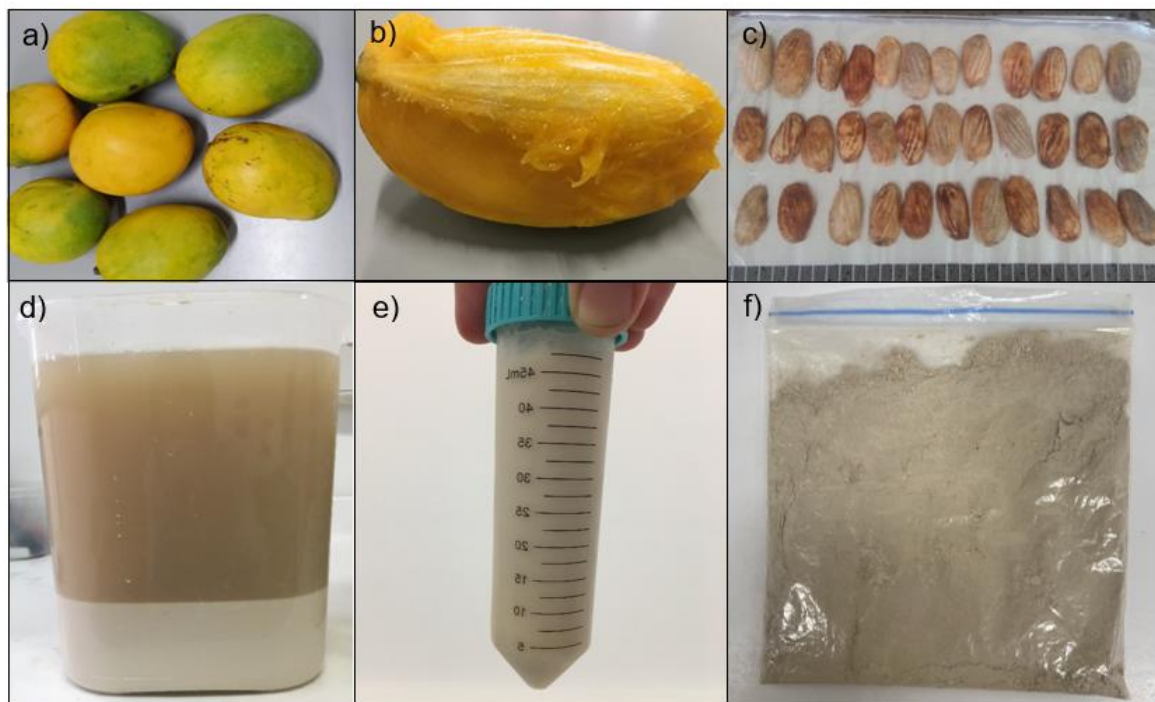
3.1 Etapa 1: Extracción del almidón de sus fuentes (almendra de mango y maíz)

3.1.1 Extracción del almidón de la semilla de mango

Se utilizó la metodología propuesta por Medina et al., 2010 con algunas variaciones. En breve se describe el procedimiento a seguir:

Los frutos fueron lavados con agua corriente para eliminar las impurezas adheridas en la superficie. Se eliminaron manualmente el epicarpio y el mesocarpio. Las semillas obtenidas se lavaron para eliminar restos de la pulpa remanente. Luego fueron secadas por espacio de ocho horas consecutivas a 45°C. Se realizó el descascarado manual usando cuchillos de acero inoxidable mediante corte meridional del endocarpio para la separación del cotiledón de la semilla. Los cotiledones obtenidos se molieron utilizando un procesador de alimentos doméstico. La mezcla se decantó por 24 horas para obtener el almidón. Las grasas fueron removidas del almidón con acetona por ultrasonido por 45 min. Se preparó una solución de 0.5 g de NaOH en 100 ml de agua destilada. La mezcla fue adicionada a la solución y se agitó constantemente por 6 horas. Después del procedimiento se lavó 3 veces con agua destilada para remover NaOH y restos de grasa. La mezcla fue centrifugada a 5000 rpm por 3 intervalos de 15 min para eliminar mayor cantidad de agua y el sobrenadante (impurezas). El almidón fue secado a 45°C durante 8 horas, se desagregó el material y fue tamizado (malla 120 µm). Finalmente fue almacenado a temperatura ambiente en bolsas de polietileno de baja densidad. En la Figura 3-1 se muestra el proceso de extracción del almidón de forma gráfica.

Figura 3-1: Extracción del almidón de semilla de mango del cotiledón, a) mango común, b) extracción de la pulpa, c) limpieza y extracción del cotiledón, d) molienda húmeda y precipitación del almidón, e) centrifugación del almidón y f) obtención del almidón.

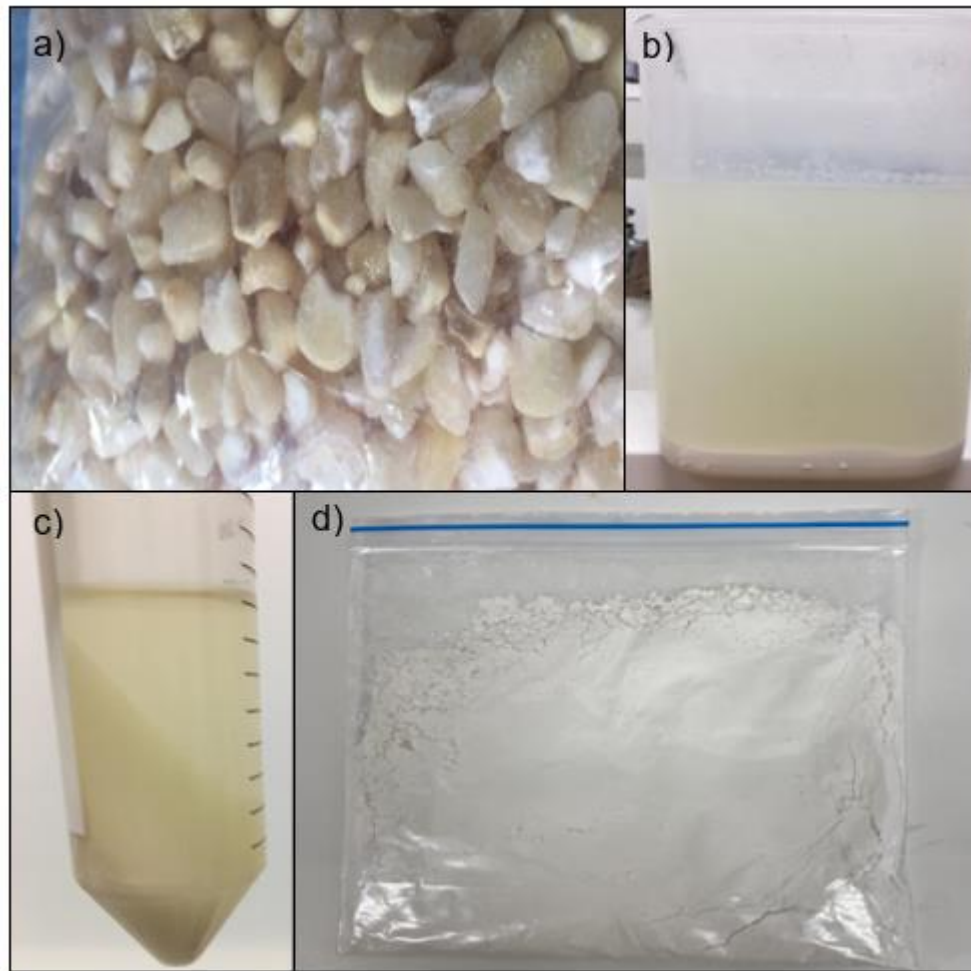


3.1.2 Extracción del almidón de maíz

Se utilizó la metodología propuesta por Pineda Gómez, 2012. En breve se describe el procedimiento a seguir:

El maíz fue remojado por 12 horas y luego limpiado con agua para eliminar las impurezas. Los gránulos fueron molidos con un procesador de alimentos 3 veces por 20 seg. La mezcla fue tamizada y se dejó decantar por 24 horas. El almidón fue limpiado de grasas con acetona en ultrasonido por 45 min. La mezcla fue centrifugada a 5000 rpm por 3 intervalos de 15 min. El almidón fue secado en un horno de convección a 45°C por 8 horas, se desagregó el material y fue tamizado (malla 120 μm). Finalmente fue almacenado a temperatura ambiente en bolsas de polietileno de baja densidad. En la Figura 3-2 se presenta la extracción y obtención del almidón en forma gráfica.

Figura 3-2: Extracción del almidón de maíz, a) remojo de los granulos, b) molienda húmeda y precipitado del almidón, c) centrifugado del almidón y d) obtención del almidón.



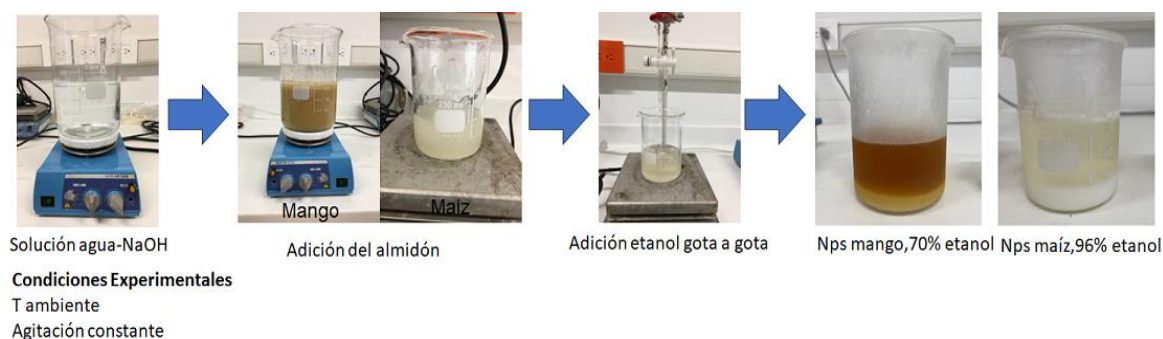
3.2 Etapa 2: Síntesis de nanopartículas de almidón por medio de nanoprecipitación

Se usó la metodología propuesta por Hebeish et al., 2014 con algunas variaciones. En breve se describe el procedimiento a seguir:

Se pesaron 2 g almidón. Se preparó una solución de 100 ml de agua destilada con 1.5 g de NaOH. Luego fue adicionado el almidón con la solución de agua y NaOH con agitación constante por 120 min. Se adicionó gota a gota 100 ml de etanol bajo agitación fuerte. La mezcla fue tratada con ultrasonido 3 ciclos de 15 min luego la mezcla fue centrifugada a 5000 rpm por 2 intervalos de 15 min. Se eliminó el sobrenadante. Los sedimentos (nanopartículas) se purificaron con una solución de etanol/agua en relación 80/20. Se lavó

el producto final con etanol puro para eliminar agua y componentes sin reaccionar. Finalmente, las Nps del almidón fueron secadas a 45°C hasta peso constante, se tamizó (malla 120 μm) y finalmente fueron almacenadas a temperatura ambiente en bolsas de polietileno de baja densidad. En la Figura 3-3 se muestra el proceso de nanoprecipitación de los almidones.

Figura 3-3: Síntesis de nanopartículas de almidón de semilla de mango y maíz.



3.3 Etapa 3: Determinación de propiedades fisicoquímicas muestras patrón y nanopartículas

3.3.1 Análisis químico

La composición química de los almidones nativos fue determinada a través del análisis químico proximal. El contenido de humedad se determinó a través del método 930.15 de la AOAC. Además, se determinó materia seca (930.15 AOAC), proteína (920.123 AOAC), grasa (920.39 AOAC) y ceniza (942.05 AOAC). El contenido de minerales (hierro, magnesio, calcio y potasio) fue determinado por espectrometría de absorción atómica.

3.3.2 Microscopia electrónica de barrido (HR-SEM)

Las morfologías de los gránulos de almidón y sus nanopartículas fueron observadas por la técnica microscopia electrónica de barrido en donde se conoció la forma que estas presentan. Se utilizó un microscopio electrónico de alta resolución Hitachi SU8230 operado a 1 Kv. Antes del análisis, los almidones se fijaron a una muestra de cobre sujeta a una cinta adhesiva de carbono. Se depositó una capa de oro por sputtering sobre la superficie de las muestras para hacerlas conductoras (Mutis González, 2019).

La muestra de Nps se dispersaron ultrasónicamente en agua desionizada para formar una suspensión de Nps al 0,01% (p/v). Luego, se depositó una pequeña gota de la suspensión de nanopartículas diluida en una malla de cobre de 300 mallas recubierta con una película de carbono perforada. El exceso de líquido se eliminó mediante papel de filtro. La muestra obtenida se secó posteriormente en condiciones de vacío. Se analizó la morfología de las nanopartículas de almidón.

3.3.3 Barrido de luz dinámica (DLS)

El tamaño de aglomerados de nanopartículas fue estudiado en un equipo de barrido de luz dinámica. Se usaron 0.001 g de nanopartículas dispersadas en 10 ml de agua destilada. Luego se sometieron a un tratamiento de ultrasonido por 3 horas. 3 ml se depositaron en una celda para luego ser colocado en el equipo malvern 2000 y ser irradiado a una longitud de onda de 633 nm. Los datos fueron procesados en mastersizer 2000 programa para el análisis de tamaño de partículas.

3.3.4 Porcentaje de solubilidad

El porcentaje de solubilidad fue realizado según el protocolo LCC-P-013 del laboratorio de control de calidad de alimentos. El porcentaje de solubilidad fue realizado para los almidones nativos y sus nanopartículas a temperatura ambiente. Se pesaron 0.5 ± 0.0001 g de la muestra en base seca (W1) y luego se adicionaron 50 ml de agua destilada. Se aplicó vortex a 24000 rpm por 2 min para obtener una homogeneización. La mezcla de muestra-agua fue centrifugada a 3100 rpm por 10 min. Tomar alícuota de 25 mL del sobrenadante para luego transferirla a caja Petri (peso de la caja Petri vacía W2). Someter a calentamiento en una estufa convectiva a 105°C por 1 h. finalmente, registrar el peso de la caja Petri con la muestra después del calentamiento (W3).

$$\% \text{Solubilidad} = \frac{W3 - W2}{W1} * 100 * 2$$

3.3.5 Difracción de Rayos-X (XRD)

La estructura del almidón obtenido y sus Nps fueron analizadas en un difractor de rayos x (Rigaku, Ultima IV) con un detector D/tex ultra, operando a 35 kV y 15 mA, con una longitud de onda de radiación $\text{CuK}\alpha = 0.15406$ nm, y de 4 a 60° en una escala de 2θ con un

tamaño de paso de 0.02° (Mutis González, 2019) .Para el análisis, las muestras fueron desagregadas y se tamizaron en una malla de 250 μm .

3.3.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La gelatinización de los gránulos de almidón se investigó utilizando un calorímetro diferencial de barrido modelo DSC Q100 (TA Instruments, EE. UU.). El equipo se calibró con indio (In) bajo atmosfera de nitrógeno. Se pesaron 6.0 ± 0.1 mg en una cápsula de aluminio mezclando almidón y cada una de las soluciones en una proporción de 1:4 W/W (almidón / solución) en exceso de agua (humedad del 80%) usando una microjeringa. Las cápsulas fueron selladas y se dejaron reposar por 30 min a temperatura ambiente. El rango de temperatura de exploración fue de 30-100 ° C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min usando una capsula vacía como referente. Analizando el termograma se obtuvo el cambio en la temperatura de gelatinización y se determinaron la temperatura de inicio (T_i), la temperatura máxima o pico (T_p), la temperatura final (T_f) y la entalpía de gelatinización. Los parámetros se determinaron usando el software Universal Analysis 2000 TA (Mutis González, 2019).

3.3.7 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se estudiaron las propiedades térmicas de los almidones nativos y sus nanopartículas por medio de análisis termogravimétrico (TGA) usando un equipo TGA Q500 de TA Instruments. La calibración de temperatura se realizó con un patrón de níquel a partir de su temperatura de Curie. Se usaron aproximadamente $8\pm 0,5$ mg de muestra en polvo dispuesta en una bandeja de platino durante la rampa de calentamiento 10°C a 800°C, a una velocidad de 10°C/min. Todas las mediciones se realizaron en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 60 ml/min. Se obtuvieron curvas de pérdida de masa versus temperatura (TGA) y su perfil derivado (DTGA). Los análisis de datos se llevaron a cabo utilizando el software Universal Analysis 2000 TA. (Mutis González, 2019).

3.3.8 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los grupos funcionales de los almidones nativos, modificados y sus nanopartículas fueron estudiados a partir de un espectrómetro infrarrojo utilizando un equipo Bruker Platinum

ART. Las mediciones se hicieron barriendo la muestra (en polvo) entre 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} (número de onda) y tiempo de escaneo de 50 scans.

3.4 Etapa 4: Modificación química de los gránulos del almidón

Se utilizó la metodología propuesta por Mantilla Escarlante & Guzmán, 2013 con algunas variaciones para modificar químicamente el almidón nativo por medio de acetilación. En breve: el proceso de acetilación se llevó a cabo agregando 40 g de almidón a 100 ml de agua destilada. Se realizó una suspensión en baño frío a 15°C . Se ajustó el pH con NaOH al 3% y se agregó a la solución lentamente hasta llegar a un pH de 8 a 8.5. Luego se adicionó 15 ml de anhídrido acético $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Se continuó agregando NaOH mientras la solución estuvo en agitación para mantener el pH entre 8 y 8.5. Se dejó reaccionar por 10 min. Se adicionó HCl 0.5 N para neutralizar la solución. Se redujo el pH a 7 y se centrifugó a 5000 rpm por 15 min. Finalmente, se lavó 3 veces con agua destilada y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etanol), se secó en un horno por 12 horas a 40°C y se tamizó (malla $120\ \mu\text{m}$).

3.5 Etapa 5: Realización de prueba de jarras con sus respectivas caracterizaciones

Se usó la metodología propuesta por Mantilla Escarlante & Guzmán, 2013 con algunas variaciones. Inicialmente se tomaron muestras del agua a tratar de la vertiente cercana a las industrias en el sector de Maltería-Manizales y se determinaron las características físicas iniciales (turbidez, color, conductividad eléctrica y pH). Luego se vertió el coagulante (Sulfato de aluminio 2.5 g/500 ml) en diferentes cantidades (2,4,6,8 y 10 ml) esto se realiza mientras la muestra estuvo en agitación constante a 120 rpm durante 3 minutos; posteriormente se vertió el floculante utilizando diferentes cantidades de almidón (0, 0.2,0.4,0.6,0.8 y 1 g/L). La mezcla se agito a 25 rpm durante 20 minutos. Se dejaron sedimentar las partículas durante 20 minutos para luego realizar el filtrado. Se midió turbidez, color, conductividad eléctrica y pH para comparar los valores iniciales con los obtenidos después de la prueba de jarras para la determinación de la eficiencia. Cuando se tuvo la dosis óptima de floculante se procedió a hacer el reemplazo parcial en el almidón nativo con nanopartículas (0,3,5,7 y 10%) y medir los parámetros de turbidez, pH y conductividad eléctrica. Finalmente, se adicionaron nanopartículas (20%) como floculante de las mejores dosis sin adicionar almidón nativo. Se midieron los parámetros de turbidez,

pH y conductividad eléctrica. Para los mejores resultados se midieron turbidez, pH, conductividad eléctrica y color aparente.

Medición de parámetros:

- La turbidez (NTU) fue determinada por el método nefelométrico, el cual fue medido en el equipo Lamotte 2020e.
- El pH fue determinado por el método pH métrico usando el equipo Schott 4047802.
- La conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) fue determinada por el método conductivimétrico utilizando una sonda multiparamétrica YSI 6600 V2-4.
- El color aparente (U Pt-Co) fue determinado por el método espectrofotométrico usando el equipo Perkin Elmer espectrómetro UV/VIS Lambda 20.

4. Resultados y discusión

El análisis de resultados se abordó teniendo en cuenta los almidones nativos, estableciendo sus características morfológicas, estructurales y térmicas. Además, se estudiaron los almidones acetilados para mejorar la interacción con el agua fría. Para las nanopartículas de almidón obtenidas se estudiaron morfología, estructura, propiedades térmicas y grupos funcionales y compararlas con los almidones nativos para observar si se dio algún cambio al reducir los gránulos de tamaño. Finalmente, se estudió el método coagulación/floculación. Se evaluó dosis óptima de coagulante, luego se evaluó dosis óptima de floculante (almidón) y por último, la mejor dosis de floculante se usó para hacer una sustitución parcial con nanopartículas en proporción 1,3,5,7 y 10%. Además, se evaluó si solo las nanopartículas son un buen floculante sin necesidad del almidón acetilado.

4.1 Caracterización de almidones nativos de semilla de mango y maíz con sus nanopartículas

4.1.1 Análisis químico de los almidones nativos

El análisis químico fue realizado al almidón de semilla de mango para conocer su composición. En la Tabla 4-1 se observan los valores del análisis químico proximal realizado al almidón de semilla de mango. Este almidón posee un alto contenido de grasa total y un bajo contenido de almidón comparado con el almidón de maíz (ver Tabla 4-2). Además, otras fuentes como papa y plátano también poseen un bajo contenido de grasa (0.2 %) y mayor cantidad de almidón (Mutis González, 2019). El almidón de semilla de mango está caracterizado por una alta composición en lípidos y proteínas, los cuales a través del proceso de limpieza no son completamente removidos. Por lo cual cada uno de los componentes del almidón viene determinado por la fuente botánica ya que según la literatura estos valores tienen a cambiar según de donde el almidón provenga.

Por otro lado, en la Tabla 4-2 se observa el análisis químico proximal del almidón de maíz. Esta fuente se destaca por tener un bajo contenido de grasa total, mayor proteína y un alto contenido de almidón. Los rangos reportados entre los que se encuentran los componentes del almidón de maíz blanco son los siguientes: proteína (8-11.5%), almidón (68-74%), lípidos (4-5.5%) y ceniza (0.3%) (Ortega, 2014; Singh et al., 2013). Como se observa el almidón de maíz es una rica fuente de almidón el cual contiene bajos valores de lípidos y los valores se encuentran en el rango que reporta la literatura con respecto a esta fuente.

Los minerales son micronutrientes importantes en los alimentos; se realizó un análisis para conocer los minerales más comunes que se pueden encontrar en los almidones estudiados. La Tabla 4-3 presenta los valores de minerales para el almidón de semilla de mango. También se citan algunos de estos valores para almidones de otras fuentes. Se puede observar que el almidón de semilla de mango se caracteriza por tener altos valores en calcio comparados con los otros almidones. Según los resultados observados en la tabla 4-3 los micronutrientes del almidón dependen de su fuente botánica.

Tabla 4-1: Análisis químico almidón de semilla de mango (% base húmeda).

Humedad	Materia seca	Proteína total	Grasa total	Cenizas totales	Carbohidratos totales	Almidón
10.64	89.36	3.13	6.67	0.75	78.81	41.34

Tabla 4-2: Análisis Químico del almidón de maíz (% base húmeda) (Pineda Gómez, 2012).

Humedad	Materia seca	Proteína total	Grasa total	Cenizas totales	Carbohidratos totales	Almidón
11.64	88.36	7.55	1.14	0.33	78.08	87.6

Tabla 4-3: Contenido de minerales de almidón de mango comparado con otras fuentes de almidón (mg/100g).

Semilla de mango					
	Magnesio	Hierro	Calcio	Potasio	
	51.48	0.93	376.06	93.38	
Otras fuentes consultadas					
Maíz	107.9	4.8	48.3	324.8	(Bressani et al., 1989)
Papa	20	1.45	50	230	(Mutis González, 2019)
Plátano	20	1.54	20	180	(Mutis González, 2019)
Frijol Bayo	0.02	0.728	0.02	0.08	(Fernández Valenciano et al., 2017)

Los resultados indican que la semilla de mango puede ser una fuente aprovechable al ser rica en calcio y magnesio. Además, de poseer grasas vegetales que son benéficas para el cuerpo humano. La semilla de mango es considerada un desecho que es una fuente aceptable de la cual puede ser extraído almidón y componentes minerales. En el caso del maíz que ha sido ampliamente estudiado se reconoce en este alto contenido de almidón y tiene su principal aplicación en la industria alimentaria. Sin embargo, se utilizó como fuente de comparativa para el estudio de la semilla de mango que no tiene mucho estudio.

4.1.2 Resultado de la síntesis de Nps por nanoprecipitación

Las nanopartículas de los almidones de semilla de mango y maíz fueron sintetizadas a partir del método de nanoprecipitación. El método es simple, reproducible y de bajo costo el cual a través de sustancias químicas como el hidróxido de sodio y etanol permite la reducción del tamaño de los gránulos del almidón para así obtener un tamaño nanométrico y homogéneo. El hidróxido de sodio (NaOH) quiebra los enlaces de hidrógeno de las

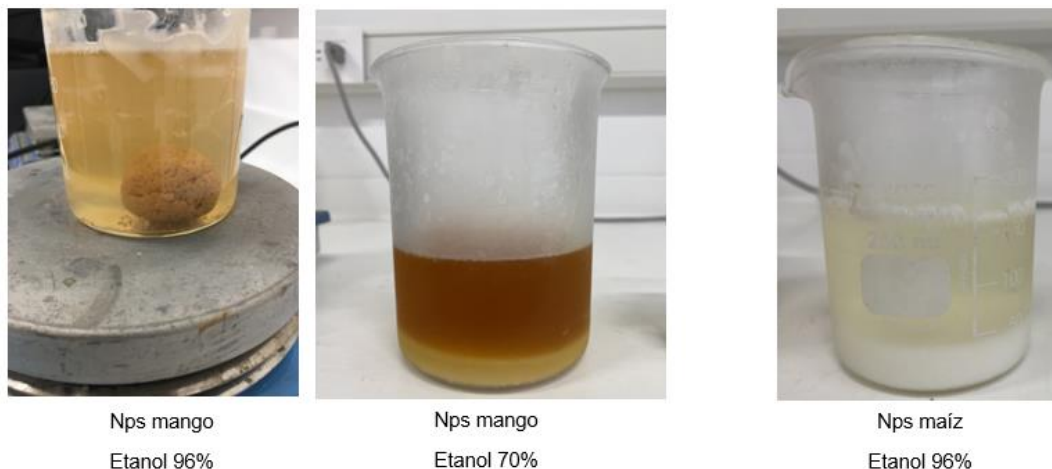
moléculas intermolecular e intramolecular (Han & Lim, 2004) mientras que el etanol funciona como agente precipitante el cual hace que las nanopartículas se precipiten nanométricamente (El-Naggar et al., 2015).

La obtención de nanopartículas orgánicas fue desafiante puesto que se hubo varios obstáculos que superar como la desagregación de las Nps que es causada por la grasa. Como se observa en la Figura 4-1 al usar diferentes concentraciones de etanol se obtenían Nps de semilla de mango aglomeradas con etanol al 96%, las cuales al ser secadas luego no se podían dispersar y desaglomerar, pero al bajar de concentración del etanol al 70% se obtuvieron Nps de semilla de mango que quedaban en la solución suspendidas que se podían desaglomerar fácilmente y convertirlas en un polvo fino. Se concluyó que el alto contenido de lípidos encontrados en el análisis químico realizado al almidón de semilla de mango interfiere en el proceso de síntesis haciendo que las Nps tiendan a aglomerarse y no se puedan separar.

Los tamaños de las Nps de mango son mayores debido a que el método se ve afectado por la cantidad de grasa (lípidos). Además, hay dependencia del tamaño y la forma del gránulo nativo y sus componentes químicos.

Por otra parte, en la Figura 4-1 se observan las Nps de maíz con las cuales no se tuvo ningún inconveniente en el proceso de síntesis porque es un almidón con bajo contenido de lípidos. Por lo que se obtuvieron partículas con tamaños menores en comparación con la otra fuente botánica y de fácil desagregación para convertirlas en polvo.

Figura 4-1: Nanoprecipitación con diferentes concentraciones de etanol.



4.1.3 Análisis morfológico por HR-SEM de almidones nativos y sus Nps

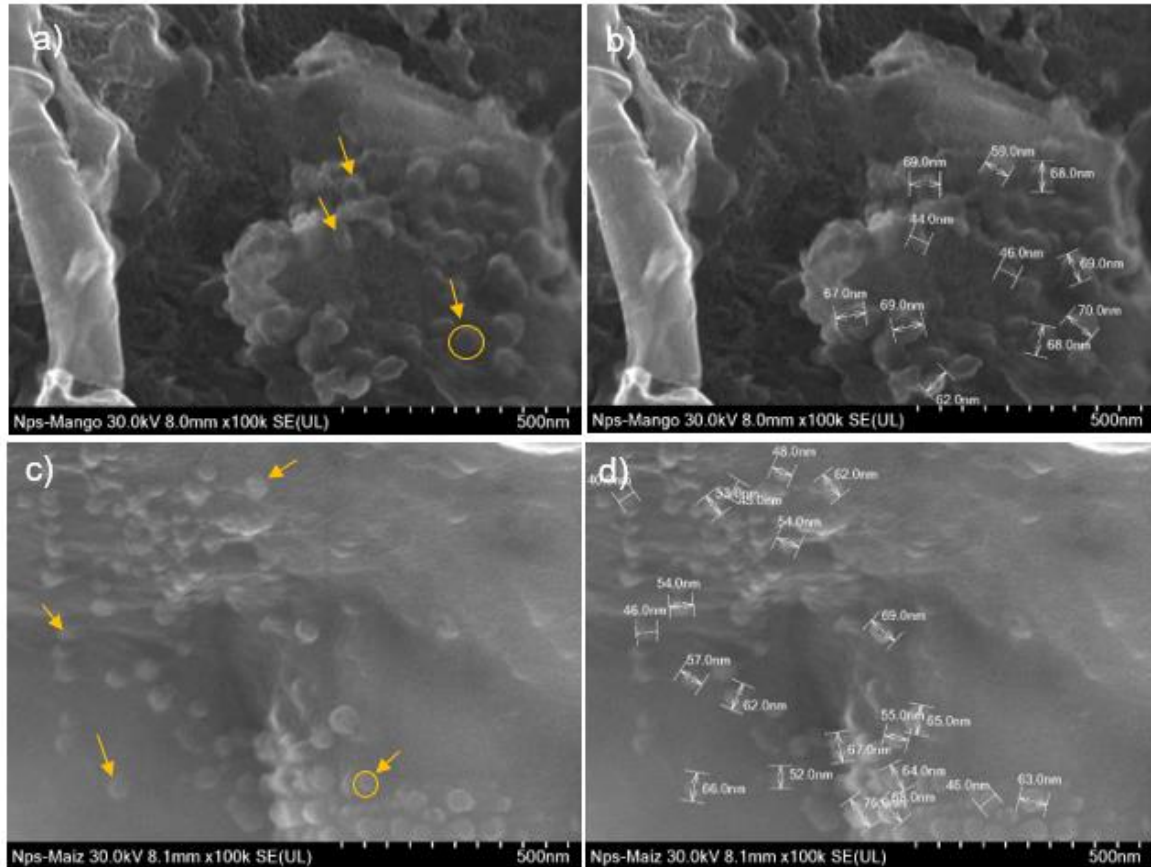
Las características químicas del almidón vienen determinadas por la fuente botánica puesto que cada una empaqueta el almidón con una forma característica (Badenhuizen, 1969; Singh et al., 2003). El análisis morfológico por micrografía electrónica de barrido es una técnica la cual permite conocer una imagen con una alta resolución y mayor profundidad. A través del estudio de la morfología del almidón se puede determinar las características granulares de cada fuente de almidón.

Las microscopias SEM del almidón de semilla de mango y maíz se observan en la Figura 4-2. El almidón de mango presenta gránulos semiesféricos y ovalados con superficie lisa, los tamaños varían de 4 a 25 μm aproximadamente (Figura 4-2 a y b). Por otra parte, el almidón de maíz (Figura 4-2 c y d) presenta gránulos poliédricos y ovalados con lados bien definidos y superficie lisa, los cuales varían en tamaños de 2 a 20 μm . Los tamaños de los gránulos de semilla de mango y los tamaños del gránulo de maíz se encuentran en el rango reportado por la literatura (M. Kaur et al., 2011; Punia Bangar et al., 2021; Shahrim et al., 2018; Sujka & Jamroz, 2013; Xie et al., 2006). Se puede comparar esta morfología con la de otras fuentes botánicas como papa (gránulos esféricos y ovalados con tamaños entre 5 y 40 μm) (Herrera, 2015), de plátano (gránulos esféricos y elípticos con tamaños entre 10 y 50 μm) (Montoya et al., 2014) y de arroz (gránulos poliédricos, angulares y con indentaciones con tamaños entre 3 y 7 μm) (Iturriaga, 2001). El tamaño depende de cada una de las fuentes botánicas en cuanto a la formación del gránulo sintetizado por la planta y las sustancias que interactúan para hacerlo (Thory & Sandhu, 2017). La forma del gránulo nativo puede ser una variable al buscar posibles aplicaciones.

La morfología y el tamaño de los almidones puede afectar propiedades como: la solubilidad y disolución porque a mayor tamaño y compactación menor es la capacidad del gránulo de interactuar con el solvente. La morfología también puede determinar el comportamiento térmico del almidón ya que mientras más compacto y de mayor tamaño sean los gránulos, mayor temperatura requiere para degradarse o gelatinizar (Mishra & Rai, 2006). La morfología está relacionada con el área superficial porque los gránulos de mayor tamaño reducen el área superficial del material lo cual puede generar menor disponibilidad de sitios activos para que las impurezas se enlacen (Gunaratne & Hoover, 2002).

por Farrag et al., 2018 de fuentes diferentes a través de nanoprecipitación fueron también esféricas, pero de mayor tamaño y heterogéneas: de durazno (119.3-285.2 nm), de papa (119.1-272.4 nm) y de maíz (271.6-723.0 nm).

Figura 4-3: Micrografía SEM de almidón de semilla de (a y b) mango y (c y d) maíz.



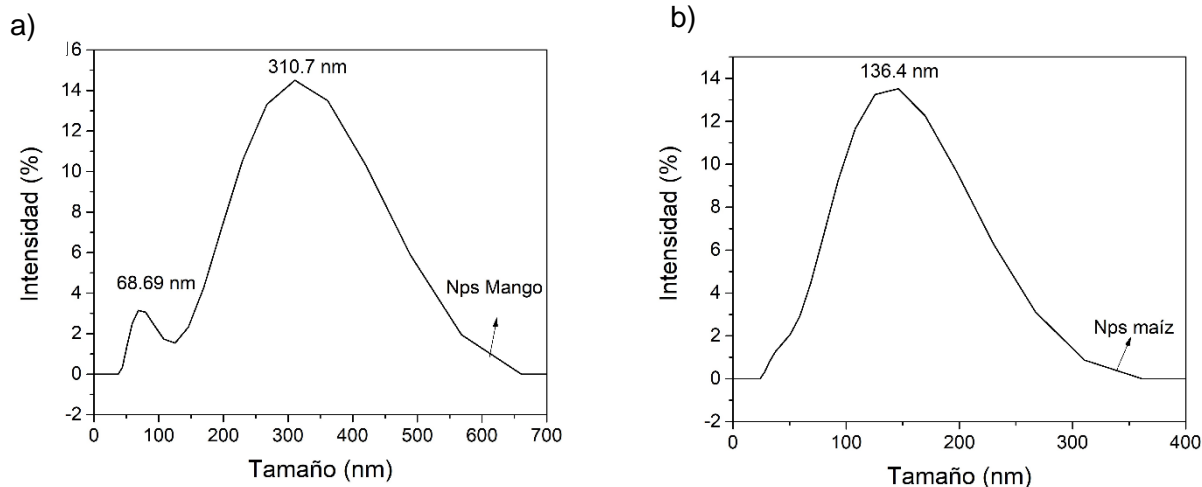
Los resultados nos muestran que se obtuvieron nanopartículas con tamaños menores a 100 nm pero que tienden a aglomerarse. No obstante, esta reducción en tamaño las hace atractivas para ser usadas como floculante como se verá más adelante.

4.1.4 Tamaño de los aglomerados de Nps por barrido de luz dinámico (DLS)

La dispersión de luz dinámica es una técnica que es utilizada para medir el tamaño de las nanopartículas en solución a través de una fuente laser con una longitud de onda en nanómetros. Además, esta técnica no requiere de una extensiva calibración, no necesita de una gran cantidad de muestra y no es invasiva (Bhattacharjee, 2016).

Es inevitable que se formen aglomerados cuando el tamaño de partícula está en la escala nanométrica (Nain et al., 2022). En la Figura 4-4 se observan los tamaños de los aglomerados de las nanopartículas de semilla de mango y maíz determinadas a partir de la técnica DLS. La distribución del tamaño de las nanopartículas de semilla de mango presentada en la Figura 4-4(a) presenta dos picos que indican una polidispersión en los tamaños de aglomerados. Se observa una pequeña población con tamaños entre 37.56 y 125.6 nm en el primer pico, mientras en el segundo pico una población predominante con tamaños que varían desde 125.6 hasta 650 nm. El tamaño predominante de los aglomerados es 310.7 nm. Mientras tanto, las nanopartículas de maíz (ver Figura 4-4 b) presentan un único pico ensanchado con tamaños entre 20-350 nm. El tamaño promedio de los aglomerados se encuentra en 136.4 nm. Una alta dispersión en el tamaño de las Nps de semilla de mango se debe al tamaño del gránulo inicial y los lípidos. La grasa propicia la aglomeración como se observó en la Figura 4-1, el método de síntesis en el cual se obtuvieron Nps de semilla de mango con alta aglomeración usando etanol al 96%. El análisis químico corrobora el alto contenido de grasa en el almidón de semilla de mango por esto la aglomeración es mayor.

Figura 4-4: Tamaño de nanopartículas (a) semilla de mango (b) maíz.



4.1.5 Análisis de porcentaje de solubilidad de los almidones nativos y sus Nps

La solubilidad es la capacidad que tiene un soluto (sólido) para disolverse en un solvente (líquido). La temperatura es uno de los factores que más afecta la solubilidad ya que

genera mayor energía a las partículas en el solvente (mayor interacción). Otro factor que influye es la composición del soluto ya que estos componentes permiten o no que el soluto forme una solución homogénea con el solvente.

En la Tabla 4-4 se observan las solubilidades de los almidones nativos y sus nanopartículas. El almidón de semilla de mango presenta un mayor porcentaje de solubilidad que el almidón de maíz. Otros autores reportan solubilidad de almidones de: ñame (>2%)(Pacheco de Delahaye & Techeira, 2009) , yuca (2,60-3,70%) y papa (2.97%) (Alvis et al., 2008). El almidón nativo como se observó con los reportados por otros autores y los que se estudiaron en esta investigación presentan una solubilidad baja debido a su carácter hidrófobo, el cual le impide a los gránulos interactuar con el agua. La diferencia en el porcentaje de solubilidad de los almidones nativos de semilla de mango y maíz es posible que se deba al mayor contenido de amilopectina presente en el almidón de semilla de mango. Según (Hwang J. & Kokini I., 1992) plantearon que las ramificaciones que contiene la macromolécula de amilopectina en el almidón y un menor tamaño de los gránulos facilitan la entrada del agua al interior de estos, aumentando la solubilidad de los biopolímeros, siendo la amilopectina la de mayor de disolución. Las nanopartículas presentan un mayor porcentaje de solubilidad que sus almidones nativos debido a su reducción de tamaño lo cual hace que sea más fácil la interacción con el solvente (mayor reactividad). Además, las nanopartículas no fueron modificadas químicamente en donde se observa que con solo la reducción de tamaño es suficiente para reducir el carácter hidrófobo del almidón para una mejor interacción con el medio.

Tabla 4-4: Porcentaje de solubilidad a temperatura ambiente de almidones nativos y sus Nps.

Muestra	% solubilidad
Alm. Semilla de mango	3.7944 ± 0.12
Alm. Maíz	1.5058 ± 0.02
Nps semilla de mango	24.4681 ± 3.47
Nps maíz	26.9977 ± 3.06

4.1.6 Análisis estructural por difracción de rayos x (XRD) de los almidones nativos y sus Nps

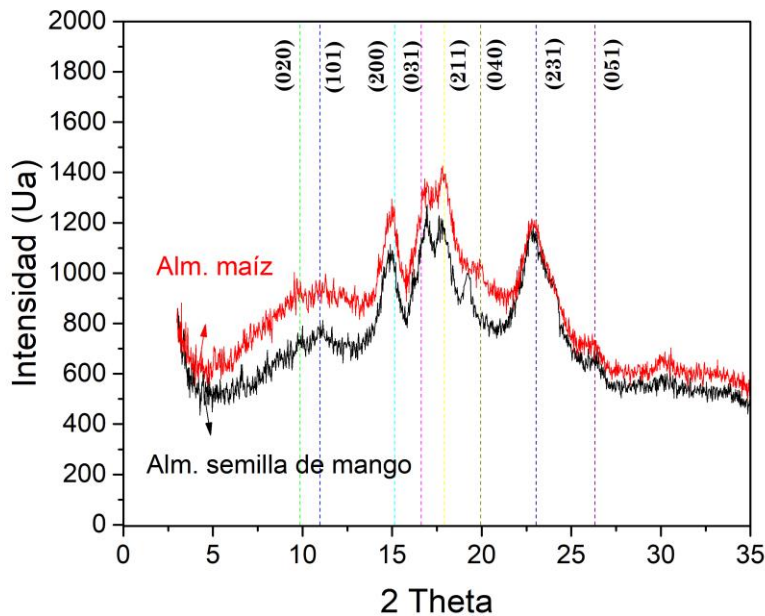
La difracción por rayos x es una técnica que nos permite conocer la estructura cristalina de los materiales. El almidón se compone de dos macromoléculas, amilosa y amilopectina y su estructura es esencialmente semicristalina.

En la Figura 4-5 se presentan los difractogramas correspondientes al almidón de semilla de mango y maíz. Estos patrones se caracterizan por la presencia de picos de difracción amplios comúnmente atribuidos a la presencia de estructuras semicristalinas en el almidón. Cuando los rayos x alcanzan los cristales de menor tamaño, éstos dispersan el haz de manera elástica e inelástica simultáneamente lo que resulta en el ensanchamiento de los picos (Laven, 2010). Los picos de difracción se observan en el difractograma de la Figura 4-5, donde las líneas punteadas corresponden a los índices de miller con los cuales son identificados cada uno de los picos 2θ característicos en la estructura semicristalina de los almidones nativos (Gutiérrez-Cortez et al., 2021). En los dos almidones se observa la misma estructura cristalina que según la indexación realizada corresponde a una estructura tipo A (ortorrómbica) del almidón. Ambos almidones presentan un pico en $2\theta=3^\circ$, el cual, desde el punto de vista cristalográfico, su origen es aún un problema abierto y podría estar relacionado con la presencia de nanocristales en la estructura (Gutiérrez-Cortez et al., 2021).

Una estructura similar fue obtenida por López-Rubio et al., 2008 para el almidón de maíz y por Ferraz et al., 2019 para el almidón de semilla de mango.

Recientemente, Gutiérrez-Cortez et al., 2021 indexó las estructuras hexagonales y ortorrómbicas pertenecientes a los almidones tipo B y tipo A, respectivamente. Con base en esta indexación se corrobora que los almidones nativos en estudio tienen la misma estructura y es tipo A. Morales-Sánchez et al., 2021 también corrobora este resultado. Adicionalmente, de acuerdo con Gong et al., 2016 el almidón contiene nanocristales los cuales confieren el ancho característico de estos picos. El ensanchamiento se debe a las vibraciones elásticas e inelásticas de las nanopartículas (Gong et al., 2016; Londoño-Restrepo et al., 2019).

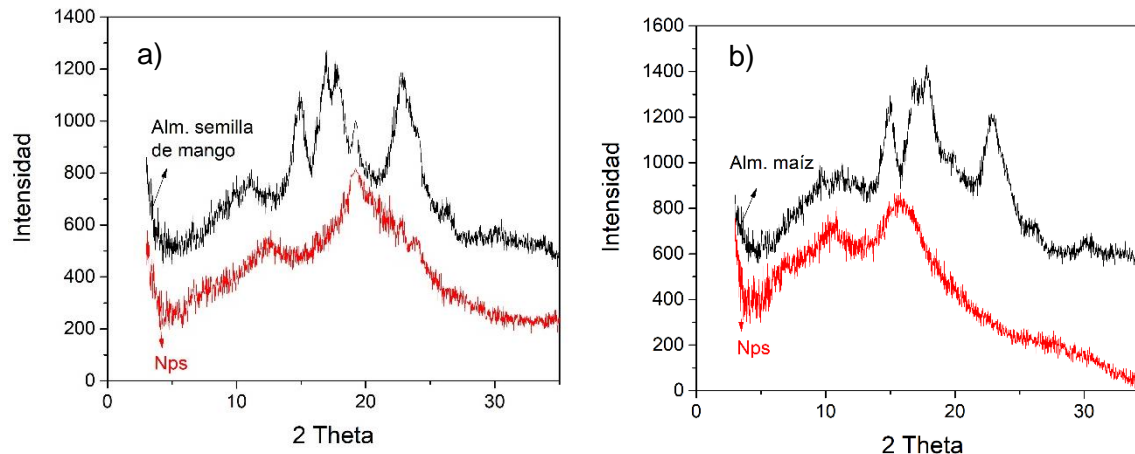
Figura 4-5: Difractogramas almidón de semilla de mango y maíz.



Para establecer una comparación entre las estructuras de los almidones nativos y sus Nps, en la Figura 4-6 a y b se presentan sus difractogramas. Los patrones de difracción indican que se presentan solo dos picos muy anchos indicando la pérdida de estructura cristalina. Este tipo de patrón se asocia a una estructura mayormente amorfa, aunque no se descarta la prevaencia de los nanocristales. La amorfización se asocia al método químico el cual actúa sobre la parte cristalina del almidón obteniéndose partículas amorfas debido al rompimiento de puentes de hidrogeno entre las cadenas por el hidróxido de sodio cuando se reduce el gránulo nativo (Campelo et al., 2020; El-Sheikh, 2017).

Así, la disrupción de la estructura es una consecuencia del método de nanoprecipitación usado para la obtención de estas Nps. Hedayati et al., 2020 también observaron que la estructura cristalina de Nps de yuca fue devastada a través del método de nanoprecipitación. Por su parte, Qin et al., 2016 sintetizaron Nps de diferentes fuentes botánicas a través del método de nanoprecipitación y obtuvieron también Nps amorfas.

Figura 4-6: Difractogramas de almidones nativos y sus nanopartículas a) semilla de mango b) maíz.



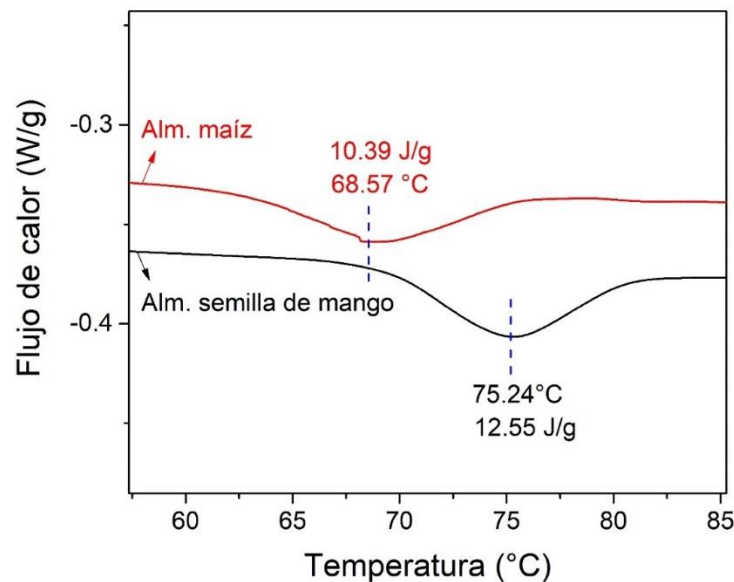
4.1.7 Temperatura de gelatinización (DSC) de los almidones nativos

La gelatinización es la característica más importante del almidón en el cual en presencia de agua y calor este cambia de estructura ordenada a amorfa (transición de fase). Por absorción de agua y estimulación del calor, los gránulos de almidón llegan a su límite hinchándose y perdiendo su forma característica (Pineda–Gómez et al., 2010). En un termograma DSC la gelatinización se muestra en un pico endotérmico (absorción de energía para que ocurra una transición) y el área bajo la curva representa la entalpía del proceso (energía necesaria para que la transición ocurra).

En la Figura 4-7 se observan los termogramas DSC de los almidones de semilla de mango y maíz. El almidón de semilla de mango presentó una temperatura pico de gelatinización de 75.24°C con entalpía de 12.55 J/g. Por su parte, el almidón de maíz presentó una temperatura pico de gelatinización de 68.57°C con entalpía de 10.39 J/g. Se observa que la temperatura de gelatinización del almidón de semilla de mango es mayor que la del almidón de maíz. La temperatura de gelatinización está determinada por varios factores entre ellos la morfología de los gránulos. Al respecto, M. Kaur et al., 2004 encontró que la temperatura de gelatinización de cinco variedades de mango tiene diferentes valores que se encuentran en el rango entre 77 y 80.2 °C. Por otro lado, Sandhu & Singh, 2007 estudió la temperatura de gelatinización de seis variedades de maíz en donde cada una presentó

una temperatura de gelatinización diferente, en el rango entre 70.6 y 74°C. Comparando los resultados reportados en la literatura con los valores encontrados en esta investigación, la temperatura de gelatinización de los almidones nativos se encuentra en los rangos reportados se ven afectados fuertemente por la fuente botánica. Con relación a la entalpia, el almidón de semilla de mango posee una entalpia mayor que la del almidón de maíz, lo que podría estar asociado a los lípidos en el gránulo que dificultan la absorción de agua en el gránulo, haciendo que éste requiera de mayor temperatura para iniciar la disrupción granular.

Figura 4-7: Termogramas almidón de mango y almidón de maíz.



Como se observó en la morfología por SEM, los gránulos del almidón de semilla de mango presentan formas más grandes y heterogéneas, esta morfología puede influir también en que el proceso de gelatinización requiera de mayor temperatura (mayor energía) para que ocurra la interacción del almidón con el solvente y se dé el hinchamiento de los gránulos para su posterior disrupción (Ferreira et al., 2019). Además, la composición química también influye en como el almidón absorbe agua ya que los grupos lípido-amilosa afectan la capacidad de adsorción de agua de los gránulos (Mendoza Pérez et al., 2015).

La menor temperatura de gelatinización en el almidón de maíz indica que absorbe agua con más facilidad durante el calentamiento lo cual quiere decir que es de fácil cocción.

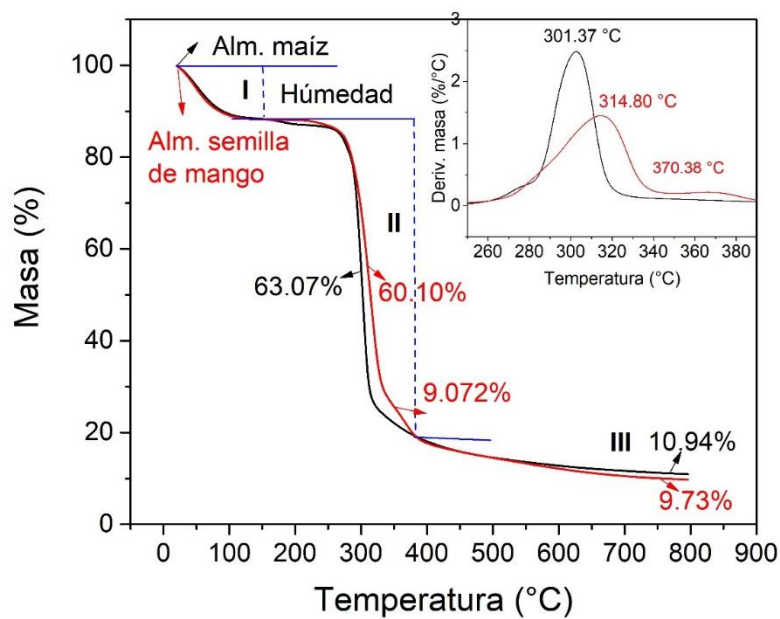
Con relación a la gelatinización de las Nps, (no mostrado acá) se puede inferir que por el hecho de ser esencialmente amorfas no se presenta pico de gelatinización.

4.1.8 Análisis por degradación térmica (TGA) de los almidones nativos y sus Nps

El almidón sin ningún tipo de solvente y en presencia de altas temperaturas produce la descomposición del material orgánico contenido. Con la técnica de degradación térmica (TGA) se analiza el comportamiento térmico del almidón.

En la Figura 4-8 se observan los termogramas TGA de los almidones de semilla de mango y maíz. En las curvas se observan tres pasos importantes en el comportamiento de los almidones. El primer evento es la pérdida de agua el cual ocurre a temperaturas inferiores o cercanas a 100°C. La característica en este evento es la evaporación del agua superficial (fisisorbida). El segundo evento entre 250-360°C aproximadamente, corresponde a la degradación de material orgánico almidón, grasa y proteínas entre otros. Por último, en el tercer evento, ocurre la degradación lenta del material hasta quedar como remanente el residuo inorgánico (minerales) (Liu et al., 2013).

Figura 4-8: Termogramas almidón de semilla de mango y almidón de maíz.



En la Tabla 4-5 se presentan los valores de temperaturas y pérdida de masa, de cada uno de los eventos, en los termogramas de los dos almidones y sus nanopartículas. Para el almidón de semilla de mango y almidón de maíz, se obtuvo una pérdida de humedad menor del 11% que corresponde a la evaporación del agua superficial (fisisorbida) de las muestras. La humedad también está relacionada con el proceso de secado el cual fue igual en los dos casos. La descomposición del material orgánico para ambas fuentes de almidón comenzó en la misma temperatura, pero varían en la temperatura final de descomposición. La degradación orgánica para la semilla de mango ocurrió en dos etapas según se observa en el pico DTGA inserto en la gráfica. La primera degradación está asociada a la descomposición de los grupos carbono-hidrogeno y oxígeno simples propios de las moléculas características de este material orgánico (amilosa, amilopectina, lípidos y proteína) que requieren de una menor temperatura para degradarse. Luego ocurrió una segunda degradación en la cual se degradan material orgánico como las grasas que requieren de mayor temperatura. El termograma de almidón de maíz presentó una sola etapa de degradación que terminó a menor temperatura (ver valores T_f en la Tabla 4-5). Por último, el material orgánico restante se acaba de descomponer para obtener el material inorgánico contenido (ceniza). El almidón de semilla de mango presentó un menor residuo en comparación con el maíz. Ambos almidones presentan el patrón característico de degradación donde los parámetros como temperatura inicial y final de degradación varía (ver Tabla 4-5) según el tipo de almidón, quizá por su tamaño de gránulos (Lecorre et al., 2012; Liu et al., 2009).

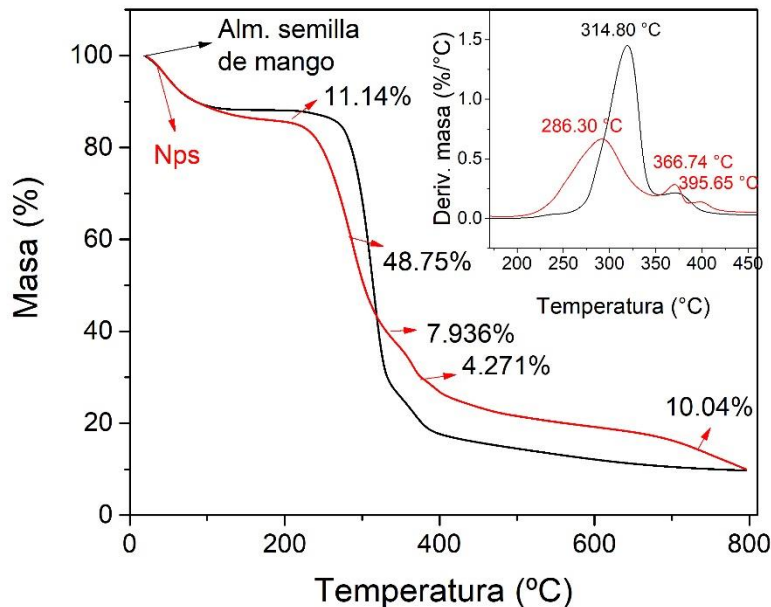
Tabla 4-5: Parámetros característicos de cada termograma: T_0 , temperatura inicial, T_p , temperatura pico, T_f , temperatura final, Δm , pérdida de masa.

	Húmedad (%)	T_0 (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	Δm (%)	Residuo (%)
Alm.maíz	10.57	260	301.37	350	63.07	10.94
Alm. semilla mango	10.87	260	314.80 y 370.38	343.48 y 395.46	60.10 y 9.072	9.73
Nps maíz	14.22	167.66	242.93	338.53	49.57	14.71
Nps mango	11.14	182	286.30, 366.74 y 395.65	344.30, 378.96 y 416.09	48.75, 7.936 y 4.271	10.04

Se verificó que a mayor tamaño del gránulo nativo (como se vió en las imágenes SEM), mayor temperatura necesita para que empiece a degradar el material orgánico. Existe entonces una correlación entre la morfología de los gránulos de los almidones y su comportamiento térmico.

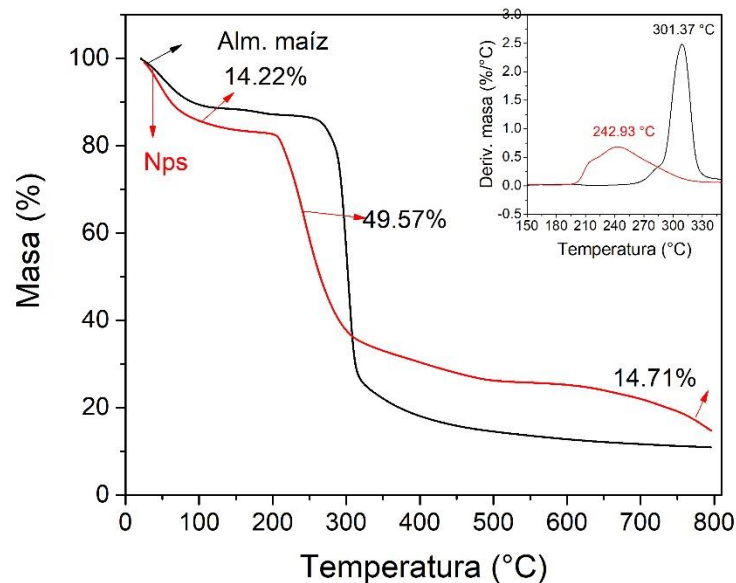
En la Figura 4-9 se presentan los termogramas de las **nanopartículas** de semilla de mango comparada con la curva del almidón nativo y los valores de cada etapa se presentan en la Tabla 4-5. En la etapa inicial en el termograma de las Nps indica se observa que hay mayor humedad en comparación con su almidón nativo. Esto se debe a que por su menor tamaño (mayor área superficial) absorben más fácilmente agua de su entorno. Por otro lado, La descomposición orgánica de las nanopartículas de mango comenzó a 182°C (ver Tabla 4-5) y presenta una descomposición multietapa con inestabilidad entre los productos intermedios porque se observa la descomposición sin una fase de estabilidad entre una descomposición y la siguiente. Finalmente, se obtiene la ceniza que es el material inorgánico contenido. El corrimiento de temperatura hacia menores valores, en comparación con el almidón nativo, se debe al reducido tamaño y la menor estabilidad térmica (mayor reactividad) de las nanopartículas.

Figura 4-9: Termograma de nanopartículas de almidón de semilla de mango sus Nps.



Por otro lado, en la Figura 4-10 se presentan los perfiles TGA de las Nps de maíz comparada con almidón nativo y en la Tabla 4-5 se observan los valores medidos. Estas Nps también presentaron mayor humedad que el almidón nativo. La descomposición orgánica de las Nps comenzó a 167.66 °C con una sola etapa de degradación debido a que estas Nps tienen menor tamaño en comparación con las Nps del almidón de semilla de mango (según el análisis SEM). Ocurre también un corrimiento aún más apreciable hacia menores temperaturas de degradación, lo cual de nuevo es un indicio de la correlación entre tamaño y estabilidad térmica.

Figura 4-10: Termograma de nanopartículas de almidón de maíz y sus Nps.



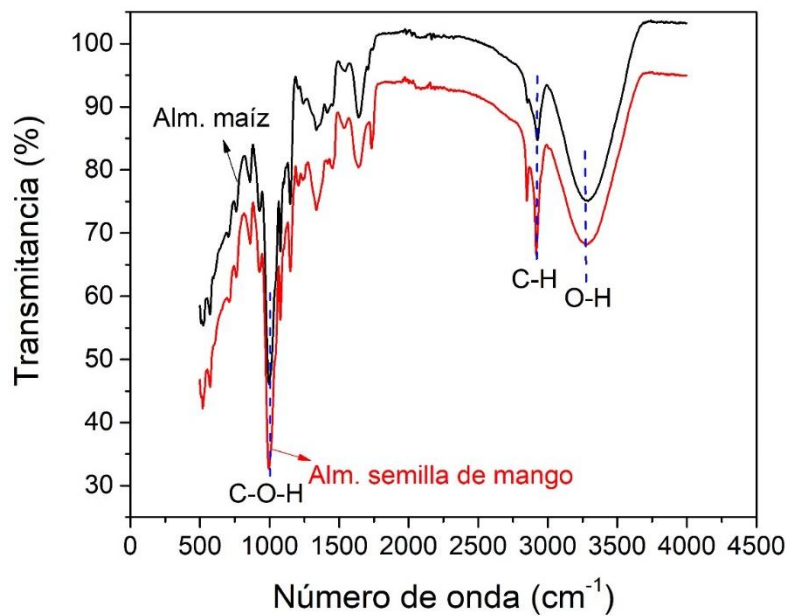
En síntesis, las Nps de semilla de mango presentan una descomposición multietapa en correlación con el análisis químico que reportó mayor contenido de grasas en este almidón, mientras que las de maíz solo presentaron una etapa.

Puede decirse también que, en las Nps el gránulo se encuentra debilitado, el proceso de síntesis de nanoprecipitación que actúa quebrando los enlaces en las cadenas del almidón por lo que estas Nps van a ser más susceptibles a la temperatura.

4.1.9 Grupos funcionales de almidones nativos, modificados y sus Nps por FTIR

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica usada para conocer los grupos funcionales presentes en las muestras analizadas al ser irradiadas con luz infrarroja la cual es absorbida por las bandas a las cuales pertenecen los grupos funcionales de este biopolímero.

Figura 4-11: Espectrogramas de almidones nativos.



En la Figura 4-11 se observan los perfiles FTIR de los almidones nativos de semilla de mango y maíz. Ambos almidones presentan los mismos grupos funcionales descritos en la Tabla 4-6 según las referencias indicadas. Al comparar ambos espectros se encuentran las bandas características del almidón en 3287.8, 2916.6 y 995.3 cm^{-1} para la semilla de mango y 3283.7, 2924.7, 995.3 cm^{-1} para maíz (ver Figura 4-11) los cuales son corroborados en la Tabla 4-6. Las bandas características del almidón se encuentran comprendidas entre 3000-3700 cm^{-1} asociada a las vibraciones de estiramiento y flexión del grupo O-H, la banda entre 2800-3000 cm^{-1} asociada a la vibración del grupo C-H y la banda en 1000 cm^{-1} asociada a la vibración del grupo C-O-H los cuales se encuentran reportados en la literatura (Pozo et al., 2018; Tupa-Valencia et al., 2019; Xu et al., 2004). Además, de las bandas características del almidón también se encuentran bandas

asociadas a los anillos glucosídicos los cuales según Xu et al., 2004 se encuentran en 929,857,763 y 578 cm^{-1} . Los anillos glucosídicos se encuentran en ambos almidones en 1003.4,936.7,862.75 y 752.61 cm^{-1} los cuales coinciden con lo reportado en la Tabla 4-6 y en la literatura. La diferencia más notoria entre los almidones es que el almidón de semilla de mango tiene una banda de mayor intensidad en 1735.7 cm^{-1} la cual está asociada al grupo C=O que se refiere a ácidos grasos y triglicéridos (Yahuaca Juárez, 2013). Este resultado es apoyado por el análisis químico realizado a este almidón (ver Tabla 4-1)

Tabla 4-6: Grupos funcionales encontrados en el almidón según referencias citadas.

Grupo Funcional	Número de onda (cm^{-1})		Ref.
O-H	3033	H ₂ O	(Kizil et al., 2002; Valencia et al., 2012)
C-H	2923	Estiramiento asimétrico CH ₂	(Kempaiah et al., 2020; Kizil et al., 2002; Valencia et al., 2012)
C=O	1641	Amida I, proteínas o polipéptidos	(Kizil et al., 2002)
C-N	1348	Amida III, estiramiento	(Kizil et al., 2002)
N-H	1239	Doblamiento de los enlaces N-H de la amida III	(Kizil et al., 2002)
C-O	1149	Estiramiento de los enlaces	(Kizil et al., 2002)
C-O-C	1082	Vibración asimétrica	(Valencia et al., 2012)
C-O-H	1082	Vibración de flexión de las moléculas de almidón	(Kizil et al., 2002)
C-O-H	995	Vibración intramolecular del hidrogeno del grupo hidroxilo en H ₂ O	(Kizil et al., 2002)
C-O-C	927	Vibración simétrica	(Valencia et al., 2012)
C-O-C	855	Vibración simétrica	(Valencia et al., 2012)
AUG	992,929,861,765,575	Anillos anhidroglucosa (AUG)	(Chi et al., 2008)

Para hacer que los almidones interactúen mejor con el agua en el proceso de floculación, tuvieron que ser modificados químicamente a través del método **acetilación**, el cual

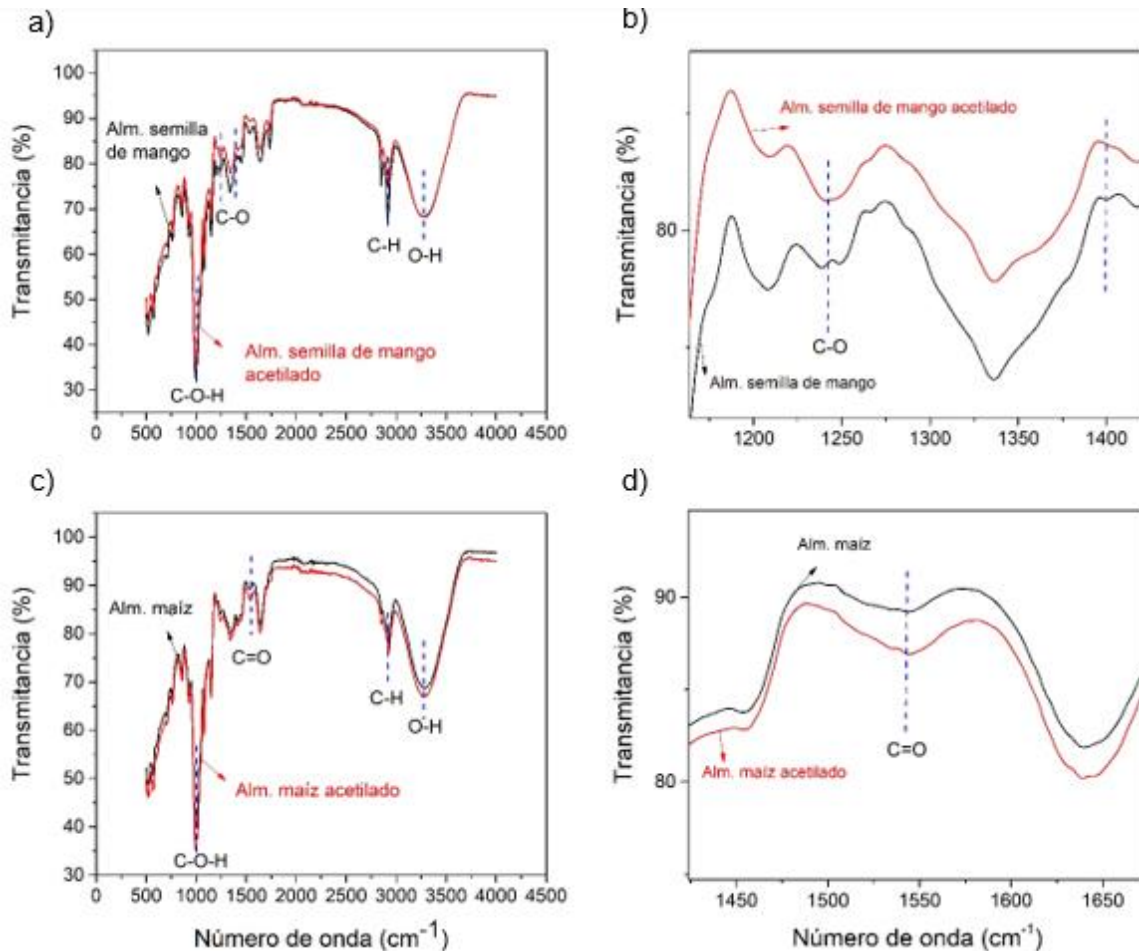
consiste en la adición de grupos acetilo en la estructura del almidón (funcionalización) con un reactivo llamado anhídrido acético (Sulbarán et al., 2018). Los grupos acetilo reemplazan los grupos hidroxilos (O-H) situados en las posiciones C6, C2 Y C3 los cuales son los más reactivos. Estos cambios fueron monitoreados por FTIR.

En la Figura 4-12 se observan los espectrogramas de los almidones nativos y modificados con anhídrido acético a través de la acetilación. En la Figura 4-12 (a) se presenta el almidón de semilla de mango y su almidón modificado. Al comparar ambos perfiles haciendo una ampliación en el espectro (ver Figura 4-12 b), se observa que el almidón modificado muestra una nueva banda en 1250 cm^{-1} y se observa la desaparición de una tenue banda en 1401 cm^{-1} . La banda en 1250 cm^{-1} está asociada a la vibración del grupo C-O debido a la vibración causada por la extensión de los enlaces (Rivas-González et al., 2009; Salcedo Mendoza et al., 2016). En la región entre $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ se observa que la intensidad de la banda en el almidón de mango modificado es menor debido a la pérdida de grupos hidroxilo los cuales fueron sustituidos en la acetilación.

En contraste, en la Figura 4-12 (c) se presenta el almidón de maíz y su almidón modificado y en la Figura 4-12 (d) se ve una ampliación de una zona del espectro. Se observa la aparición de una nueva y tenue banda en 1534 cm^{-1} , la cual es asociada al grupo C=O (Sulbarán et al., 2018). Este grupo se debe a la inserción del grupo carbonilo (acetilo) en su estructura haciendo que el almidón sea más reactivo con el solvente (Prieto-Méndez et al., 2010). En la región entre $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ se observa que la intensidad de la banda del almidón de maíz modificado es menor, lo cual apoya que se hayan perdido grupos OH en la estructura del almidón.

La inserción de grupos acetilo en la estructura del almidón reduce el carácter hidrófobo del almidón con solventes haciendo que la interacción se produzca más fácilmente. Los grupos acetilo facilitan el acceso del agua en el gránulo incrementando la hidratación y la absorción de agua (Salcedo Mendoza et al., 2016).

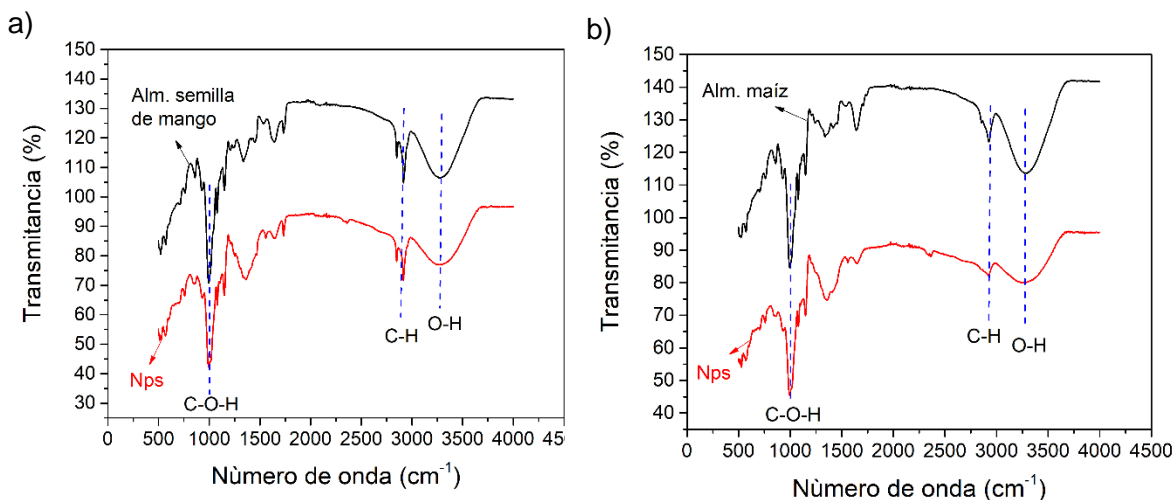
Figura 4-12: Espectrogramas de almidones nativos y almidones acetilados: a) almidón de semilla de mango y acetilado, b) inserción del grupo acetilo-almidón semilla de mango, c) almidón de maíz y acetilado y d) inserción del grupo acetilo-almidón de maíz.



Para conocer qué modificaciones ocurrieron en los grupos funcionales del almidón reducido a tamaño de Nps, se hicieron los análisis de FTIR. En las Figura 4-13 a y b se observan los espectrogramas de los almidones nativos y sus Nps. Las nanopartículas presentan los mismos grupos funcionales que sus almidones nativos porque no fueron modificadas químicamente. Se reconocen fácilmente las bandas características de los almidones en las nanopartículas por lo cual significa que no hubo cambios en su composición (El-Sheikh, 2017). En ambos espectrogramas, en la región comprendida entre 1250-2000 cm⁻¹ se observa un corrimiento en las bandas de las Nps lo cual podría estar

asociado con la humedad del entorno puesto que al reducir de tamaño los gránulos de almidón estos tienden a absorber más fácilmente el agua en el ambiente.

Figura 4-13: Espectrogramas de almidones nativos y sus Nps: a) semilla de mango y b) maíz.



4.2 Etapa 2: Prueba de jarras coagulación/floculación

Inicialmente se recogió el agua sin tratar de la quebrada Manizales para medirle los parámetros de pH, turbidez, conductividad eléctrica y color aparente. Se obtuvieron los siguientes resultados (ver Tabla 4-7):

Tabla 4-7: Parámetros iniciales del agua sin tratar.

pH	7.07
Turbidez (NTU)	58.7
Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	269
Color aparente (U Pt-Co)	276.16

Luego de conocer las características del agua sin tratar se procedió a realizar una prueba de jarras (coagulación/floculación). La coagulación se hizo con sulfato de aluminio puesto que es una de las sales más usadas y con este ocurre una desestabilización de cargas en la solución coloidal para empezar la formación de microfloculos. Se evaluó la dosis óptima del coagulante usando las siguientes concentraciones 2,4,6,8,10 ml de la solución madre

(ver Tabla 4-8). Para esta etapa de coagulación se usó una frecuencia de 120 rpm por 3 min. Cada medición se realizó 3 veces (ver anexo B).

Tabla 4-8: Dosis coagulante sulfato de aluminio [0.005 g/mL] (solución madre).

Dosis coagulante (ml)	Turbidez (NTU)
2	31.03±0.57
4	24.27±4.27
6	15.13±2.29
8	9.07±0.23
10	6.64±0.97

Según los resultados de la Tabla 4-8 la dosis óptima del coagulante se escogió según la turbidez. Para 10 ml se presentó la turbidez más baja por lo cual va a ser usada como mejor dosis de coagulante

La siguiente etapa fue la floculación en donde ocurrió la formación de flóculos con mayor peso molecular. Se evaluó la dosis óptima de floculante (almidón de maíz y almidón de semilla de mango) con las siguientes cantidades: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 g/L (ver Tabla 4-9 y Tabla 4-10).

Tabla 4-9: Dosis floculante al usar almidón de maíz.

Dosis floculante (g/L)	Turbidez (NTU)	pH	Conductividad eléctrica (µS/cm)
0.2	0.80±0.09	6.94±0.02	277±6.43
0.4	2.69±0.17	6.93±0.01	286±2
0.6	2.19±0.13	6.94±0.01	288±1
0.8	1.59±0.03	6.94±0.005	284.66±1.53
1	2.92±0.12	6.92±0.01	282.33±3.21

Tabla 4-10: Dosis de floculante al usar almidón de semilla de mango.

Dosis floculante (g/L)	Turbidez (NTU)	pH	Conductividad eléctrica (µS/cm)
0.2	4.10±0.56	6.82±0.005	287.64±0.91
0.4	7.41±0.23	6.81±0.0	283.66±2.31
0.6	4.55±0.22	6.80±0.005	288.33±0.58
0.8	3.71±0.23	6.80±0.005	288±0.0
1	4.86±0.20	6.78±0.0	287±1

Según los resultados obtenidos en las Tabla 4-9 y Tabla 4-10, se escoge la dosis óptima de floculante según la turbidez puesto que los valores de pH no cambian significativamente. La dosis óptima para el almidón de maíz fue 0.2 g/L de la Tabla 4-9 y para el almidón de semilla de mango fue 0.8 g/L de la Tabla 4-10.

Finalmente, para evaluar el funcionamiento de las nanopartículas como floculante se hizo una sustitución parcial de estas en el almidón de 1, 3, 5, 7 y 10 % (Nps-almidón). Se evaluaron los parámetros de turbidez, pH y conductividad eléctrica. Los resultados se muestran en las tablas (ver Tabla 4-11 y Tabla 4-12).

Tabla 4-11: Sustitución parcial por nanopartículas de almidón de maíz.

Dosis floculante 0.2 (g/L)	Turbidez (NTU)	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S/cm}$)
sustitución Nps 1%	6.69 \pm 0.04	6.98 \pm 0.0	280 \pm 0.0
sustitución Nps 3%	1.61 \pm 0.09	6.98 \pm 0.03	276 \pm 4
sustitución Nps 5%	1.07 \pm 0.06	6.92 \pm 0.01	277 \pm 5
sustitución Nps 7%	0.79 \pm 0.02	7.00 \pm 0.01	280.66 \pm 4.93
Sustitución Nps 10%	0.71 \pm 0.04	7.00 \pm 0.0	275 \pm 3.61

Tabla 4-12: Sustitución parcial por nanopartículas de almidón de semilla de mango.

Dosis floculante 0.8 (g/L)	Turbidez (NTU)	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S/cm}$)
sustitución Nps 1%	10.32 \pm 0.14	6.88 \pm 0.009	275.33 \pm 5.14
sustitución Nps 3%	10.51 \pm 0.60	6.83 \pm 0.005	279 \pm 4.58
sustitución Nps 5%	9.78 \pm 0.44	6.88 \pm 0.005	290.33 \pm 2.08
sustitución Nps 7%	3.40 \pm 0.10	6.89 \pm 0.01	286 \pm 5.29
Sustitución Nps 10%	4.19 \pm 0.03	6.92 \pm 0.02	281.33 \pm 4.73

Según los valores de la Tabla 4-12, la sustitución parcial por nanopartículas en el maíz fue del 10% porque nos da la más baja turbiedad en el agua. Por tal motivo esta es la dosis óptima de nanopartículas al incluirse en el almidón. Aunque al observarse el parámetro de turbidez entre 7% y 10% los valores son muy cercanos entre sí. Por otro lado, según los valores de la Tabla 4-12, la sustitución parcial por nanopartículas para la semilla de mango fue del 7% puesto que la turbiedad es la más baja comparada con las otras sustituciones.

Finalmente, se evaluó el rol de las nanopartículas como floculante sin necesidad de hacer sustitución parcial con almidón acetilado. Se usó una dosis del 20% según la mejor dosis del floculante para cada almidón acetilado (ver Tabla 4-13).

Tabla 4-13: Valores de los parámetros con floculante de solo nanopartículas.

Dosis floculante (g/L)	Turbidez (NTU)	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Nps Maíz 0.04	0.27 \pm 0.05	6.98 \pm 0.005	285.33 \pm 2.89
Nps Mango 0.16	2.59 \pm 0.12	7.27 \pm 0.005	284.33 \pm 3.06

4.2.1 Análisis de turbidez como principal parámetro

La turbidez es el parámetro más importante para conocer si un agua está limpia o contaminada. La turbidez nos indica el contenido de material suspendido en la solución coloidal, orgánico o mineral (Marcó et al., 2004). La turbidez se mide en unidades nefelométricas de turbiedad (NTU). Menores valores indican la remoción de las partículas en el agua tratada. La norma colombiana establece en el decreto 1575 de 2007 y reguladas por la resolución 2115 de 2007 los parámetros con los que debe cumplir un agua para ser considerada potable. El valor máximo aceptable para la turbidez es 2 (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y Desarrollo de Protección Social: Resolución 2115 de 2007, 2007).

Inicialmente se midió la turbidez del agua sin tratar 58.7 NTU, que indica material suspendido en el agua. Luego se midió la turbidez de diferentes dosis de floculante (0.2,0.4,0.6,0.8 y 1 g/L). Para el agua tratada con almidón como floculante se observó que la mejor dosis de floculante se obtiene una turbidez más baja, para el almidón de maíz (0.8 NTU) y semilla de mango (3.71 NTU). Como se observa la turbidez del agua tratada con floculante orgánico presenta una alta remoción en este parámetro debido a que el almidón es un polímero de cadena larga en el cual se encuentran sitios disponibles para que las impurezas se adhieran a este y se formen flóculos de mayor peso molecular (Guzmán et al., 2013)

Posteriormente, se evaluó la sustitución parcial de la mejor dosis de cada uno de los floculantes con diferentes dosis de nanopartículas (1,3,5,7 y 10 %). Los resultados indican

que el agua tratada con Nps-almidón mostraron que para el almidón de maíz fue del 10% con una turbidez de 0.71 NTU mientras que para el almidón de semilla de mango fue del 7% con una turbidez de 3.40 NTU. Según los resultados obtenidos las Nps de almidón de maíz tienen una mejor remoción en contraste con las Nps de almidón de semilla de mango, lo que se debe posiblemente a su menor tamaño. Las nanopartículas son un buen floculante debido a que su tamaño nanométrico hace que estas partículas tengan una mayor área superficial, la cual cuenta con mayor disposición de sitios activos en los cuales se puedan adherir impurezas que se encuentren en el agua (Chang et al., 2021a). La solubilidad también se ve afectada por el tamaño de partícula por lo que a menor tamaño mayor interacción con el solvente.

Finalmente, se evaluó la mejor dosis del floculante usando el 20% de nanopartículas sin hacer sustitución parcial. El agua al ser tratada con las nanopartículas de almidón de maíz tiene una turbidez de 0.27 NTU mientras que con las nanopartículas de almidón de semilla de mango se tienen una turbidez de 2.59 NTU. Como se observa en los resultados las nanopartículas de almidón de maíz presentan una mejor remoción de turbidez. No obstante, a la hora de elegir la aplicación del almidón sería plausible no afectar las fuentes de la seguridad alimentaria, por lo que el almidón de semilla de mango se presenta como una buena alternativa para su uso como floculante en la limpieza de aguas. Con almidón de mango se logró bajar la turbidez desde 58.7 NTU hasta 2.59 NTU lo cual ya es un buen acercamiento a los resultados que cumplan la norma de calidad de agua. Se deberá seguir estudiando el método para obtener valores inferiores a 2.0 NTU para ser apta para consumo humano

La remoción de turbidez se ve afectada por el tamaño de partícula ya que afecta propiedades como la solubilidad y el área superficial. Estas propiedades son fundamentales al considerar un material para ser usado como floculante

4.2.2 Análisis de pH

El pH es la medida del grado de acidez o alcalinidad de una solución o sustancia. Además, es un indicativo de la concentración de iones de hidrógeno en una disolución. Este parámetro se mide en una escala de 0 a 14. El 7 es considerado un pH neutro en donde por encima de este valor se considera alcalino y por debajo ácido. La norma colombiana

en la resolución 2115 de 2007 establece que para el agua ser considerada potable el pH debe estar en el rango 6.5-9 (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y Desarrollo de Protección Social: Resolución 2115 de 2007, 2007). Inicialmente, se midió el pH del agua a tratar el cual tiene un valor de 7.07. Luego se midieron el pH en el proceso de coagulación/floculación en donde se observó que este parámetro no tiene un cambio significativo que se mantiene dentro del rango 6.92-7 (ver Tabla 4-9, Tabla 4-10, Tabla 4-11 y Tabla 4-12). Según el resultado obtenido el agua tratada se encuentra del rango que describe la norma colombiana en el decreto 1575 de 2007 y reguladas por la resolución 2115 de 2007 los parámetros con los que debe cumplir un agua para ser considerada potable. El almidón no tiene un efecto sobre el pH puesto que solo interactúa con las partículas a su alrededor sin modificar químicamente el solvente

4.2.3 Análisis de conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es la capacidad que poseen las soluciones de conducir corriente eléctrica o transportarla. La conductividad eléctrica se mide en $\mu\text{S}/\text{cm}$. El almidón nativo por sí mismo es capaz de conducir carga eléctrica debido a la movilidad iónica (desplazamiento de las cargas en función del campo eléctrico dependiente del tamaño y su carga eléctrica). La movilidad iónica ocurre debido a que la carga puede moverse a posiciones vecinas cercanas en la estructura del almidón (Arrieta Almario et al., 2015). Según los valores registrados de conductividad eléctrica en la prueba de jarras (ver Tabla 4-9, Tabla 4-10, Tabla 4-11, Tabla 4-12 y Tabla 4-13) se observó un incremento en este valor al adicionar almidón modificado y sus nanopartículas, lo cual es un indicio de que el almidón puede conducir carga eléctrica a un bajo grado por su larga estructura y puntos activos. Según la norma colombiana la cual establece en la resolución 2115 de 2007 el máximo valor de conductividad eléctrica permitido en el agua potable es menor a 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y Desarrollo de Protección Social: Resolución 2115 de 2007, 2007) que comparado con nuestros resultados los valores obtenidos se encuentran muy por debajo del máximo permitido (menor a 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

4.2.4 Análisis de color aparente

El color aparente es la presencia de sustancias/partículas suspendidas y disueltas en el agua. El color aparente se mide en U Pt-Co. El agua naturalmente es incolora, pero por contener materia orgánica suspendida y algunos metales u otros componentes disueltos le dan un color característico (amarilla, verde, café etc). La norma establece que el máximo valor de color aparente permitido para considerar un agua potable es 15 (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y Desarrollo de Protección Social: Resolución 2115 de 2007, 2007).

Inicialmente, se tomaron muestras de aguas como se observa en la Tabla 4-14 las cuales se les midió el color aparente inicial de 276.16 Pt-Co.

Tabla 4-14: Color aparente de la prueba de jarras con las mejores dosis.

Muestra	Color aparente U Pt-Co	% de remoción de color
Agua sin tratar	276.16	
Agua con Coagulante	95.33	65.48
Agua con Floculante maíz	28.57	89.65
Agua con Floculante Semilla de mango	27.50	90.04
Agua con Floculante-Nps maíz	55.30	79.97
Agua con Floculante-Nps Semilla de mango	51.78	81.25
Agua con Nps maíz	15.33	94.45
Agua con Nps Semilla de mango	36.81	86.67

El parámetro de color se redujo apreciablemente por el uso de los floculantes estudiados. Como era de esperarse, el agua sin tratar presentó la mayor coloración lo cual es un indicativo de contaminación. Al hacer el tratamiento con sulfato de aluminio como coagulante, se observó una reducción de color debido a la formación de micro flóculos y sedimentación de estos. Luego se adicionaron los floculantes orgánicos (almidones acetilados) para obtener una reducción mayor de color. Los floculantes orgánicos como el almidón son ideales para la remoción de partículas suspendidas debido a su larga cadena polimérica en la cual se forman enlaces puentes polímero con las partículas a su alrededor actuando como sitios activos en los cuales se enlazan los contaminantes. Al usarse almidón con Nps se obtuvo una reducción menor de color comparada con los almidones

nativos acetilados. La adición de nanopartículas junto con el almidón nativo causa una menor remoción de color debido a que las nanopartículas al no estar modificadas químicamente presentan algo de hidrofobicidad, aunque por su mayor área superficial la interacción con el solvente es interactúan mejor con el agua. Finalmente, al usar solo nanopartículas se obtuvo una remoción mayor de color comparada con los almidones nativos y con los almidones-Nps. Las nanopartículas al tener una mayor área superficial se aseguran mayores puntos activos en los cuales se puedan adherir más fácilmente las partículas presentes en el agua por lo cual la remoción es mayor. Las nanopartículas de almidón de maíz presentan mayor remoción de color que las nanopartículas de almidón de semilla de mango, ya que su tamaño de partícula es menor.

Mientras los almidones nativos fueron acetilados, las Nps no necesitaron ser modificadas debido a que por su menor tamaño se origina más reactividad. Las Nps son un buen floculante según los resultados obtenidos en la prueba de jarras. Al ser comparados los resultados obtenidos de color del agua tratada, con la norma colombiana la cual establece en la resolución 2115 de 2007 el máximo valor de color aparente es de 15 que comparados con los resultados obtenidos se encuentran por encima.

Aunque el almidón de maíz y sus nanopartículas funcionan mejor como floculante, según los resultados, en este estudio solo se utilizó este el almidón como medio de comparación. El almidón extraído de la semilla de mango tiene un efecto muy cercano como floculante al reducir turbidez desde 58.7 NTU hasta 2.59 NTU, aunque el parámetro más difícil de remover fue el color, éste logró una reducción considerable desde 276.16 hasta 27.50 Pt-Co en el caso de almidón acetilado. Hasta lo estudiado aquí, la limpieza del agua genera calidad para otros usos y para el consumo humano requiere un poco de mayor estudio, lo cual se deja como un tema abierto a la investigación.

Varios investigadores han empleado almidones nativos, tanto modificados como sin modificar, como agentes floculantes en sus estudios. Sin embargo, los resultados obtenidos han variado debido a distintas condiciones experimentales, como velocidades, tiempos y dosis, los cuales difieren según el método utilizado (Laura Acosta-Bastar & Roberto Hernández-Barajas, 2021; Posada-Vélez et al., 2023; Qudsieh et al., 2008; Teh et al., 2014; Villabona-Ortíz et al., 2020). Aguas con alta carga coloidal requieren dosis más elevadas de floculante para lograr una remoción efectiva de la turbidez. No obstante, el

tamaño inicial de grano del floculante también incide en este proceso. La sobresaturación del agua tratada contribuye a la presencia de coloides, lo que tiende a aumentar la turbidez. Así mismo, las velocidades y tiempos durante las fases del proceso de coagulación/floculación tienen un impacto crucial en la reducción de turbidez y color al evaluar los parámetros de agua tratada.

En un estudio reciente, Chang et al., 2021 sintetizó nanopartículas de almidón de papa mediante esterificación para su uso como floculante. Descubrieron que un mayor grado de modificación resultaba en nanopartículas de mayor tamaño, las cuales presentaban formas esféricas y algunas con forma irregular debido a la modificación. La modificación añadió el grupo C-N a la estructura del almidón, provocando una pérdida de su estructura cristalina quedando mayormente amorfa. En el proceso de floculación, se demostró que un menor tamaño de gránulo y mayor grado de sustitución mejoraban eficazmente el proceso.

Como se observa, las condiciones para la prueba de jarras varían dependiendo del tipo de almidón, ya sea modificado o sin modificar, en relación con las velocidades de agitación y los tiempos de cada etapa del proceso. Por lo tanto, las propiedades del almidón y las características del agua determinan las condiciones óptimas (velocidades, tiempo y dosis de coagulante/floculante) para cada etapa en el tratamiento de aguas.

Con el estudio realizado en esta investigación se utilizó un material agrícola considerado un desecho (semilla de mango), el cual no compite con la seguridad alimentaria. Además, por tener diferentes minerales tiene un alto valor nutricional el cual podría implementarse en la industria alimenticia. La efectividad en el proceso de floculación usando almidón modificado y sus Nps (sin modificar) en la remoción de turbidez y color sin afectar pH y conductividad eléctrica a dosis bajas demuestra su potencial uso para este tipo de aplicación. En la literatura no se encuentran más reportes sobre el uso de nanopartículas de almidón para esta posible aplicación, por lo que con esta investigación se aporta conocimiento profundizando en el uso de nanopartículas orgánicas en la limpieza de aguas.

5. Conclusiones y trabajos futuros

5.1 Conclusiones

- De los resultados se pudo establecer que hay similitudes entre las dos fuentes de almidón (maíz y mango). Ambos almidones presentan una estructura semicristalina asociada a almidones tipo A y con una estructura ortorrómbica. Ambos almidones presentan el mismo patrón de degradación térmica puesto que esta es la huella dactilar del almidón en presencia de calor. Se corroboró que los grupos funcionales determinados por FTIR (O-H, C-H y C-O-H) fueron encontrados en los almidones ya que son los grupos característicos de esta fuente.
- Los resultados también mostraron que los almidones de maíz y semilla de mango presentan características propias. La composición química del almidón de la semilla de mango presenta una alta cantidad de lípidos y una menor cantidad de almidón en contraste con lo encontrado en el almidón de maíz lo que implica que es una fuente rica en aceites y es una fuente aceptable de almidón. La morfología y el tamaño variaron en cada fuente botánica, el almidón de semilla de mango presentó gránulos esféricos y ovalados con tamaños entre 4-25 μm mientras que el almidón de maíz presentó gránulos poliédricos con superficies lisas con tamaños entre 2-20 μm . Los resultados mostraron que el almidón de semilla de mango presentó una mayor temperatura de gelatinización en comparación con el almidón de maíz. La degradación térmica de cada almidón fue diferente ya que el almidón de semilla de mango presentó una degradación multietapa, mientras que el almidón de maíz solo presentó una etapa.
- La nanoprecipitación fue un método satisfactorio para la reducción de tamaño de los gránulos de almidón hasta nivel de nanopartículas. Con la síntesis fue posible obtener nanopartículas de ambas fuentes con forma esférica y tamaños promedio para semilla de mango entre 40-112 nm mientras que para el maíz es de 40-80 nm.

Sin embargo, se encontró que las nanopartículas tiendan a forma aglomerados y los de Nps de mango tendieron a ser mayores.

- Con relación a las nanopartículas, se pudo establecer que presentan forma esférica, pero tienen pérdida de estructura cristalina originado por el método de nanoprecipitación. Ambas Nps presentan corrimiento hacia menores temperaturas al inicio de la degradación por lo que la reducción de tamaño dio origen a una mayor reactividad. La degradación en las Nps de semilla de mango también se dio en multietapas por la diferencia en composición química en comparación con el maíz.
- Se realizó una modificación química en el almidón para su uso como floculante, mejorando su interacción con el agua. Los floculantes de almidón de semilla de mango y maíz demostraron un buen desempeño al reducir los contaminantes en el agua, la eficacia depende del tamaño del gránulo. Además, las Nps no fueron acetiladas y también mostraron una buena remoción de turbidez y color debido a su incremento en área superficial.
- Los resultados indican que el almidón de maíz y sus Nps obtuvieron los mejores resultados, aunque los valores del almidón de semilla de mango y sus Nps también fueron cercanos. El uso del almidón de semilla de mango pasa de ser un desecho agrícola a ser una alternativa viable para el tratamiento de agua u otros usos, esto impacta positivamente el medio ambiente.

5.2 Recomendaciones

El tema del almidón de semilla de mango y sus nanopartículas sigue siendo un tema abierto a la investigación. Se deben seguir explorando sus potencialidades como floculante y potabilización de aguas o para otros usos tecnológicos.

También sería plausible seguir explorando otras fuentes de desecho para obtener almidones que puedan utilizarse por ejemplo en biopelículas y materiales que vayan reemplazando poco a poco los polímeros sintéticos.

A. Anexo: Resolución 2115 de 2007

Por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano.

Parámetro	Valor máximo permitido
Turbidez (NTU)	2
pH	6.5-9
Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	< 1000
Color aparente	15

B. Tablas prueba de jarras (medición realizada 3 veces)

Tabla 4-8: Dosis coagulante sulfato de aluminio [0.005 g/mL]

Dosis coagulante (ml)	Turbidez (NTU)
2	31.5,31.2,30.4
4	21.7,29.2,21.9
6	14.4,17.7,13.3
8	8.81,9.19,9.22
10	7.40,6.98,5.55

Tabla 4-9: Dosis floculante almidón de maíz.

Dosis floculante (g/L)	Turbidez (NTU)	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S/cm}$)
0.2	0.89,0.80,0.71	6.92,6.94,6.95	285,275,273
0.4	2.54,2.67,2.87	6.92,6.92,6.94	284,286,288
0.6	2.14,2.33,2.09	6.93,6.93,6.95	287,288,289
0.8	1.56,1.60,1.61	6.93,6.93,6.94	286,283,285
1	2.88,2.83,3.05	6.91,6.92,6.93	286,280,281

Tabla 4-10: Dosis floculante almidón de semilla de mango.

Dosis floculante (g/L)	Turbidez (NTU)	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S/cm}$)
0.2	4.71,3.62,3.98	6.81,6.82,6.82	287,288,288
0.4	7.36,7.20,7.66	6.81,6.81,6.81	281,285,285
0.6	4.43,4.80,4.42	6.80,6.80,6.81	289,288,288
0.8	3.52,3.65,3.97	6.80,6.80,6.81	282,287,288
1	4.72,4.76,5.09	6.78,6.78,6.78	286,288,287

Tabla 4-11: Sustitución parcial por nanopartículas de almidón de maíz.

Dosis floculante 0.2 (g/L)	Turbidez (NTU)	pH	Conductividad eléctrica (μ S/cm)
sustitución Nps 1%	6.65,6.69,6.72	6.98,6.98,6.98	280,280,280
sustitución Nps 3%	1.65,1.67,1.51	6.95,6.96,7.01	276,272,280
sustitución Nps 5%	1.05,1.03,1.14	6.93,6.91,6.93	277,272,282
sustitución Nps 7%	0.77,0.80,0.80	6.99,7.01,7.00	275,284,283
Sustitución Nps 10%	0.66,0.73,0.74	7.00,7.00,7.00	272,274,279

Tabla 4-12: Sustitución parcial por nanopartículas de almidón de semilla de mango.

Dosis floculante 0.8 (g/L)	Turbidez (NTU)	pH	Conductividad eléctrica (μ S/cm)
sustitución Nps 1%	10.24,10.24,10.49	6.89,6.88,6.87	271,281,274
sustitución Nps 3%	10.12,10.2,11.2	6.83,6.84,6.83	274,280,283
sustitución Nps 5%	9.58,9.47,10.28	6.88,6.87,6.88	288,291,292
sustitución Nps 7%	3.42,3.29,3.49	6.88,6.90,6.88	280,288,290
Sustitución Nps 10%	4.18,4.23,4.18	6.90,6.92,6.93	283,285,276

Tabla 4-13: Floculante nanopartículas.

Dosis floculante (g/L)	Turbidez (NTU)	pH	Conductividad eléctrica (μ S/cm)
Nps Maíz	0.25,0.24,0.33	6.97,6.98,6.98	282,287,287
Nps Mango	2.46,2.69,2.61	7.28,7.27,7.27	281,285,287

Bibliografía

- Abdalla, A. E. M., Darwish, S. M., Ayad, E. H. E., & El-Hamahmy, R. M. (2007). Egyptian mango by-product 1. Compositional quality of mango seed kernel. *Food Chemistry*, 103(4), 1134–1140. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.10.017>
- Acevedo-Guevara, L., Nieto-Suaza, L., Sanchez, L. T., Pinzon, M. I., & Villa, C. C. (2018). Development of native and modified banana starch nanoparticles as vehicles for curcumin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 111, 498–504. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.063>
- Acosta, L. (2006). Estado del arte del tratamiento de aguas por coagulación-floculación. *ICIDCA : Sobre Los Derivados de La Caña de Azúcar*, 40(2), 10–17.
- Agi, A., Junin, R., Gbadamosi, A., Abbas, A., Azli, N. B., & Oseh, J. (2019). Influence of nanoprecipitation on crystalline starch nanoparticle formed by ultrasonic assisted weak-acid hydrolysis of cassava starch and the rheology of their solutions. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 142(June), 107556. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107556>
- Aguilar, M. I., Sáez, J., Lloréns, M., Soler, A., & Ortuño, J. F. (2002). *Tratamiento físico-químico de aguas residuales: coagulación-floculación - M. I. Aguilar*. https://books.google.com.co/books/about/Tratamiento_físico_químico_de_aguas_re.html?id=8vIQBXPvhAUC&printsec=frontcover&source=kp_read_button&hl=es&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- Alvis, A., Vélez, C. A., Villada, H. S., & Rada-Mendoza, M. (2008). Análisis Físico-Químico y Morfológico de Almidones de Ñame, Yuca y Papa y Determinación de la Viscosidad de las Pastas. *Información Tecnológica*, 19(1), 19–28. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642008000100004>
- Angellier, H., Putaux, J.-L., Molina-Boisseau, S., Dupeyre, D., & Dufresne, A. (2005). Starch Nanocrystal Fillers in an Acrylic Polymer Matrix. *Macromolecular Symposia*, 221(1), 95–104. <https://doi.org/10.1002/masy.200550310>
- Arrieta Almario, Á., Jaramillo Muñoz, A., & Palencia Luna, M. (2015). Películas conductoras de almidón de yuca (cassava) como material para un acumulador electroquímico de carga (batería) /Conductive films from cassava starch as material for an electrochemical accumulator (battery). *Rev Soc Quím Perú*, 81(4).

- Aschenbrenner, E., Bley, K., Koynov, K., Makowski, M., Kappl, M., Landfester, K., & Weiss, C. K. (2013). Using the Polymeric Ouzo Effect for the Preparation of Polysaccharide-Based Nanoparticles. *Langmuir*, 29(28), 8845–8855. <https://doi.org/10.1021/la4017867>
- Ayadi, F., Bayer, I. S., Marras, S., & Athanassiou, A. (2016). Synthesis of water dispersed nanoparticles from different polysaccharides and their application in drug release. *Carbohydrate Polymers*, 136, 282–291. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.033>
- Badenhuizen, N. P. (1969). *The biogenesis of starch granules in higher plants*. Appleton-Century-Crofts. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1130000795703174144.bib?lang=en>
- BeMiller, J., & Whistler, R. (2009). *Starch: Chemistry and technology* (Third Edit).
- Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential - What they are and what they are not? In *Journal of Controlled Release* (Vol. 235, pp. 337–351). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>
- Bilati, U., Allémann, E., & Doelker, E. (2005). Development of a nanoprecipitation method intended for the entrapment of hydrophilic drugs into nanoparticles. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 24(1), 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2004.09.011>
- Biliaderis, C. G., Page, C. M., Maurice, T. J., & Juliano, B. O. (1986). Thermal characterization of rice starches: a polymeric approach to phase transitions of granular starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 34(1), 6–14. <https://doi.org/10.1021/jf00067a002>
- Bressani, R., Breuner, M., & Ortiz, M. A. (1989). Contenido de fibra ácido- y neutro-detergente y de minerales menores en maíz y su tortilla. *Arch. Latinoam. Nutr*, 382–391.
- Campelo, P. H., Sant'Ana, A. S., & Pedrosa Silva Clerici, M. T. (2020). Starch nanoparticles: production methods, structure, and properties for food applications. *Current Opinion in Food Science*, 33, 136–140. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2020.04.007>
- Chang, Y., Hu, Z., Wang, P., & Zhou, J. (2021). Synthesis, characterization, and flocculation performance of cationic starch nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 269. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118337>
- Chang, Y., Yan, X., Wang, Q., Ren, L., Tong, J., & Zhou, J. (2017). High efficiency and low cost preparation of size controlled starch nanoparticles through ultrasonic treatment and precipitation. *Food Chemistry*, 227, 369–375. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.01.111>

- Chi, H., Xu, K., Wu, X., Chen, Q., Xue, D., Song, C., Zhang, W., & Wang, P. (2008). Effect of acetylation on the properties of corn starch. *Food Chemistry*, 106(3), 923–928. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.07.002>
- Chin, S. F., Pang, S. C., & Tay, S. H. (2011). Size controlled synthesis of starch nanoparticles by a simple nanoprecipitation method. *Carbohydrate Polymers*, 86(4), 1817–1819. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.012>
- de Graaf, R. A., Broekroelofs, A., & Janssen, L. P. B. M. (1998). The Acetylation of Starch by Reactive Extrusion. *Starch - Stärke*, 50(5), 198–205. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-379X\(199805\)50:5<198::AID-STAR198>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-379X(199805)50:5<198::AID-STAR198>3.0.CO;2-O)
- Donovan, J. W. (1979). Phase transitions of the starch-water system. *Biopolymers*, 18(2), 263–275. <https://doi.org/10.1002/bip.1979.360180204>
- Ebeling, J. M., Rishel, K. L., & Sibrell, P. L. (2005). Screening and evaluation of polymers as flocculation aids for the treatment of aquacultural effluents. *Aquacultural Engineering*, 33(4), 235–249. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2005.02.001>
- El-Naggar, M. E., El-Rafie, M. H., El-sheikh, M. A., El-Feky, G. S., & Hebeish, A. (2015). Synthesis, characterization, release kinetics and toxicity profile of drug-loaded starch nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, 718–729. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.09.005>
- El-Sheikh, M. A. (2017). New technique in starch nanoparticles synthesis. *Carbohydrate Polymers*, 176, 214–219. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.033>
- FAO, F. and A. O. of U. N. (2019). *Prospect for global production bananas and tropical fruits 2019-2028*. www.fao.org
- Farrag, Y., Ide, W., Montero, B., Rico, M., Rodríguez-Llamazares, S., Barral, L., & Bouza, R. (2018). Preparation of starch nanoparticles loaded with quercetin using nanoprecipitation technique. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 426–433. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.134>
- Fernández Valenciano, A. F., Sánchez Chávez, E., Fernández Valenciano, A. F., & Sánchez Chávez, E. (2017). Estudio de las propiedades fisicoquímicas y calidad nutricional en distintas variedades de frijol consumidas en México. *Nova Scientia*, 9(18), 133–148. <https://doi.org/10.21640/NS.V9I18.763>
- Ferraz, C. A., Fontes, R. L. S., Fontes-Sant'Ana, G. C., Calado, V., López, E. O., & Rocha-Leão, M. H. M. (2019). Extraction, Modification, and Chemical, Thermal and Morphological Characterization of Starch From the Agro-Industrial Residue of Mango (*Mangifera indica* L) var. Ubá. *Starch - Stärke*, 71(1–2), 1800023. <https://doi.org/10.1002/star.201800023>

- Ferreira, S., Araujo, T., Souza, N., Rodrigues, L., Lisboa, H. M., Pasquali, M., Trindade, G., & Rocha, A. P. (2019). Physicochemical, morphological and antioxidant properties of spray-dried mango kernel starch. *Journal of Agriculture and Food Research*, 1, 100012. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2019.100012>
- Fowomola, M. A. (2010). some nutrients and antinutrients contents of mango (*Magnifera indica*) seed. *African Journal of Food Science*, 4(8), 472–476. <https://doi.org/10.5897/AJFS.9000268>
- Glaring, M. A., Koch, C. B., & Blennow, A. (2006). Genotype-Specific Spatial Distribution of Starch Molecules in the Starch Granule: A Combined CLSM and SEM Approach. *Biomacromolecules*, 7(8), 2310–2320. <https://doi.org/10.1021/bm060216e>
- Gong, B., Liu, W., Tan, H., Yu, D., Song, Z., & Lucia, L. A. (2016). Understanding shape and morphology of unusual tubular starch nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 151, 666–675. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2016.06.010>
- Gunaratne, A., & Hoover, R. (2002). Effect of heat–moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydrate Polymers*, 49(4), 425–437. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(01\)00354-X](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(01)00354-X)
- Gutiérrez, G., Morán, D., Marefati, A., Puhagen, J., Rayner, M., & Matos, M. (2020). Synthesis of controlled size starch nanoparticles (SNPs). *Carbohydrate Polymers*, 250. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116938>
- Gutiérrez-Cortez, E., Hernandez-Becerra, E., Londoño-Restrepo, S. M., & Rodriguez-García, M. E. (2021). Physicochemical characterization of Amaranth starch insulated by mechanical separations. *International Journal of Biological Macromolecules*, 177, 430–436. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.138>
- Guzmán, L., Villabona, Á., Tejada, C., & García, R. (2013). Reducción de la turbidez del agua usando coagulantes naturales: una revisión/ Reduction of water turbidity using natural coagulants: a review. *Revista U.D.C.A Actualidad y Divulgación Científica*, 16(1), 253–262.
- Han, J. A., & Lim, S. T. (2004). Structural changes in corn starches during alkaline dissolution by vortexing. *Carbohydrate Polymers*, 55(2), 193–199. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2003.09.006>
- Hebeish, A., El-Rafie, M. H., EL-Sheikh, M. A., & El-Naggar, M. E. (2014). Ultra-Fine Characteristics of Starch Nanoparticles Prepared Using Native Starch With and Without Surfactant. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 24(3), 515–524. <https://doi.org/10.1007/s10904-013-0004-x>
- Hedayati, S., Niakousari, M., & Mohsenpour, Z. (2020). Production of tapioca starch nanoparticles by nanoprecipitation-sonication treatment. *International Journal of*

- Biological Macromolecules*, 143, 136–142.
<https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2019.12.003>
- Herrera, M. E. T. (2015). Evaluación del almidón de papa como floculante para el tratamiento de aguas residuales domésticas. *Alimentech, Ciencia y Tecnología Alimentaria*, 13(2), 123. <https://doi.org/10.24054/16927125.v2.n2.2015.1877>
- Hsien-Chin, H. W., And, W. V., & Sarko, A. (1978). The double-helical molecular structure of crystalline A-amylose. *Carbohydrate Polymers*, 27–40.
- Hu, K., & McClements, D. J. (2015). Fabrication of biopolymer nanoparticles by antisolvent precipitation and electrostatic deposition: Zein-alginate core/shell nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 44(April), 101–108.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.09.015>
- Hwang J., & Kokini I. (1992). Contribution of the side branches to rheological properties of pectins. *Carbohydrate Polymers*, 19(No.1), 41–50.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014486179290053S>
- Imberty, A., Buléon, A., Tran, V., & Péerez, S. (1991). Recent Advances in Knowledge of Starch Structure. *Starch - Stärke*, 43(10), 375–384.
<https://doi.org/10.1002/star.19910431002>
- Iturriaga, L. (2001). *Estudio de las propiedades fisicoquímicas de almidón y su relación con la adhesividad de grano de arroz cocido de siete genotipos argentinos*.
- Jeevahan, J., & Chandrasekaran, M. (2019). Nanoedible films for food packaging: a review. *Journal of Materials Science*, 54(19), 12290–12318.
<https://doi.org/10.1007/s10853-019-03742-y>
- Kainuma, K., & French, D. (1971). Nägeli amyloextrin and its relationship to starch granule structure. I. Preparation and properties of amyloextrins from various starch types. *Biopolymers*, 10(9), 1673–1680. <https://doi.org/10.1002/bip.360100920>
- Kaur, J., Kaur, G., Sharma, S., & Jeet, K. (2018). Cereal starch nanoparticles—A prospective food additive: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 58(7), 1097–1107. <https://doi.org/10.1080/10408398.2016.1238339>
- Kaur, M., Sandhu, K. S., Singh, N., & Lim, S. T. (2011). Amylose content, molecular structure, physicochemical properties and in vitro digestibility of starches from different mung bean (*Vigna radiata* L.) cultivars. *Starch/Staerke*, 63(11), 709–716.
<https://doi.org/10.1002/star.201100053>
- Kaur, M., Singh, N., Sandhu, K. S., & Guraya, H. S. (2004). Physicochemical, morphological, thermal and rheological properties of starches separated from kernels of some Indian mango cultivars (*Mangifera indica* L.). *Food Chemistry*, 85(1), 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.06.013>

- Kempaiah, R., Gurappa, G., Tomar, R., Poletto, M., Luiz, H., Junior, O., Annadurai, V., & Somashekar, R. (2020). FTIR and WAXS studies on six vegetal fibers. *Cellulose Chem Technol*, 54(3-4), 187–197.
- Kim, H., Han, J., Kweon, D., Park, J., & Lim, S. (2013). Effect of ultrasonic treatments on nanoparticle preparation of acid-hydrolyzed waxy maize starch. *Carbohydrate Polymers*, 93(2), 582–588. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.12.050>
- Kim, H., Park, S. S., & Lim, S. (2015). Preparation, characterization and utilization of starch nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 126, 607–620. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.11.011>
- Kim, H.-Y., Lee, J. H., Kim, J.-Y., Lim, W.-J., & Lim, S.-T. (2012). Characterization of nanoparticles prepared by acid hydrolysis of various starches. *Starch - Stärke*, 64(5), 367–373. <https://doi.org/10.1002/star.201100105>
- Kittiphoom, S. (2012). Utilization of mango seed. *International Food Research Journal*, 19(4), 1325–1335.
- Kizil, R., Irudayaraj, J., & Seetharaman, K. (2002). Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(14), 3912–3918. <https://doi.org/10.1021/jf011652p>
- Laura Acosta-Bastar, A., & Roberto Hernández-Barajas, J. (2021). Dinámica de fluidos computacional del proceso de coagulación/floculación empleando almidón de malanga como floculante para potabilización de aguas. *Revista Mesoamericana de Investigación*, 1.
- Laven, P. (2010). Separating diffraction from scattering: the million-dollar challenge. *Journal of Nanophotonics*, 4(1), 041593. <https://doi.org/10.1117/1.3374327>
- LeCorre, D., Bras, J., & Dufresne, A. (2011). Influence of botanic origin and amylose content on the morphology of starch nanocrystals. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(12), 7193–7208. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0634-2>
- Lecorre, D., Bras, J., & Dufresne, A. (2012). Influence of native starch's properties on starch nanocrystals thermal properties. *Carbohydrate Polymers*, 87(1), 658–666. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.042>
- Liu, X., Wang, Y., Yu, L., Tong, Z., Chen, L., Liu, H., & Li, X. (2013). Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions. In *Starch/Stärke* (Vol. 65, Issues 1–2, pp. 48–60). <https://doi.org/10.1002/star.201200198>
- Liu, X., Yu, L., Liu, H., Chen, L., & Li, L. (2009). Thermal decomposition of corn starch with different Amylose/Amylopectin ratios in open and sealed systems. *Cereal Chemistry*, 86(4), 383–385. <https://doi.org/10.1094/CCHEM-86-4-0383>

- Londoño-Restrepo, S. M., Jeronimo-Cruz, R., Millán-Malo, B. M., Rivera-Muñoz, E. M., & Rodríguez-García, M. E. (2019). Effect of the Nano Crystal Size on the X-ray Diffraction Patterns of Biogenic Hydroxyapatite from Human, Bovine, and Porcine Bones. *Scientific Reports* 2019 9:1, 9(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42269-9>
- Lopez-Rubio, A., Flanagan, B. M., Gilbert, E. P., & Gidley, M. J. (2008). A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: A combined XRD and NMR study. *Biopolymers*, 89(9), 761–768. <https://doi.org/10.1002/bip.21005>
- Lue, J. T. (2001). A review of characterization and physical property studies of metallic nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(9–10), 1599–1612. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(01\)00099-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00099-3)
- Maaruf, A. G., Che Man, Y. B., Asbi, B. A., Junainah, A. H., & Kennedy, J. F. (2001). Effect of water content on the gelatinisation temperature of sago starch. *Carbohydrate Polymers*, 46(4), 331–337. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00335-0](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00335-0)
- Maherali, N., & Hochedlinger, K. (2008). Guidelines and Techniques for the Generation of Induced Pluripotent Stem Cells. In *Cell Stem Cell* (Vol. 3, Issue 6, pp. 595–605). <https://doi.org/10.1016/j.stem.2008.11.008>
- Mantilla Escanlante, D. C., & Guzman, L. (2013). *Extracción y modificación de plátano cuatro filos (mussa ABB del subgrupo silver bluggoe) para posible uso en el tratamiento de potabilización de aguas*. <https://repositorio.unicartagena.edu.co/handle/11227/294>
- Marcó, L., Azario, R., Metzler, C., & García, M. del C. (2004). La turbidez como indicador básico de calidad de aguas potabilizadas a partir de fuentes superficiales. Propuestas a propósito del estudio del sistema de potabilización y distribución en la ciudad de Concepción del Uruguay (Entre Ríos, Argentina). *Higiene y Sanidad Ambiental*, 4(11), 72–82.
- Marta, H., Rizki, D. I., Mardawati, E., Djali, M., Mohammad, M., & Cahyana, Y. (2023). Starch Nanoparticles: Preparation, Properties and Applications. In *Polymers* (Vol. 15, Issue 5). MDPI. <https://doi.org/10.3390/polym15051167>
- Martínez Fernández, M. (2019). *Sistemas multiparticulares para vectorización de fármacos en el tratamiento de la tuberculosis* [Trabajo de grado]. Universidad Complutense.
- Martínez Rivas, C. J., Tarhini, M., Badri, W., Miladi, K., Greige-Gerges, H., Nazari, Q. A., Galindo Rodríguez, S. A., Román, R. Á., Fessi, H., & Elaissari, A. (2017). Nanoprecipitation process: From encapsulation to drug delivery. In *International*

- Journal of Pharmaceutics* (Vol. 532, Issue 1, pp. 66–81). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.08.064>
- Medina, C., Paredes, A., Rodríguez, M. E., Moreno, M., Camacho, D. B., García, D., & Ojeda, C. (2010). Evaluación de dos métodos de extracción de almidón a partir de cotiledones de mango. *Biagro*, 67–74.
http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1316-33612010000100009
- Mendoza Perez, R. J., Ronda Balbás, F., & Villanueva Barrero, M. (2015). *Efecto del PH y de la proteína de soja sobre propiedades funcionales y de empastado de almidones de maíz, arroz, patata y tapioca. Trabajo fin de máster Curso 2014/15.*
- Minakawa, A. F. K., Faria-Tischer, P. C. S., & Mali, S. (2019). Simple ultrasound method to obtain starch micro- and nanoparticles from cassava, corn and yam starches. *Food Chemistry*, 283(May 2018), 11–18.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.015>
- Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial y desarrollo de protección social: Resolución 2115 de 2007, 1 (2007).
- Mishra, S., & Rai, T. (2006). Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. *Food Hydrocolloids*, 20(5), 557–566.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2005.01.001>
- Montoya, J., Quintero, V. D., & Lucas, J. C. (2014). Evaluación fisicotérmica y reológica de harin y almidón de plátano Dominic Hartón (Musa paradisiaca ABB)/ Thermal and rheological evaluation of flour and starch from banana dominico Harton (Musa paradisiaca ABB). *Temas Agrarios*, 19(2), 214–233.
- Morales-Sánchez, E., Cabrera-Ramírez, A. H., Gaytán-Martínez, M., Mendoza-Zuillaga, A. L., Velázquez, G., Méndez-Montevalvo, M. G., & Rodríguez-García, M. E. (2021). Heating-cooling extrusion cycles as a method to improve the physicochemical properties of extruded corn starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 188, 620–627. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.189>
- Mutis González, N. (2019). *Estudio de las modificaciones fisicoquímicas originadas por la inclusión de minerales en la matriz del almidón de papa y plátano.*
- Mwaurah, P. W., Kumar, S., Kumar, N., Panghal, A., Attkan, A. K., Singh, V. K., & Garg, M. K. (2020). Physicochemical characteristics, bioactive compounds and industrial applications of mango kernel and its products: A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19(5), 2421–2446. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12598>
- Nadeem, M., Imran, M., & Khaliq, A. (2016). Promising features of mango (Mangifera indica L.) kernel oil: a review. *Journal of Food Science and Technology*, 53(5), 2185–2195. <https://doi.org/10.1007/s13197-015-2166-8>

- Nain, V., Kaur, M., Sandhu, K. S., Thory, R., & Sinhmar, A. (2022). Development of Starch Nanoparticle from Mango Kernel in Comparison with Cereal, Tuber, and Legume Starch Nanoparticles: Characterization and Cytotoxicity. *Starch - Stärke*, 74(3–4), 1–9. <https://doi.org/10.1002/star.202100252>
- Ogunsona, E., Ojogbo, E., & Mekonnen, T. (2018). Advanced material applications of starch and its derivatives. *European Polymer Journal*, 108(August), 570–581. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.09.039>
- Ortega, I. S. (2014). Maíz I (*Zea mays*). *Reduca (Biología). Serie Botánica*, 7(2), 151–171.
- Pacheco de Delahaye, E., & Techeira, N. (2009). Propiedades químicas y funcionales del almidón nativo y modificado de ñame (*dioscorea alata*). *Interciencia*, 34(4), 280–285. http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0378-18442009000400012&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Pelissari, F. M., Andrade-Mahecha, M. M., Sobral, P. J. do A., & Menegalli, F. C. (2012). Isolation and characterization of the flour and starch of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Starch - Stärke*, 64(5), 382–391. <https://doi.org/10.1002/star.201100133>
- Perez Herrera, M., Vasanthan, T., & Chen, L. (2017). Rheology of starch nanoparticles as influenced by particle size, concentration and temperature. *Food Hydrocolloids*, 66, 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.11.026>
- Pineda Gómez, P. (2012). *Efecto de la difusión de calcio en las transformaciones fisicoquímicas en biopolímeros derivados del maíz, sometidos a tratamientos térmicos alcalinos / Effect of the calcium diffusion over the physicochemical transformations in biopolymer of corn* submit. 125. <http://www.bdigital.unal.edu.co/8043/>
- Pineda-Gómez, P., Coral, D. F., Arciniegas, M. L., Rorales Rivera, A., & Rodríguez García, M. E. (2010). Papel del agua en la gelatinización del almidón de maíz: estudio por calorimetría diferencial de barrido. *Ingeniería y Ciencia - Ing.Cienc.*, 6(11), 129–141. <http://publicaciones.eafit.edu.co/index.php/ingciencia/article/view/252>
- Posada-Velez, M., Pineda-Gomez, P., & Martinez-Hernandez, H. D. (2023). Acetylated corn and potato starches as an alternative to the toxic inorganic coagulants/flocculants for wastewater treatment. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 20(100786). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215153223000107>
- Pozo, C., Rodríguez-Llamazares, S., Bouza, R., Barral, L., Castaño, J., Müller, N., & Restrepo, I. (2018). Study of the structural order of native starch granules using

combined FTIR and XRD analysis. *Journal of Polymer Research*, 25(12).
<https://doi.org/10.1007/s10965-018-1651-y>

Prieto-Méndez, J., Trejo-Cárdenas, C. L., Prieto-García, F., Méndez-Marzo, M. A., Bello-Pérez, L. A., & Román-Gutiérrez, A. D. (2010). Acetilación y caracterización del almidón de cebada. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 6(1), 32–43.

Punia Bangar, S., Kumar, M., & Whiteside, W. S. (2021). Mango seed starch: A sustainable and eco-friendly alternative to increasing industrial requirements. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, 1807–1817.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.157>

Qin, Y., Liu, C., Jiang, S., Xiong, L., & Sun, Q. (2016). Characterization of starch nanoparticles prepared by nanoprecipitation: Influence of amylose content and starch type. *Industrial Crops and Products*, 87, 182–190.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.038>

Qiu, C., Hu, Y., Jin, Z., McClements, D. J., Qin, Y., Xu, X., & Wang, J. (2019). A review of green techniques for the synthesis of size-controlled starch-based nanoparticles and their applications as nanodelivery systems. *Trends in Food Science & Technology*, 92(October 2018), 138–151. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.08.007>

Qudsieh, I. Y., Fakhru'l-Razi, A., Kabbashi, N. A., Mirghani, M. E. S., Fandi, K. G., Alam, M. Z., Muyibi, S. A., & Nasef, M. M. (2008). Preparation and characterization of a new coagulant based on the sago starch biopolymer and its application in water turbidity removal. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(5), 3140–3147.
<https://doi.org/10.1002/app.28399>

Quiroga Almaguer, A. U., Rodríguez Badillo, H. H., Rangel Rivera, Pedro, & Rangel-Porras, G. (2015). Polímeros inorgánicos como coagulantes en el tratamiento de aguas residuales. *Participación de La Mujer En La Ciencia*, 1–5.

Restrepo, H. (2009). *Evaluación del proceso de coagulación-floculación de una planta de tratamiento de agua potable*.

Rivas-González, M., Zamudio-Flores, P. B., & Bello-Pérez, L. A. (2009). Efecto de la acetilación en las características morfológicas y fisicoquímicas del almidón de plátano/Effect of the acetylation degree on the morphological and physicochemical characteristics of banana starch. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 8(3), 291–297. www.amidiq.org

Salcedo Mendoza, J., Hernández RuyDíaz, J., & Fernández Quintero, A. (2016). Effect of the acetylation process on native starches of yam (*Dioscorea* spp.). *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*, 69(2), 7997–8006.
<https://doi.org/10.15446/rfna.v69n2.59144>

- Salcedo-Mendoza, J. G., Rodríguez-Lora, M. C., & Figueroa-Florez, J. A. (2016). *Effect of Acetylation on Structural and Functional Properties*. 15(3), 787–796.
- Sanchez de la Concha, B. B., Agama-Acevedo, E., Nuñez-Santiago, M. C., Bello-Perez, L. A., Garcia, H. S., & Alvarez-Ramirez, J. (2018). Acid hydrolysis of waxy starches with different granule size for nanocrystal production. *Journal of Cereal Science*, 79, 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2017.10.018>
- Sandhu, K. S., & Singh, N. (2007). Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. *Food Chemistry*, 101(4), 1499–1507. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.01.060>
- Shahrim, N. A., Sarifuddin, N., & Ismail, H. (2018). Extraction and Characterization of Starch from Mango Seeds. *Journal of Physics: Conference Series*, 1082(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1082/1/012019>
- Shi, A. M., Li, D., Wang, L. J., Li, B. Z., & Adhikari, B. (2011). Preparation of starch-based nanoparticles through high-pressure homogenization and miniemulsion cross-linking: Influence of various process parameters on particle size and stability. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1604–1610. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.011>
- Singh, N., Kaur, A., & Shevkani, K. (2013). Maize: Grain structure, composition, milling, and starch characteristics. In *Maize: Nutrition Dynamics and Novel Uses* (pp. 65–76). Springer India. https://doi.org/10.1007/978-81-322-1623-0_5
- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, N. S., & Gill, B. S. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, 81(2), 219–231. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00416-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00416-8)
- Solís-Fuentes, J. A., & Durán-de-Bazúa, M. del C. (2011). Mango (*Mangifera indica* L.) Seed and Its Fats. *Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention*, 741–748. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375688-6.10088-X>
- Song, D., Thio, Y. S., & Deng, Y. (2011). Starch nanoparticle formation via reactive extrusion and related mechanism study. *Carbohydrate Polymers*, 85(1), 208–214. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.02.016>
- Sugawara, E., & Nikaido, H. (2014). Properties of AdeABC and AdeIJK efflux systems of *Acinetobacter baumannii* compared with those of the AcrAB-TolC system of *Escherichia coli*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 58(12), 7250–7257. <https://doi.org/10.1128/AAC.03728-14>
- Sujka, M., & Jamroz, J. (2013). Ultrasound-treated starch: SEM and TEM imaging, and functional behaviour. *Food Hydrocolloids*, 31(2), 413–419. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2012.11.027>

- Sulbarán, A., Matiz, G. E., & Baena, Y. (2018). Acetilación del almidón de millo (*Pennisetum glaucum*) y evaluación de su aplicación como posible excipiente. *Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas*, 47(2), 255–276. <https://doi.org/10.15446/rcciquifa.v47n2.73969>
- Sun, Q., Li, G., Dai, L., Ji, N., & Xiong, L. (2014). Green preparation and characterisation of waxy maize starch nanoparticles through enzymolysis and recrystallisation. *Food Chemistry*, 162, 223–228. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.04.068>
- Tan, I., Wee, C. C., Sopade, P. A., & Halley, P. J. (2004). Investigation of the starch gelatinisation phenomena in water–glycerol systems: application of modulated temperature differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, 58(2), 191–204. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.038>
- Teh, C. Y., Wu, T. Y., & Juan, J. C. (2014). Potential use of rice starch in coagulation-flocculation process of agro-industrial wastewater: Treatment performance and flocs characterization. *Ecological Engineering*, 71, 509–519. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.07.005>
- Tester, R. F., Karkalas, J., & Qi, X. (2004). Starch—composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, 39(2), 151–165. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2003.12.001>
- Thory, R., & Sandhu, K. S. (2017). A Comparison of mango kernel starch with a novel starch from litchi (*Litchi chinensis*) kernel: Physicochemical, morphological, pasting, and rheological properties. *International Journal of Food Properties*, 20(4), 911–921. <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1188403>
- Torres-León, C., Rojas, R., Contreras-Esquivel, J. C., Serna-Cock, L., Belmares-Cerda, R. E., & Aguilar, C. N. (2016). Mango seed: Functional and nutritional properties. *Trends in Food Science & Technology*, 55, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.06.009>
- Tovar Benitez, T. (2008). *Caracterización morfológica y térmica del almidón de maíz (zea mays l) obtenido por diferentes métodos de aislamiento*. 1–78. <http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/bibliotecadigital/bitstream/handle/231104/508/?sequence=1>
- Trujillo, D., Duque, L. F., Arcila, J. S., Rincón, A., Pacheco, S., & Herrera, O. F. (2014). Remoción de turbiedad en agua de una fuente natural mediante coagulación/floculación usando almidón de plátano. *Revista Ion*, 27(1), 17–34.
- Tupa-Valencia, M. V., Foresti, M. L., & Herrera, M. L. (2019). *Modificación organocatalítica de almidón para la obtención sostenible de derivados de alto valor agregado*.

- https://ri.conicet.gov.ar/bitstream/handle/11336/81107/CONICET_Digital_Nro.c9f6a8d7-e72b-43a7-8fe9-aa27a87b20c7_A.pdf?sequence=2&isAllowed=y
- Urango, L. A. (2018). C. del maíz en la nutrición humana. F. E. B. 185-209. (2018). Componentes del maíz en la nutrición humana. *Fondo Editorial de Biogenesis*, 185–209.
- Urrejola, M. C., Soto, L. V, Zumarán, C. C., Peñaloza, J. P., Álvarez, B., Fuentevilla, I., & Haidar, Z. S. (2018). Sistemas de Nanopartículas Poliméricas II: Estructura, Métodos de Elaboración, Características, Propiedades, Biofuncionalización y Tecnologías de Auto-Ensamblaje Capa por Capa (Layer-by-Layer Self-Assembly). *International Journal of Morphology*, 36(4), 1463–1471. <https://doi.org/10.4067/S0717-95022018000401463>
- Valencia, G. A., Henao, A. C. A., & Zapata, R. A. V. (2012). Comparative study and characterization of starches isolated from unconventional tuber sources. *Journal of Polymer Engineering*, 32(8–9), 531–537. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2012-0092>
- Villabona-Ortíz, A., Tejada-Tovar, C. N., & Ortega-Toro, R. (2020). Comparative study of the use of starch from agroindustrial materials in the coagulation-flocculation process. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 19(2), 593–601. <https://doi.org/10.24275/rmiq/IA740>
- Waigh, T. A., Jenkins, P. J., & Donald, A. M. (1996). Quantification of water in carbohydrate lamellae using SANS. *Faraday Discussions*, 103, 325. <https://doi.org/10.1039/fd9960300325>
- Waigh, T. A., Perry, P., Riekkel, C., Gidley, M. J., & Donald, A. M. (1998). Chiral Side-Chain Liquid-Crystalline Polymeric Properties of Starch. *Macromolecules*, 31(22), 7980–7984. <https://doi.org/10.1021/ma971859c>
- Watson, S. A. (1987). Structure and composition. *Corn: Chemistry and Technology.*, 53–82.
- Xie, X., Liu, Q., & Cui, S. W. (2006). Studies on the granular structure of resistant starches (type 4) from normal, high amylose and waxy corn starch citrates. *Food Research International*, 39(3), 332–341. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2005.08.004>
- Xu, Y., Miladinov, V., & Hanna, M. A. (2004). Synthesis and Characterization of Starch Acetates with High Substitution. *Cereal Chemistry Journal*, 81(6), 735–740. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2004.81.6.735>
- Yahuaca Juárez, B. (2013). *Optimización del proceso térmico-alcalino en función de las transformaciones inducidas en los lípidos de maíz evaluadas con técnicas ópticas y fisicoquímicas.*

- Yan, X., Chang, Y., Wang, Q., Fu, Y., & Zhou, J. (2017). Effect of drying conditions on crystallinity of amylose nanoparticles prepared by nanoprecipitation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 97, 481–488. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.075>
- Zhang, G., Ao, Z., & Hamaker, B. R. (2006). Slow Digestion Property of Native Cereal Starches. *Biomacromolecules*, 7(11), 3252–3258. <https://doi.org/10.1021/bm060342i>
- Zobel, H. F. (1988). Starch Crystal Transformations and Their Industrial Importance. *Starch - Stärke*, 40(1), 1–7. <https://doi.org/10.1002/star.19880400102>

