



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

**CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA**

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA.

**“OBTENCIÓN DE ALMIDÓN CON TAMAÑO DE PARTÍCULA REDUCIDO
MEDIANTE PULVERIZADO MEZCLADO CON ALTA ENERGÍA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN TECNOLOGÍA AVANZADA

Presenta:

Ing. Sadi Flores Farías



MEXICO, DF.

2004.

CICATA – IPN



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

CGPI-14

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 11:00 horas del día 25 del mes de mayo del 2004 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis de grado titulada: "Obtención de almidones con tamaño de partícula reducido mediante pulverizado / mezclado con alta energía."

Presentada por el alumno:

FLORES

Apellido paterno

FARIAS

materno

SADI

nombre(s)

Con registro:

0	1	1	7	0	1
---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de:

MAESTRA EN TECNOLOGIA AVANZADA

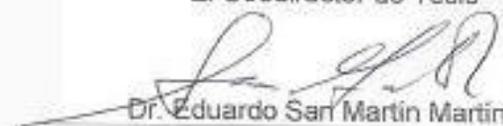
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

El Director de Tesis

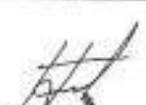

Dr. Fernando Martínez Bustos

El Coodirector de Tesis


Dr. Eduardo San Martín Martínez


Dr. Carlos Alberto Gómez Aldapa


M. en C. Mónica Rosalía Jaime
Fonseca


Dr. Héctor Eduardo Martínez Flores

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO


Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora



CICATA - IPN

Centro de Investigación en Ciencia
Aplicada y Tecnología Avanzada
del Instituto Politécnico Nacional

CONTENIDO	Página
5.3 Reactivos.....	38
5.4 Extracción de almidón de jícama.....	39
5.5 Preparación de almidones tratados con ácidos.....	41
5.5.1. Identificación de muestras.....	42
5.6. Molienda de almidón.....	42
5.6.1. Ensayos preliminares de molienda con alta energía.....	43
5.7. Análisis de tamaño de partícula.....	45
5.8. Análisis microscópico.....	47
5.8.1. Microscopía óptica.....	47
5.8.2. Microscopía electrónica de barrido.....	47
5.9. Difracción de rayos X.....	47
5.10. Calorimetría diferencial de barrido	47
5.11. Determinación de Contenido de amilosa.....	49
5.12. Almidón dañado.....	49
5.13. Capacidad de absorción e índice de solubilidad en agua.....	50
5.14. Perfiles de viscosidad RVA.....	51
5.15. Análisis estadístico.....	53
6. RESULTADOS.....	55
6.1. Rendimiento en la extracción de almidón de jícama.....	55
6.2. Tamaño de gránulo.....	55

CONTENIDO	Página
6.3 Análisis microscópico.....	58
6.3.1. Microscopía óptica.....	58
6.3.2. Microscopía electrónica de barrido.....	62
6.4. Contenido de amilosa.....	65
6.5. Difracción de rayos X.....	68
6.6. Calorimetría diferencial de barrido	73
6.7. Almidón dañado.....	78
6.8. Índice de absorción de agua (IAA) e Índice de solubilidad de agua (ISA).....	80
6.9. Propiedades de pasta.....	83
6.10 Análisis estadístico.....	90
7. CONCLUSIONES.....	93
8. RECOMENDACIONES.....	95
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96
10. ANEXOS.....	106

INDICE DE CUADROS

Cuadro	Titulo	Pág.
Cuadro I	Propiedades físicas de almidones nativos de maíz, yuca y jícama.	17
Cuadro II	Composición de almidones de maíz, yuca y jícama.	18
Cuadro III	Correspondencia de # de malla y abertura de orificio para tamices USA	40
Cuadro IV	Tratamientos realizado a muestras de almidón.	42
Cuadro V	Clave de identificación de muestras con y sin tratamiento.	43

INDICE DE FIGURAS

FIGURA	TITULO	Pág.
1	a) Fuentes de materia prima para la extracción de almidón en el mundo y b) principales países productores de almidón en el mundo	6
2	Representación esquemática de la amilosa, la cual se puede representar como (a) una cadena recta (b) una hélice	9
3	Representación esquemática de la amilopectina	11
4	Patrones de difracción de rayos X, para diferentes almidones nativos	20
5	Fotografía de a) Molino Spex 8000L y b) Vial o contenedor de Nylamid.	45
6	Granulómetro CILAS N° 1064L.	46
7	a)Fotografía de RVA y b) Perfil Viscoamilografico de almidón.	53
8	Porcentaje de reducción de tamaño de gránulo	56
9	Fotografías de almidón de maíz en microscopio óptico con luz polarizada a 50X.	59
10	Fotografías de almidón de yuca en microscopio óptico con luz polarizada a 50X.	60
11	Fotografías de almidón de jícama en microscopio óptico con luz polarizada a 50X.	61
12	Fotografías de almidón de maíz en Microscopio Electrónico de Barrido (modo ambiental) a 1500X .	62

13	Fotografías de almidón de yuca en Microscopio Electrónico de Barrido (modo ambiental) a 1500X.	64
14	Fotografías de almidón de jícama en Microscopio Electrónico de Barrido (modo ambiental) a 1500X.	65
15	Resultados de contenido de amilosa aparente en muestras de almidón nativo y muestras con tratamiento.	66
16	Grafica de porcentaje de Cristalinidad relativa en almidones nativos y con tratamiento	69
17	Patrones de difracción de rayos X de almidones de maíz a) A00, b) A30, c) A60 y d) A90.	70
18	Patrones de difracción de rayos X de almidones de yuca a) B00, b) B30, c) B60 y d) B90.	71
19	Patrones de difracción de rayos X de almidones de jícama a) C00, b) C30, c) C60 y d) C90.	72
20	Termogramas de almidones de maíz.	75
21	Termogramas de almidones de yuca	76
22	Termogramas de almidones de jícama.	78
23	Porcentaje de almidón dañado.	79
24	Resultados de Índice de absorción de agua (IAA) en almidón de maíz, yuca y jícama nativos y con tratamiento.	80
25	Resultados de Índice de solubilidad de agua (ISA) en almidones de maíz, yuca y jícama nativos y con tratamiento.	82
26 a,b	Gráficas de RVA en almidón de maíz.	85
27 a,b	Gráficas de RVA en almidón de yuca.	87

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo fundamental la evaluación de un proceso no-convencional: Pulverizado mezclado de alta energía para reducir el tamaño de partícula de almidones nativos de maíz, yuca y jícama. Se estudiaron diversas condiciones de pre-tratamiento de los almidones, usando ácidos orgánicos (acético y láctico) e inorgánico (clorhídrico) y posteriormente estos almidones fueron molidos y analizadas sus propiedades de tamaño de partícula y algunas propiedades funcionales. El proceso de molienda se realizó en un molino de alta energía (Spex 8000L) usando bolas de acero inoxidable durante un tiempo de molienda de una hora. El almidón de jícama bajo el efecto de ácido láctico o de acético presentó diferentes comportamientos en el análisis de tamaño de gránulo.

El ácido clorhídrico presentó una menor reducción en el tamaño de gránulo con relación a los ácidos orgánicos, destacando el almidón de maíz con un mayor porcentaje de reducción de 36%.

Los análisis de Microscopia Electrónica de Barrido mostraron que los gránulos pre-tratados y molidos modifican su estructura original, observándose un mayor daño en almidones de jícama. Los difractogramas de rayos X indicaron pérdida de cristalinidad en los gránulos durante su procesamiento, sin embargo, el patrón de difracción permaneció similar al almidón nativo. Los almidones tratados con ácidos orgánicos mostraron altos contenidos de amilosa con relación a los tratados con ácidos inorgánicos, esto como consecuencia de la hidrólisis que sufren las cadenas de amilosa. Los análisis de DSC avalaron estos resultados, obteniéndose valores altos de T_g , en almidones con altos contenidos de amilosa, probablemente debido a los enlaces formados que requieren mayor temperatura para gelatinizar. El proceso de molienda redujo los valores de viscosidad y los índices de absorción de agua atribuido a una mayor cristalinidad. Los índices de solubilidad también fueron aumentados en almidones tratados con ácidos inorgánicos como consecuencia de su efecto en la región amorfa del gránulo. El proceso de reducción de tamaño de

gránulo evaluado mostró ser una excelente opción para obtener almidones con características diferentes a los almidones que existen en el mercado.

Palabras clave: hidrólisis ácida, molino de bolas, propiedades funcionales, tamaño de gránulo.

ABSTRACT

The present research consisted had fundamental objective the evaluation of not-conventional process: high energy shaking mill for obtain a size of smaller particle starch. We studied different pre-treatment conditions of starches, we used organic acids (lactic and acetic) and inorganic (hydrochloric), subsequently this starches were milled in ball mill, the particle size and others functional properties were analysed. The milling process made in high-energy mill (Spex 8000L) employed stainless steel balls milling for one hour. The jicama starch with the effect of lactic and acetic acid had different behaviour, in the size granule analysis.

The hydrochloric acid displayed better results in granule size with relation the organic acids, being the maize starch prominent with the best reduction percentage of 36%. By analysis in Scanning Electronic Microscopy it was observed that pre-treated and milled grains changed their original structure, jicama starches displaying greater damage. X-ray diffractograms indicated loss of cristalinity in the processed granules, nevertheless, the diffraction pattern remains similar to the native starch. The starches process with organic acids showed high values of amylose content comparing starches treated with inorganic acids as a result of the hydrolysis that undergoes the amilosa chains; the DSC analysis its agree with the previous results, having high Tg values in starches with high amylose contents, due probably to linkers formed that they require greater temperature to paste. The milling process down the viscosity and water absorption index, because crystalline starches. The water solubility index was high in starches treated with inorganic acids due to effect in the amorphous fraction in the granule. The process of downsizing evaluated showed to be an excellent option to obtain starches with characteristics different from the starches that exist in the market.

1. INTRODUCCIÓN

El almidón resulta un ingrediente o aditivo de bajo costo en la industria alimenticia y por su abundancia resulta factible su utilización. La investigación en ciencia y tecnología de este polímero ha generado métodos de modificación en su estructura química, siendo los más comunes los químicos, físicos y biotecnológicos, permitiendo generar innumerables aplicaciones que se han visto beneficiadas con la obtención de almidones modificados que son constituyentes fundamentales en diversos productos usados en la industria alimenticia y no alimenticia. Generalmente estos almidones modificados han sido obtenidos de almidones nativos de fuentes tradicionales como maíz y trigo que son cosechados en grandes volúmenes por países que poseen la tecnología apropiada para obtener grandes divisas de este material orgánico biodegradable; así como también como la yuca en que el contenido de almidón en base seca puede ser hasta de 80% y la jícama con 3-4%; sin embargo sus propiedades físico-químicas los diferencian ampliamente (López 2002; Galván 2002).

El tamaño de partícula del almidón ha recibido mucha atención debido a su importancia, existen almidones como el de amaranto y arroz con un tamaño extremadamente pequeño de gránulo entre 1-5 micras; que sido de interés científicos para diversos autores (Paredes-López et al., 1989; Pérez et al., 1993; Singhal y Kurkarni 1990; Bello-Pérez et al., 1998) por sus propiedades comunes como solubilidad en agua fría, radio de hinchamiento, estabilidad al congelamiento-descongelamiento, capacidad de retención de agua y viscosidad de pasta acuosa. Debido a esto han sido utilizados como sustitutos parciales de grasa (Daniel y Whistler 1990) en películas de plástico biodegradable (Lim et al., 1992). También se ha usado en polvos para maquillaje o en polvos limpiadores, como estabilizantes en

polvos de hornear, y como agentes de rigidez de ropa (los almidones pequeños pueden penetrar en las telas y darle brillo y almidonado después de plancharse (Jane et al., 1992a).

Niemann y Whistler (1992) y Jane et al., (1992a), realizaron modificaciones físicas en almidones de maíz a través de una reducción de tamaño de gránulo, y mostraron que el molino de bolas para rompimiento de los gránulos de almidón es un método de utilización efectivo, particularmente después de un pretratamiento con ácido clorhídrico como forma para debilitar la estructura granular, resultando almidones cristalinos altamente litnerizados los cuales mostraron una estructura granular frágil debido la molienda, observando que redujeron la cristalinidad pero conservando el patrón de difracción.

Pues con el tratamiento ácido se obtiene un almidón cristalino, debido a que con el proceso se ataca preferencialmente la región amorfa del almidón (Chun et al., 1997) Mientras que Sanguanpong et al., (2003), el mismo tratamiento utilizando almidón de yuca como fuente alternativa, resultando almidones con tamaño de granulo de 1-5 micras de diámetro.

En este trabajo de investigación se realizó un estudio de los efectos que provoca el pre-tratamiento con ácidos orgánicos e inorgánicos y la molienda en molino de bolas sobre el porcentaje de reducción de tamaño de gránulo así como también las propiedades funcionales, en almidones de maíz, yuca y jícama.

2. JUSTIFICACIÓN

En México las empresas que comercializan los almidones nativos o modificados son empresas multinacionales o consorcios de empresas nacionales con empresas transnacionales, haciendo uso de patentes o licencias con pago de regalías.

En América latina existen cultivos como es el caso de la yuca que se exporta como materia-prima para extracción de almidón y otros usos, hacia países que han desarrollado paquetes tecnológicos que los procesan y comercializan con un mayor valor agregado.

Así como el cultivo de la jícama donde se calcula que aproximadamente el 30% de la producción nacional de este producto no se cosecha y por lo mismo no se comercializa ya que durante su desarrollo sufre un fenómeno de reventado, por lo que potencialmente representa una fuente alternativa para la extracción de almidón para su aprovechamiento y aumentando así su valor agregado.

Almidones con tamaño de gránulo menor a las 10 micras son empleados como sustitutos de grasa y para la elaboración de películas biodegradables. Actualmente estos gránulos de pequeño tamaño (2-10 micras), obtenidos generalmente de almidón de arroz y amaranto son muy caros y difíciles de extraer.

Tomando en consideración lo antes expuesto el presente trabajo tuvo como objetivo la obtención de almidones con tamaño de partícula reducido mediante pulverizado / mezclado con alta energía utilizando maíz, yuca y jícama como fuentes de materia prima de bajo costo y gran disponibilidad, que potencialmente pueden ser usados como sustitutos de almidones de arroz y amaranto.

Estos almidones tienen aplicación en la industria de los cosméticos, como sustitutos de grasa, en películas biodegradables y otros usos específicos.

3. ANTECEDENTES

3.1. Aspectos económicos e industriales del almidón

La utilización del almidón como componente alimenticio se basa en sus propiedades de interacción con el agua, especialmente en la capacidad de formación de geles. También por la interacción con otros componentes de los alimentos como proteínas, lípidos y otros carbohidratos. Abunda en los alimentos amiláceos (cereales, tubérculos) de los que puede extraerse fácilmente y es el componente biodegradable más económico con estas propiedades. Respecto a las propiedades funcionales de los almidones, la mayor parte de las empresas comerciales estudian las características de los almidones en aplicaciones específicas. Cuando los almidones nativos no pueden satisfacer estas características, se tiene la opción de añadirles valor a través de la modificación de sus propiedades y ampliar la utilidad de este carbohidrato en innumerables aplicaciones industriales. Los procesos de modificación van encaminados a cambiar las características e integridad del gránulo de almidón, con la finalidad de modificar sus propiedades de gelatinización, cocimiento, retrogradación y/o gelificación.

La diversidad de propiedades funcionales específicas de los almidones necesarias para la industria alimenticia es casi ilimitada. Ningún otro ingrediente proporciona textura a tan gran variedad de alimentos como el almidón. Ya sea que se trate de sopas, salsas, relleno para pays o flanes, el almidón proporciona un producto consistente y estable durante el almacenamiento, al gusto del consumidor. Estas características se están obteniendo cada vez más de almidones modificados, a consecuencia de la demanda creciente de alimentos naturales. El almidón también presenta una gran variedad de aplicaciones que dan valor agregado en las industrias no alimenticias, y cada aplicación exige características funcionales muy particulares.

El volumen de almidones para aplicaciones no alimenticias es enorme, y estas aplicaciones son un importante indicador de la economía de los países, una economía activa necesita materiales de construcción para hacer edificios, fábricas, vivienda y papel para la administración, para envolver y envasar productos diversos, así como adhesivos.

Existen tres sectores industriales que dominan la demanda de almidones modificados: el de los productos del papel (los almidones sirven para dar mayor fuerza a los pañuelos y toallas de papel, y permiten aprovechar más el papel reciclado en cartón macizo y cartón corrugado) con 33% de demanda; el de los almidones modificados esterificados y eterificados (los llamados ésteres y éteres) con 33% y el de las sustancias químicas orgánicas con 25%. Los ésteres y los éteres son productos intermedios cuyo principal cliente es la industria del papel, que se erige así, directa e indirectamente, como el mayor receptor de restituciones por producción (LMC International Ltd, 2002).

La exigencia cada vez mayor de que los productos sean biodegradables aumentará el volumen, ya que el almidón se utiliza en las películas y hojas de plástico, así como en las fórmulas de fibras naturales que irán reemplazando a las espumas de plástico. Los almidones adhesivos se tratan con ácidos o con álcalis, y se modifican con oxidantes, sales y alcoholes. Los almidones para textiles se esterilizan, oxidan y someten a diversos agentes de ligaduras cruzadas mientras que los almidones adhesivos se tratan con ácidos o álcalis y se modifican con sales, oxidantes y alcoholes.

Al prosperar la economía, incrementa también el volumen de almidones, conforme se desarrollan los países, crece la demanda de almidones funcionales de alto valor agregado y mejor calidad (FAO/STAT 2001).

De acuerdo al "International Starch Institute" (1998) la distribución de almidón como materia prima en el mundo es como se describe a continuación: almidón de maíz con aproximadamente el 83%, después de esto los almidones de trigo, papa, yuca, arroz

y otros, forman parte de las fuentes de materia prima de almidones. Estados Unidos de Norteamérica es el mayor productor de almidón en el mundo, seguido de la Unión Europea, Japón y otros países, lo anterior se puede observar en la Figura 1.

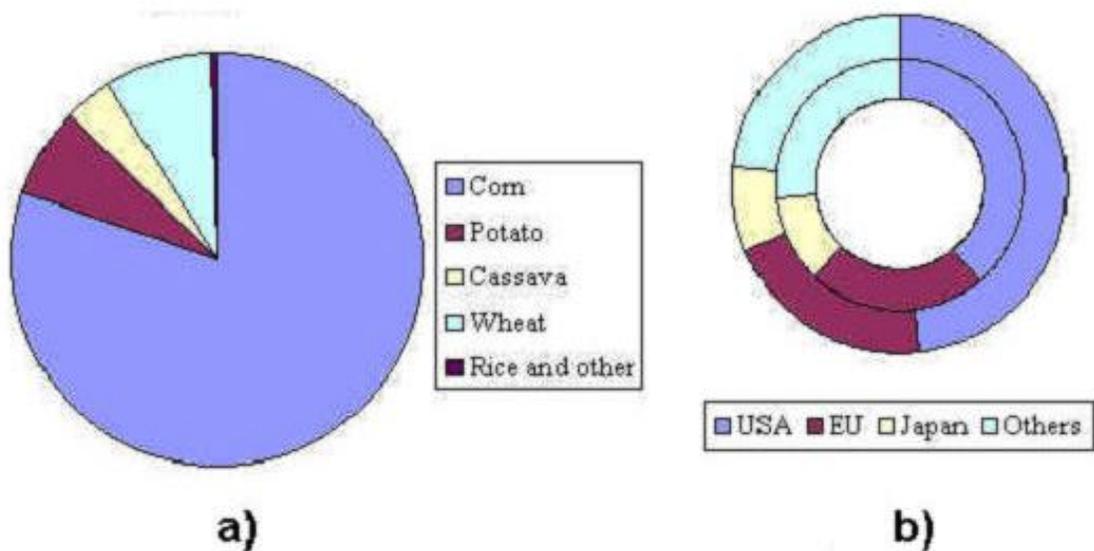


Figura 1.- a) Fuentes de materia prima para la extracción de almidón en el mundo y b) principales países productores de almidón en el mundo.

Fuente: International Starch Institute, 1998.

Siendo el maíz el que más se utiliza para la elaboración mundial de edulcorantes con un promedio mundial de 14 millones de toneladas, Estados Unidos de Norteamérica produce el 80% del total mundial. Durante 1998, se produjeron 14 millones de toneladas de jarabe de alta fructosa, 6 millones de toneladas de glucosa y dextrosa, 6 millones de toneladas de almidón de maíz, 14 millones de toneladas de alcohol "fuel", 3.1 millones de toneladas de alcohol de bebida y 3.5 millones de toneladas de

cereales para desayuno y otros productos, todos ellos en base al grano de maíz (International Starch Institute 1998).

Actualmente, la producción europea de almidón, utiliza el 19% del total de maíz y 3.6% de trigo; en México en el año 2003 el sector industrial almidonero captó 32% de las importaciones de maíz de Estados Unidos de Norteamérica (Secretaría de Economía 2003). Algunos ejemplos muestran la posibilidad de utilizar otras fuentes alternativas para la extracción de almidón y los residuos de este en productos de alto valor agregado. En México la utilización de estos co-productos es aún mínima, las empresas más competitivas en el futuro, serán aquellas que valoricen mejor esos co-productos y residuos, reduciendo los costos de la producción, aumentando los lucros y su competitividad.

3.2. Aspectos generales del almidón

El almidón es el principal carbohidrato de reserva sintetizado por las plantas superiores, constituye una fuente de energía esencial para muchos organismos, especialmente el humano. Desde el punto de vista nutricional, el almidón es el principal componente de la dieta humana, el almidón representa una fracción importante en un gran número de productos agrícolas como los cereales (maíz, trigo, arroz) cuyo contenido de almidón está entre 30 y 80 %, leguminosas (frijol, chícharo, haba) de 25 a 50 % de almidón y tubérculos (papa, yuca) en los que el almidón representa entre un 60 o 90 % de la materia seca (Guilbot y Mercier 1985).

El almidón está constituido esencialmente (98-99%) de un polímero de D-glucosa, químicamente el almidón consiste de dos polímeros de diferente estructura, amilosa y amilopectina.

3.2.1. Amilosa

La amilosa es un polímero lineal de 200 a 2500 unidades de glucosa unidas mediante enlaces $\alpha(1-4)$ y pesos moleculares hasta de un millón; es decir es una α -D- (1-4)-glucana, cuya unidad repetitiva es la α -maltosa (Badui 1996). Sin embargo, se ha demostrado la presencia de cierta cantidad de enlaces $\alpha(1-6)$ en esta macromolécula (Curá et al., 1995, Hood 1982). Dichas ramificaciones se encuentran de manera espaciada e infrecuente, lo que permite observar que la amilosa se comporta como un polímero lineal (Lineback y Rasper 1988), el modelo simplificado de la estructura de la amilosa se muestra en la Figura 2, aunque es típicamente ilustrada como una estructura de cadena lineal por motivos de simplicidad, la amilosa es a menudo helicoidal. El interior de la hélice contiene los átomos de hidrógeno y debido a esto es susceptible a formar complejos con moléculas hidrófobas como yodo, ácidos grasos o hidrocarburos, en este tipo de complejos los grupos hidrofílicos de la cadena están orientados hacia el exterior y los hidrófobos hacia el interior de la cavidad (Guilbot y Mercier 1985).

En una suspensión acuosa calentada por encima de la temperatura de gelatinización del almidón, la amilosa se asocia rápidamente para formar un precipitado insoluble, las moléculas lineales presentan una cierta tendencia a orientarse paralelamente asociándose mediante puentes de hidrógeno, formando una doble hélice y proporcionando una estructura cristalina (Harper 1991), resultando una red tridimensional en la que cada vuelta de hélice consta de seis moléculas de glucosa y la afinidad por el agua decrece aumentando el tamaño del agregado; la amilosa fuera del granulo forma una malla tridimensional y produce un gel (Lehninger et al., 1985; Harper 1991). La amilosa puede ser representada esquemáticamente de la manera siguiente:

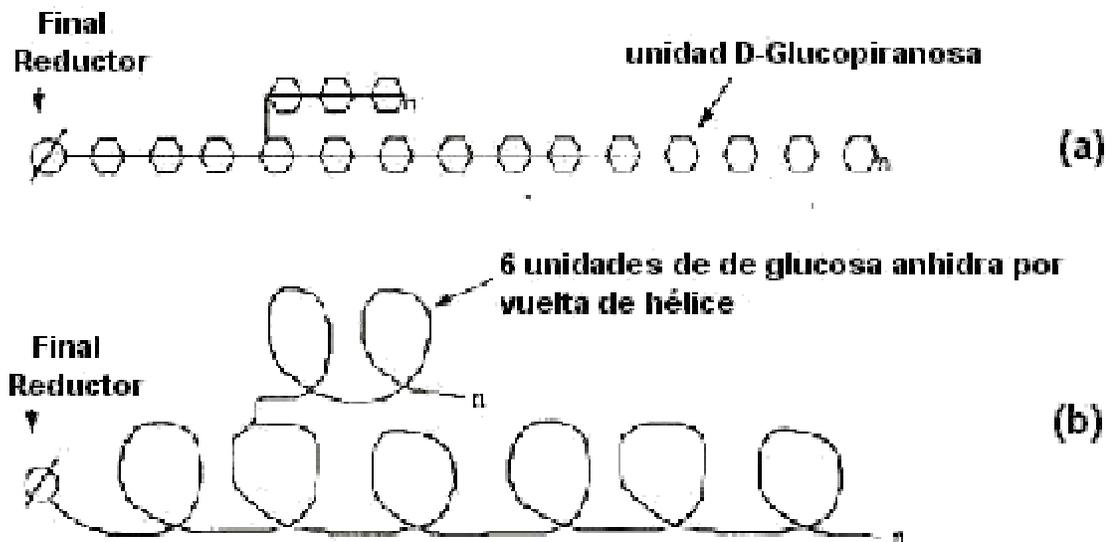


Figura 2.- Representación esquemática de la amilosa, la cual se puede representar como (a) una cadena recta (b) una hélice

Thomas y Atwell 1999).

3.2.2. Amilopectina

La amilopectina es el otro componente del almidón, es un polímero ramificado formado por cadenas de residuos α -D-glucopiranosidos unidos por enlaces $\alpha(1-4)$ y en los puntos de ramificación y presentando entre 5-6% de enlaces $\alpha(1-6)$ en los puntos de ramificación. La Figura 3 muestra como los racimos de cadenas constituyen la unidad básica de la macromolécula. Son definidos dos grupos principales de cadenas, nombradas cadenas A (insustituibles y cadenas B (sustituibles por otras cadenas) [Marchal et al., 2001]. La cadena B- forma la columna de la molécula de amilopectina y se extiende sobre dos o más racimos. Cada racimo contiene de dos a cuatro cadenas A- estrechamente asociadas. Los racimos

asociados de cadenas A- son principalmente responsables de las regiones cristalinas dentro del gránulo. Las áreas intercristalinas (amorfias) se presentan cada 0.6-0.7 nm y contienen la mayor cantidad de enlaces a -(1-6) siendo relativamente susceptibles a los agentes hidrolíticos (ácidos y enzimas). En general, la molécula de amilopectina es de 1.0 a 1.5 nm de diámetro y de 12 a 40 nm de longitud (Bello- Pérez et al., 2002).

Se considera que las cadenas de amilopectina presentan un acomodo radial desde el centro hacia el exterior, las cuales asociadas a la amilosa dan lugar a las zonas cristalinas y amorfias del gránulo de almidón (Bello-Pérez et al., 2002). Los gránulos formados por estos polímeros asumen determinada forma y tamaño, así como una relación de amilosa/amilopectina, característicos de cada fuente vegetal.

En un estudio realizado por Wang y White (1994) con almidones de avena, se encontró que la longitud de las cadenas de las amilopectinas (cadenas A-) se incrementó cuando el gránulo de almidón presentaba un mayor contenido de amilosa y lípidos. La cristalinidad de los gránulos de almidón se atribuye a las cadenas cortas de amilopectina con un GP de 14–20 conformadas en dobles hélices.

La enzima β -amilasa ataca los enlaces a -(1-4) de la amilopectina para producir dextrinas β -límite (que son las cadenas residuales que contienen los puntos de ramificación), un ataque posterior con pululanasa o isoamilasa, que actúan sobre los enlaces a -(1-6) permite obtener maltosa. Cada ramificación contiene de 15 a 25 unidades de glucosa, su peso molecular varía entre 10^6 y 10^7 daltons, estas variaciones dependen del origen botánico del almidón las condiciones del aislamiento de la amilosa y amilopectina y del método usado para determinar el peso molecular (Gómez 2001; Badui 1996).

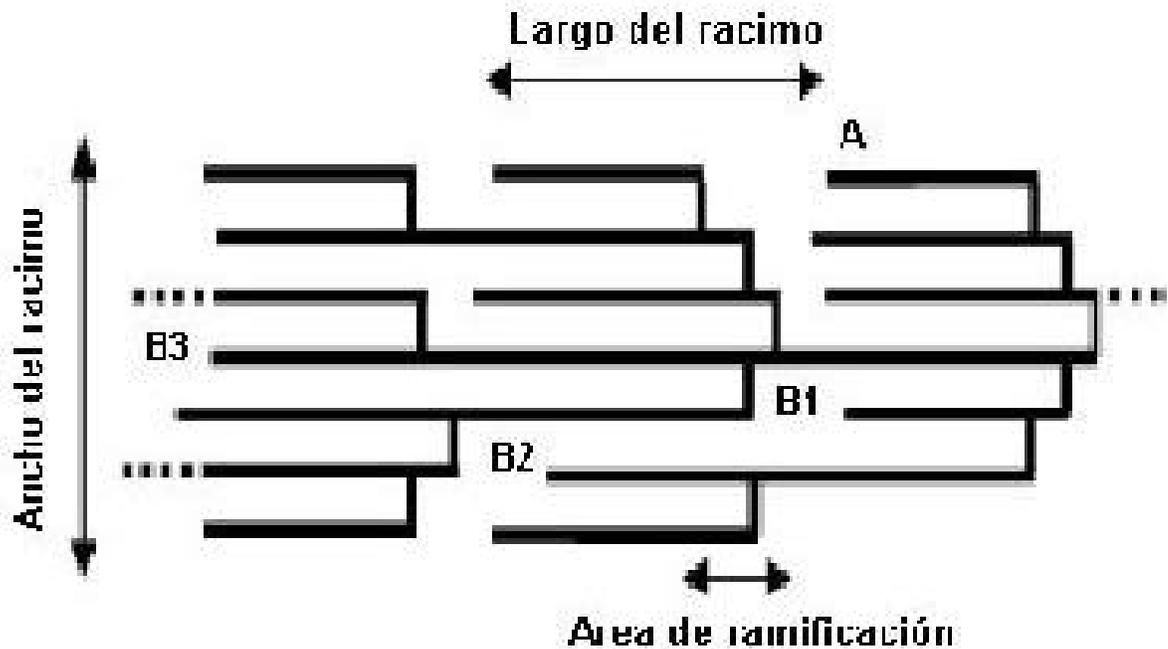


Figura 3. Representación esquemática de la amilopectina
(Marchal et al., 2001)

En el gránulo de almidón, que está organizado en una estructura en forma de anillos, las moléculas de amilopectina son perpendiculares a los anillos y están dirigidas hacia la superficie exterior del gránulo. Las amilopectinas se alinean a lo largo de un eje imaginario que se extiende desde el hilio del gránulo hasta el exterior del mismo. Las regiones de estas moléculas largas y ramificadas forman cristales. Las regiones amorfas o no cristalinas contienen a las moléculas de amilosa y secciones de moléculas de amilopectina que no están en los cristales.

3.2.3. Cambios estructurales y funcionales del almidón

La amilosa y la amilopectina le confieren diferentes propiedades en su conjunto al gránulo de almidón que generalmente se consideran para determinar la aplicación de los productos obtenidos a partir de este.

Solubilidad en agua fría: Son poco solubles debido a que la amilosa y la amilopectina se unen mediante puentes de hidrógeno, formando una estructura compleja a través de la participación de segmentos de otras moléculas individuales, su solubilidad depende de la cantidad disponible de éstos polímeros en el medio (Banks y Greenwood 1986).

Birrefringencia: Cuando se observa un gránulo de almidón bajo un microscopio con luz polarizada, todos los almidones nativos muestran una cruz, denominada “cruz de malta”. A este fenómeno se le denomina birrefringencia y es un indicador del grado de orden en los gránulos (Thomas y Atwell 1999).

Absorción de agua: La cantidad de agua fría absorbida por el almidón dependerá del contenido de humedad del medio que lo rodea, el almidón absorbe agua hasta alcanzar el equilibrio con el medio circundante y el proceso es reversible cuando el agua es fría, la absorción de agua fría hace que el gránulo presente un hinchamiento incrementando el tamaño de su diámetro hasta un 10% (Seib y Stearns 1972). En agua caliente la absorción de agua está determinada por la fuerza de unión de la estructura del gránulo de almidón, que depende del grado de asociación molecular entre la amilosa y la amilopectina (Leach 1965). La estructura antes mencionada presenta un límite en su elasticidad y, por ello los gránulos poseen una limitada capacidad para absorber agua caliente con un hinchamiento reversible. Este proceso llega a ser irreversible cuando son rotos los puentes de hidrógeno que unen las moléculas de la estructura, ya sea por calor, agentes químicos, mecánicos o por

combinación de ambos, en presencia de una cantidad suficiente de agua (Rasper 1980).

3.2.4. Cambios en el almidón producidos por tratamientos hidrotérmicos

El almidón presenta una amplia aplicación en la industria alimenticia debido a que proporciona propiedades de gran importancia.

Gelatinización. Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, pero se hinchan cuando se calientan en un medio acuoso. Inicialmente el hinchamiento es reversible y las propiedades ópticas del gránulo no se pierden; sin embargo cuando se alcanza una cierta temperatura el hinchamiento llega a ser irreversible y la estructura del gránulo se altera significativamente, por lo tanto es la ruptura del orden molecular dentro del gránulo de almidón manifestando cambios en propiedades como hinchamiento granular, fusión del cristal nativo, pérdida de birrefringencia y solubilidad del almidón (Boyer y Shannon 1987).

Biliaderis (1991b), postuló que son tres los procesos que constituyen el fenómeno de la gelatinización del almidón. Estos procesos están basados en la termodinámica de no-equilibrio: a) difusión de agua dentro de los gránulos de almidón, b) un proceso de fusión caracterizado por una transición hélice-enrollamiento que es facilitada por la hidratación y c) hinchamiento del gránulo como resultado de la desintegración de los cristales.

Gelación: Después de la gelatinización o formación de pastas del almidón, las moléculas de amilosa y amilopectina pueden considerarse como "disueltas", durante el enfriamiento, la dispersión de almidón gelatinizado adquiere dependiendo de la concentración, una consistencia de pasta suave o gel (Doublier y Choplin 1989). Cuando la pasta o gel se almacena por largos períodos de tiempo, las moléculas de amilosa presentan cierta tendencia fuerte a reasociarse a través de la formación de

enlaces de hidrógeno con moléculas de amilosa adyacentes.

El grado de hinchamiento y desintegración del gránulo, al igual que la exudación de la amilosa, depende del tipo y concentración del almidón, temperatura, presencia de otros solutos y el corte o agitación aplicada durante el calentamiento (Lineback y Rasper 1988).

Retrogradación: Si la pasta de almidón gelatinizado se enfría lentamente, las moléculas de amilosa tienen suficiente tiempo para alinearse de tal forma que varios enlaces de hidrógeno pueden formarse entre cadenas paralelas adyacentes (Lineback y Rasper, 1988); este fenómeno se conoce como retrogradación. La retrogradación se manifiesta por la formación de precipitados o geles y afecta a la textura, aceptabilidad y digestibilidad de los alimentos que contienen almidón. Como se ha mostrado, la retrogradación consiste de dos procesos: a) gelación de las moléculas de amilosa exudadas del gránulo durante la gelatinización y b) recristalización de la amilopeptina (Biliaderis, 1991a).

Existe una cantidad considerable de datos experimentales efectuados con CDB y difracción de rayos X que sugieren que la principal causa del envejecimiento del pan es la retrogradación. A pesar de que la amilosa y la amilopeptina están sujetas a la retrogradación, parece ser que la amilopeptina es la molécula que más influye en los cambios que se suscitan en los alimentos que contienen almidón cuando se almacenan (Biliaderis y Prokopowich, 1994). Evidencias sobre este comportamiento fueron encontradas por (Paredes-López et al., 1994) ya que en el caso de los almidones cerosos la entalpía de retrogradación incrementó al aumentar el tiempo de almacenamiento, no siendo el caso del almidón de maíz normal, el cual mostró una disminución en dicha entalpía. La retrogradación es un proceso complejo y depende de muchos factores, como el tipo y concentración de almidón, regímenes de cocimiento y enfriamiento, pH y la presencia de solutos como lípidos, sales y azúcares. Se ha reportado que los monoacil lípidos retardan la retrogradación, pero

el efecto de los azúcares y las sales es más complejo y no se conoce muy bien (Biliaderis y Prokopowich, 1994).

3.3. Generalidades de almidones de maíz, yuca y jícama

Para la obtención de almidón existen diferentes fuentes como ya se mencionó anteriormente, pueden ser cereales dentro de estos los más importantes son el maíz y el trigo; tubérculos entre los cuales se encuentra la yuca y papa, sin embargo, también existe otra fuente alternativa como la jícama.

Maíz.- En México el maíz (*Zea mays*) es el componente más relevante de la producción agrícola ocupando este cultivo aproximadamente la mitad de la superficie destinada a la agricultura, por su volumen y valor de producción (cuarta parte del valor de la producción agrícola), por ser la base de la dieta alimenticia de la mayoría de la población (aproximadamente para 15 millones de mexicanos representa el único medio de subsistencia) y por dar ocupación a cerca de una quinta parte de la población económicamente activa y a más de una tercera parte de los agricultores existentes en el país (Gordillo 1990). El componente químico principal del grano de maíz es el almidón, al que corresponde hasta el 72-73 % del peso del grano, el almidón de maíz comercial actualmente se obtiene del proceso de molienda húmeda (usándose aproximadamente alrededor de 9% de la cosecha de maíz para obtención de almidón y edulcorantes).

Jícama.- La jícama (*Pachyrhizus erosus*), del náhuatl xicamatl de xitl [variante de xihuitl “hierba”] y camatl “hinchadura”. Llamada también yam bean o jacatupé, es un vegetal perteneciente a la familia de las leguminosas, subfamilia papilionoideae originaria de México y América central. En México su cultivo se concentra principalmente en los estados de Nayarit, Morelos, Guanajuato, Michoacán y

Querétaro; con una producción total de 90496.18 ton. por año siendo el mayor productor Nayarit, (SAGARH 1999). En el campo esta raíz presenta problema de fracturas cuando se encuentra en crecimiento, se le llama comúnmente "reventado" y no es apta su comercialización en fresco. Aproximadamente 30% de la producción se pierde por este fenómeno, aunque se desconoce el origen de este problema (Galván 2002); por lo anterior, se ha generado la necesidad de buscar alternativas para la utilización industrial de este producto. Una alternativa puede ser el uso del almidón modificado de jícama para ser empleado en la industria, el gel formado por almidón de jícama presenta buena estabilidad a la refrigeración por su baja sinéresis (2.6%/144h) (Alvarado et al., 1999).

Yuca.- La yuca (*Manihot sculenta*) es un arbusto de raíces tuberosas conocido también por mandioca, boniato de las Antillas, entre otras. Esta planta fue descubierta en el siglo XVI en Brasil, y su cultivo se extendió a regiones tropicales y subtropicales de Asia y África. La producción mundial de yuca se concentra en el continente africano y, en particular, en: Nigeria (33,854,000 toneladas anuales); el Congo (15,959,000) y Ghana (7,845,440). Le siguen en importancia el continente asiático, principalmente Tailandia (16,506,625) e Indonesia (15,351,205). Finalmente Brasil (20,89,.532) encabeza los principales productores de yuca en América Latina y el Caribe (FAO/SMIA 2001). Por ser la yuca rica en almidón, éste es el principal producto obtenido de ella, debido a que de esta se obtiene el mayor número de subproductos.

Los almidones de yuca, en su estado nativo, hinchan rápidamente a baja temperatura dando pastas claras, adhesivas y fibrosas (Whistler, 1984), siendo poco estables a altas temperaturas (90 °C) y a la acción de fuerzas mecánicas (Plata Oviedo 1991). En el Cuadro I se muestran las propiedades físicas de estos almidones.

Cuadro I. Propiedades físicas y químicas de almidones nativos de maíz, yuca y jícama

Propiedades	Maíz normal	Maíz ceroso	Yuca	Jícama
Patrón de difracción	Tipo A	Tipo A	Tipo A y C	Tipo A
Rango de gelatinización °C	59 - 79.8	63-72	60-82	58-78
P.H* 90 ° C	24	64	40.2	56
I.S** a 90 ° C	25	23	30.08	27
Tamaño de gránulo (µm)	5-25	5-25	5-35	3-23
Forma de gránulo	Redondo poligonal	Redondo oval	Redondo oval	Redondo poligonal

* Poder de hinchamiento, ** Índice de solubilidad en agua

Fuente: Galván (2002), Mélo et al., (1994) .

3.3.1. Composición química

El gránulo de almidón contiene otros componentes químicos además de los polímeros que forman parte del almidón. La significancia de estos compuestos no está clara, aunque se ha probado que juegan un papel importante en las propiedades físicas. En el cuadro II se muestran los componentes de almidones nativos de maíz, yuca y jícama.

Cuadro II.- Composición de almidones de maíz, yuca y jícama.

Composición	Maíz	Yuca	Jícama
Almidón (% b.s.)	97.15	66.60 - 99.6	87-89
Humedad (% b.s.)	9.9 –14.3	4.37- 13.4	10-12.1
Cenizas (%b.s.)	0.08 ± 0.01	0.15 – 2.07	0.0.6-1.49
Proteína cruda (%)	0.02 ± 0.01	0.03-6.63	0.17-1.52
Lípidos (%)	0.68 – 2.7	3.10	0.33
Contenido de amilosa (% de almidón total)	22.5-30	17-31	23-35

Fuente: * Hoover y Manuel (1996); Gutiérrez y Schulz (1992); Galván (2002), Mélo et al., (1994).

b.s. = base seca.

3.3.2. Propiedades físicas

Las características físicas importantes del almidón son: morfología del gránulo, propiedades ópticas, cristalinidad, propiedades térmicas y temperatura de gelatinización.

Difracción de Rayos X.- Las características que presentan los componentes del almidón (amilosa y amilopectina) hacen que en los difractogramas estén presentes dos regiones, de acuerdo a las proporciones de estos componentes, la región con mayor proporción de amilosa se manifiesta en una forma amorfa y la región con mayor proporción de amilopectina adopta una forma cristalina (Greenwood 1976).

Investigaciones de las regiones amorfas y cristalinas del gránulo de almidón de diversas fuentes botánicas han obtenido diferentes patrones de difracción.

- Tipo A: Perteneciente al almidón de cereales (trigo, maíz y arroz) y algunas raíces y tubérculos como yuca, papa y jícama. Los almidones con este tipo de patrón son altamente susceptibles a hidrólisis enzimática (Takeda et al., 1986).
- Tipo B: Característico de los almidones de papa y plátano (Lineback, 1984).
- Tipo C: Intermedio entre el tipo A y B. Presente en almidones de chícharo y frijol. (Figura 4).
- Tipo V: Si el almidón recristaliza en presencia de ácidos grasos o alcoholes de cadena larga (Thomas y Atwell 1999).

Se ha encontrado que los almidones generan un variado número de patrones de difracción después de haber sufrido una modificación física o química (Zobel, 1964).

Los almidones con alto contenido de amilosa, tienen un débil patrón de difracción tipo B, comparado con el patrón tipo A (Jane et al., 1999) de los almidones normales y cerosos; los almidones con alto contenido de amilosa gelatinizan a altas temperaturas y pueden ser usados para formar geles y películas, en cambio los almidones cerosos y normales son similares con respecto a su morfología, patrón de difracción de rayos X y temperatura de gelatinización estos resultados son mostrados en el cuadro I.

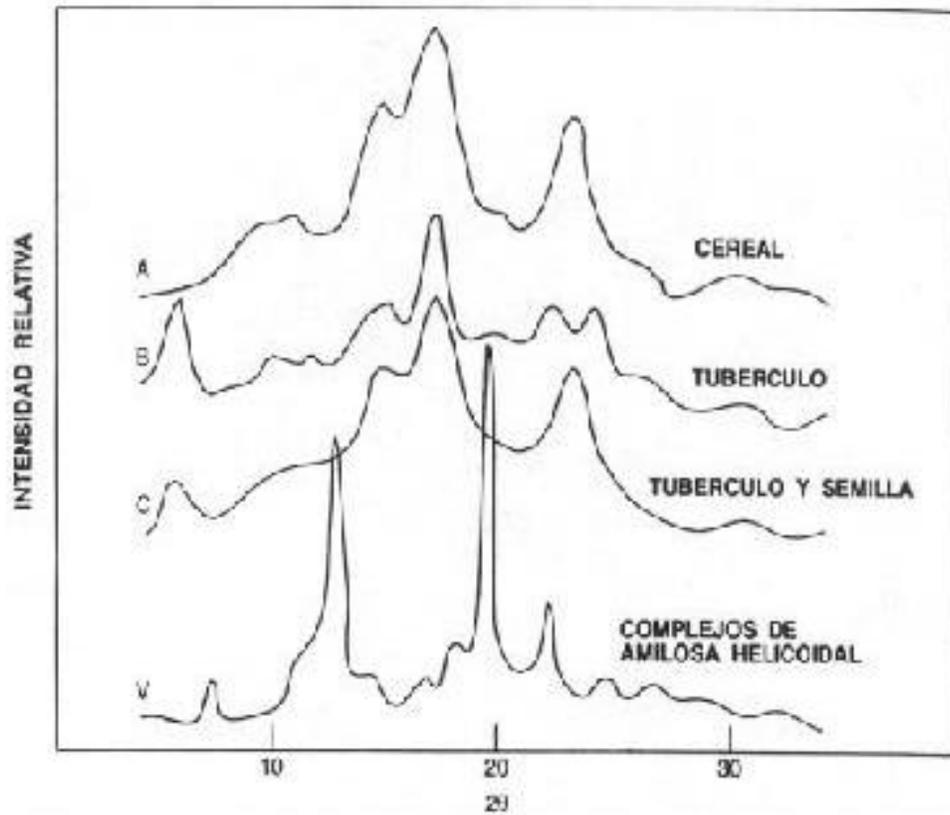


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X, para diferentes almidones nativos.

Zobel (1964).

3.4. Almidones modificados

Definición.- Es el resultado de un tratamiento aplicado para cambiar una o más de las propiedades físicas o químicas del almidón nativo del cual proviene. Con este proceso se pretende modificar propiedades de pasta, poder de hinchamiento, solubilidad, absorción de agua, formación de gel en el almidón; para su posterior aplicación en diversas áreas industriales.

El almidón tal como se encuentra en la naturaleza, no da buenos resultados en alimentos que se someten a procesos como mezclados fuertes, emulsiones,

congelados etc. Concretamente puede presentar problemas tales como pueden ser los siguientes:

- Geles débiles.- poca estabilidad del gel durante el procesamiento mecánico.
- Susceptibilidad al ataque ácido.
- Pobre estabilidad: después de ser cocidos, los almidones nativos recristalizan o retrogradan.
- Viscosidad inconsistente
- Baja solubilidad.

Los almidones nativos tienen un uso limitado en la industria alimenticia en términos de necesidades emergentes y funcionalidad. La modificación de los almidones ya sea química, física o enzimáticamente realza las propiedades funcionales y ofrece ventajas sobre el almidón nativo. El uso de los almidones modificados permite una mayor estabilidad de los alimentos sujetos a cambios de pH, temperatura, agitación mecánica durante su almacenamiento. La modificación provee propiedades reológicas especiales deseables (Moore et al., 1984). Las modificaciones más importantes de los almidones y sus aplicaciones se clasifican en modificaciones químicas y físicas.

3.4.1. Modificación química.

Se realiza generalmente en un medio acuoso, suspensión (30-40 % p/p de sólidos) bajo la reacción de reactivos químicos en condiciones especiales de agitación, temperatura y pH; existen tres tipos primarios de modificación: enlaces cruzados, estabilización (sustitución) y modificación ácida.

3.4.1.1. Enlaces cruzados.

Consiste en la formación de ligaduras covalentes de puentes inter e intramoleculares entre los polímeros del almidón. Los enlaces covalentes se entrecruzan y vinculan dando mayor fuerza a la estructura granular. Si los puentes se forman utilizando trimetafosfato, tendremos el fosfato de dialmidón, si se forman con epiclorhidrina el éter glicérido de dialmidón y si se forman con anhídrido adípico el adipato de dialmidón. Estas reacciones se llevan a cabo fácilmente por tratamiento con el producto adecuado en presencia de un álcali diluido, y modifican muy poco la estructura, ya que se forman puentes solamente entre 1 de cada 200 restos de azúcar como máximo. Estos almidones entrecruzados dan geles mucho más viscosos a alta temperatura que el almidón normal y se comportan muy bien en medio ácido, resisten el calentamiento, agitación severa y forman geles que no son pegajosos, pero no resisten la congelación ni el almacenamiento muy prolongado (años por ejemplo, como puede suceder en el caso de una conserva). Otro inconveniente es que cuanto más entrecruzado sea el almidón, mayor cantidad hay que añadir para conseguir el mismo efecto, resultando por lo mismo más caros. Un almidón con alto grado de entrecruzamiento no es apropiado para sistemas que reciben tratamiento térmico limitado (Munro 1994).

3.4.1.2. Sustitución (estabilización)

En esta reacción un átomo de hidrogeno de un grupo hidroxilo reemplaza a un grupo R. El grupo R puede ser aniónico (cargado negativamente), catiónico (positivamente) o sin carga, hidrofóbico (apolar) o hidrofílico (polar). La estabilización es una modificación que consiste en introducir grupos bloqueadores monofuncionales sustituyentes en la molécula del almidón, tales como acetatos, succinatos, fosfatos, hidroxipropil y octonilsuccinato, los cuales actúan como bloqueadores con la

intención de minimizar o prevenir la retrogradación. El almidón sustituido es generalmente usado en alimentos congelados y refrigerados (Thomas y Atwell 1999).

Acetilación: Se usa de 0.5 - 2.5 % de grupos acetilo (para alimentos) preparado en baja concentración de anhídrido acético en intervalo de pH 7.5 - 9. El almidón acetilado se usa como espesante por su estabilidad y claridad; en productos lácteos el acetato puede ligarse con las proteínas formando coágulos (Thomas y Atwell 1999).

Succinación: Este es semejante al anterior, aunque se introducen grupos anhídrido1-octonilsuccinico o succinatos y elementos hidrófobos. En consecuencia se reduce la temperatura de gelatinización y con ello la tendencia a formar geles; el producto de esta modificación se aplica como encapsulador de sabor y estabilizante, (sustituyendo a la goma arábica) de emulsiones en bebidas (Thomas y Atwell 1999).

Fosfatación: En este caso se obtiene un almidón con mayor claridad, mayor viscosidad, reducida sinéresis y estabilidad en la descongelación, y se aplica en producción de aderezos, salsas, relleno de frutas para pay, budín y aquellos productos que demande apariencia homogénea, viscosidad y consistencia (Munro 1994).

La sustitución en general disminuye la temperatura de gelatinización y previene la reasociación de la amilosa después del enfriamiento. Este tipo de modificación es útil para almidones que se emplean en productos que serán sometidos a refrigeración o congelación (Alexander 1995; Mauro 1996).

2.3.1.1. Conversión

Hidrólisis ácida, oxidación, piroconversión y conversión enzimática. *Oxidación y blanqueo:* es un tratamiento con agentes blanqueadores (peróxido de hidrógeno, persulfato de sodio, hipoclorito de calcio o de sodio, o permanganato de potasio) para oxidar los pigmentos (caroteno, xantofila, etc.) que contiene el almidón. El

almidón oxidado tiene una viscosidad menor, color blanco, produce una pasta relativamente más clara y un gel más suave que el almidón sin modificar. Los almidones oxidados tienen una excelente formación de película y propiedades adhesivas. El proceso reduce reasociación de las moléculas de amilosa o la asociación de las cadenas en geles de almidón. Se utiliza ampliamente en alimentos empanizados como pescado y carne debido a su alto grado de adhesión (Munro 1994).

Piroconversión (dextrinización): Es un proceso en el que el almidón sufre una acidificación con calor seco; el producto final obtenido son dextrinas o pirodextrinas; dependiendo del grado de tratamiento se obtiene un producto con diferentes viscosidades, solubilidad en agua, color, bajo contenido de azúcar y alta estabilidad. En general, los almidones así modificados presentan baja viscosidad, excelente capacidad de formar películas y alta solubilidad en agua; las pirodextrinas se usan como sustituto de grasa en la industria cárnica (tocinería) y en productos lácteos. Esta modificación generalmente crea nuevos enlaces glucosídicos además de los existentes α (1-4) y α (1-6) (Thomas y Atwell 1999).

Conversión enzimática: La más antigua usada es la fermentación del almidón para obtener azúcares y finalmente alcoholes; actualmente enzimas como la α -amilasa (α 1-4-glucan-4-glucanohidrolasa) y β -amilasa (α -1,4 glucan-maltohidrolasa) se usan comercialmente para producción de dextrinas, jarabe de maíz, dextrosa y otros azúcares (Thomas y Atwell 1999).

3.4.2. Modificación física

En este apartado se incluye la pre-gelatinización y tratamientos térmicos. La finalidad es maximizar la funcionalidad de un almidón debido a un cocimiento bajo condiciones

controladas de temperatura, presión, cizallamiento mecánico y condiciones de la materia prima.

2.3.1.2. Pregelatinización.

La gelatinización implica la solubilización de las moléculas de almidón en agua fría, el hinchamiento, hidratación y la pérdida de la estructura granular ocasionados por un calentamiento con una disponibilidad de agua (mínimo del 25% b.s.) es básicamente la fusión de cristales de amilopectina.

Cada tratamiento de pre-gelatinización conduce a la depolimerización de las cadenas de amilosa-amilopectina mediante un rompimiento aleatorio de las mismas. Las propiedades que tienen es que se pueden rehidratar en agua fría y no requiere cocción, mejoran la viscosidad, la apariencia del producto, resisten medios ácidos, cambios de temperatura, procesos que generen fricción, estabilidad del gel en procesos de congelado-descongelado. Estos son producidos comercialmente por precocimiento de los mismos y son secados o calentados en rodillos, en un tambor, o en un secador de spray.

Las características físicas y propiedades reológicas de los almidones pregelatinizados pueden ser afectados por el tamaño de partícula del almidón y las condiciones de secado (Colonna 1987; Pomeranz, 1991). Los almidones pregelatinizados son usados en bases para pudines y en alimentos instantáneos, estos proveen viscosidad inmediata y propiedades de textura deseables.

Proceso de secadores de tambor.- Es el método más común de producir pre-geles y requiere conocimiento y experiencia para elaborar productos de alta calidad y consistencia. Se pueden usar uno o dos secadores de tambor, el proceso consiste en cocer una suspensión de almidón con 30-40% de sólidos, que es directamente aplicada en la superficie de los tambores posteriormente la película de almidón es

retirada secada y molida. Este proceso ofrece las desventajas de altos volúmenes de agua evaporados por unidad de material procesado (Thomas y Atwell 1999).

Proceso de cocimiento por spray.- Se lleva a cabo cociendo una suspensión de almidón con agua en un cocedor rápido a alta presión y alto grado de atrito mecánico (jet-cooker) y después bombeado a un secador de spray. Este proceso no es usado comercialmente debido a su alto costo (Thomas y Atwell 1999).

Proceso hidrotérmico.- El proceso hidrotérmico ha sido reportado (Martínez-Bustos y Eldahs 1993a,b) como un proceso rápido y eficiente en la producción de harinas pregelatinizadas. Este proceso presenta las ventajas de no generar efluentes mediante un aprovechamiento integral del producto, es rápido y económico con relación a otros procesos de cocimiento. El proceso consiste básicamente en una hidratación rápida, tratamiento con vapor a alta presión, molienda y secado para la obtención de harinas pregelatinizadas.

Otra forma de modificación es el tratamiento térmico del almidón, que es el menos común sin embargo ha cobrado interés recientemente como proceso de modificación física. Bajo condiciones controladas, el almidón puede ser tratado por calentamiento y recuperado en su forma granular. Existen dos tipos de tratamiento térmico calentamiento con humedad y sobrecocimiento, ambos causan una modificación física del almidón sin ninguna gelatinización, daño a la integridad granular o pérdida de birrefringencia (Stute 1992).

Tratamiento térmico.- se realiza de la manera siguiente: el almidón es tratado a temperatura mayor a su punto de gelatinización con insuficiente humedad para causar la gelatinización.

El sobrecocimiento del almidón envuelve el calentamiento en mezclas de almidón granular a temperatura bajo su punto de gelatinización por periodos prolongados de tiempo. Después del sobrecalentamiento el almidón realza su perfil de viscosidad. Chui et al., (1998) reportaron que cuando el almidón se calentó bajo condiciones de

baja humedad, el producto resultante previó una funcionalidad similar a la del almidón modificado químicamente.

Proceso dieléctrico.- El proceso dieléctrico u óhmico aprovecha la disipación dieléctrica para generar calor para el cocimiento. Esta técnica consiste en considerar el material de estudio como un circuito eléctrico con una impedancia Z . Esta impedancia tiene una frecuencia de resonancia a la cual se obtiene una máxima disipación de energía. Por medio de espectroscopia de impedancia se obtiene la frecuencia de trabajo a la cual se puede dar la máxima disipación de calor (Morales et al., 1997).

Proceso de microondas.- El proceso de microondas presenta habilidad de penetración muy alta y genera calor uniformemente a través de materiales eléctricamente no conductores. Este proceso ha sido empleado eficientemente en la industria alimenticia para cocer o descongelar productos (Tape 1970).

3.5. Almidones modificados con ácidos.

3.5.1. Teoría de la modificación ácida.

De forma general los almidones modificados por ácido son obtenidos por el tratamiento ácido del almidón nativo a una temperatura menor al punto de gelatinización o a temperaturas elevadas utilizando alcohol etílico como medio solvente. Los tratamientos hidrolizan los puentes glucosídicos en las regiones amorfas y rompen el polímero, de modo que los gránulos de almidón absorben el agua rápidamente. Ocurriendo una hidrólisis de las macromoléculas, por lo que pueden ser afectadas la forma externa y la birrefringencia del gránulo. Durante la modificación ácida ocurre una erosión gradual del gránulo como consecuencia de la producción de azúcares solubles a juzgar por la apariencia microscópica y por la difracción de rayos X, la estructura cristalina del gránulo permanece intacta (French 1984).

3.5.2. Propiedades de almidones modificados con ácidos

Los almidones modificados por ácidos se diferencian de los almidones nativos por presentar menor viscosidad de pasta, mayor relación entre viscosidad de pasta fría y caliente, mayor número alcalino, menor viscosidad intrínseca, menor afinidad de yodo, se forma un gel fuerte con el calentamiento, mayor temperatura de gelatinización, mayor presión osmótica que significa menor peso molecular medio, mayor solubilidad en agua frente a una temperatura ligeramente debajo de la de gelatinización, mayor absorción de hidróxido de sodio, menor disolución en dimetil sulfóxido en frío (Rohwer y Klem 1984).

Las diferencias en extensión y grado de hidrólisis durante el estado inicial de hidrólisis pueden mantener atributos para las diferencias: (1) tamaño de gránulo, los gránulos pequeños son hidrolizados más rápidamente y en mayor extensión que los gránulos grandes (Vasanthan y Bhatta 1996); (2) el contenido de cadenas de complejo amilosa-lípido, las cadenas de complejos amilosa-lípido resisten la degradación por el ión hidronio (Morrison et al., 1993); (3) contenido de dobles hélices (Morrison et al., 1993), en estudios realizados sobre almidones litnerizados de cebada se mostró que el incremento en contenido de dobles hélices fue pequeño (debido a que la amilosa gelifica libremente); y (4) la extensión de interacción entre cadenas de almidón (Hoover y Manuel 1996) dentro del dominio amorfo del gránulo [presencia de dobles hélices y cierre del empacamiento en cadenas de amilosa no elíptica dentro de las regiones amorfas que pueden impedir la transformación conformacional (media silla – silla) requerida para la protonación de oxígeno glicosídico] (Hoover 2000; Hoover y Manuel 1996)].

Atichokudomchai et al., (2001), mostraron que el pico de viscosidad tiene una fuerte correlación con la cristalinidad. Conforme el pico de viscosidad disminuye, la cristalinidad aumenta. La caída de viscosidad resulta de una hidrólisis parcial de las cadenas amorfas (Cock 1996) y así la cristalinidad se incrementa.

Los perfiles de viscosidad característicos de los almidones de yuca modificados con ácidos después de un tiempo de hidrólisis de 12, 24, 48 y 96 h pueden ser detectados. El tiempo de hidrólisis alto provee almidones con una muy baja viscosidad que no puede ser detectada por el RVA (Atichokudomchai et al., 2001).

Los almidones sometidos a una hidrólisis con HCl al 2.2% 2N, por tiempos de 5 a 40 días (30-45°C), presentaron difractogramas con intensidades de pico mayores que los difractogramas de los almidones nativos (Robin et al., 1974; Biliaderis et al., 1981; Buleón et al., 1984, Raja 1994). Lo que fue asociado con una hidrólisis preferencial de la región amorfa del gránulo de almidón (Robin et al., 1974), un comportamiento similar fue reportado en almidón de yuca después de una hidrólisis con HCl al 4.0% por tiempos de 6, 12 y 24 horas, a una temperatura de 55° C (Sanguanpong et al., 2003).

Biliaderis et al., (1981), sugieren que con el incremento de la hidrólisis ácida la absorbancia de los complejos yodo-polisacárido y el largo de la cadena promedio de los almidones tratados con ácidos disminuyen, indicando que toma lugar una progresiva depolimerización de las moléculas de almidón. Esto coincide con los cambios en el contenido de amilosa aparente.

Los almidones nativos y tratados con ácidos muestran una organización cristalina que es revelada por sus patrones característicos de difracción de rayos X. Los gránulos de almidón nativo contienen regiones menos organizadas que son selectivamente hidrolizadas durante el tratamiento ácido. Por lo tanto, la extensión de las cadenas largas de amilopectina sobre dos ramificaciones de cadenas sucesivas pueden ser consistentes con la degradación rápida de los estados primarios del proceso. Los arreglos de las cadenas cortas en ramificaciones pueden contar adecuadamente para la formación, tamaño y estructura de los residuos granulares

ácido-resistentes. Las dobles hélices formadas a lo largo de las cadenas paralelas cortas y la asociación con cada uno de los otros por extensos puentes de hidrógeno intermolecular pueden ser explicados por la cristalinidad y resistencia a la degradación ácida adicional de las muestras de almidón tratados con ácidos (Biliaderis et al., 1981).

Chun et al., (1997) reportaron una transformación en los difractogramas de rayos X de tipo A a V, en un estudio de almidón de arroz litnerizado en una solución de alcohol al 70% con HCl al 2% con calentamiento sobre su temperatura de gelatinización, Sugiriendo una transformación de una estructura de doble a simple hélice.

Donovan y Mapes (1980), mostraron que cuando las regiones amorfas del almidón fueron sometidas a tratamiento ácido el termograma resultó más amplio y fue formado a mayor temperatura. Se concluyó que las regiones amorfas juegan un papel importante en el proceso de gelatinización, durante el hinchamiento se observó que éstas desestabilizan los cristales de amilopectina. También estos autores reportaron que la proporción de amilosa y amilopectina no afectaron la temperatura de gelatinización aunque la entalpía de gelatinización fue modificada.

3.6. Pulverizado y Mezclado de Alta Energía

Este proceso se realiza en molinos pulverizadores-mezcladores, que son una variante de los molinos de bolas. Un molino agitador como el molino SPEX, que muele aproximadamente 10-20 g de polvo en poco tiempo, son normalmente usados en los laboratorios de investigación o para propósitos de cribado-mezclado.

El molino posee un vial o contenedor cilíndrico (de nylamid o acero inoxidable) siendo este el tipo más común, conteniendo la muestra y las bolas para molienda de un mismo diámetro o mezcla de diferentes diámetros, de diversos materiales como

vidrio, zirconio, acero inoxidable, etc., asegurado con una abrazadera y girando energicamente con movimientos oscilatorios varias miles de veces por minuto. El movimiento agitador oscilatorio es combinado con bs movimientos laterales al final del vial, o con señales infinitas de movimiento. Con cada balance del vial las bolas impactan contra la muestra y la parte superior del vial, moliendo y mezclando la muestra. Debido a la amplitud (aproximadamente 5 cm.) y velocidad (aproximadamente 1200 rpm) del movimiento de la abrazadera, las velocidades de las bolas son altas (en el orden de 5 m/s) y por consiguiente la fuerza del impacto de las bolas es extraordinariamente grande. Por lo tanto, éstos molinos pueden ser considerados como una variedad de alta-energía. Eventualmente también podrá ser usado un plato de impacto para provocar choques de compactación (Spex Certiprep 2002).

Debido a lo antes mencionado este molino ha sido utilizados ampliamente para producir polvos compactos de materiales como: rocas, minerales, arena, cemento, escoria, soportes catalizadores y miles de materiales quebradizos y muestras duras reduciéndolas a finuras analíticas. El movimiento vigoroso de la abrazadera es excelente para la preparación de emulsiones tales como pinturas, tintas y productos farmacéuticos; también es notorio por su habilidad de moler mecánicamente pequeñas cantidades de materiales superconductores (Spex Certiprep 2002).

En el área de los alimentos ha sido empleado para la obtención de almidones modificados pre-gelatinizados de yuca y jícama (López 2002).

La susceptibilidad de los gránulos de almidón ceroso a la ruptura bajo trabajo mecánico es una propiedad del material que se requiere considerar cuando se muelen y procesan almidones cerosos. Cualquier proceso que lleve al almidón ceroso a prensar o erosionar, particularmente en un medio acuoso, probablemente puede causar un considerable daño al almidón y modificación de propiedades o fines de uso. Estos efectos pueden ser problemáticos o ventajosos dependiendo de las necesidades del proceso (Wang 1997).

El calor local generado durante la molienda puede causar pérdida de cristalinidad y el desarrollo de un líquido fundido, altamente viscoso (“cemento”). (Sanguanpong et al., 2003, Barron et al., 2001). Sin la hidrólisis ácida, los gránulos de almidón nativo contienen anillos amorfos hidratados creciendo alineados de una manera paralela con las laminas cristalinas. El comportamiento micromecánico de este sistema ofrece un mecanismo eficaz de fuerza de disipación, y la fractura o rompimiento del gránulo puede ser más difícil. Esto es más pronunciado cuando el calor se desarrolla durante el proceso de molienda, que eleva la temperatura local para estar sobre la temperatura de transición del cristal. El aumento en la movilidad de la región amorfa y la fusión térmica lleva a una gran pérdida de cristalinidad (Barron et al., 2001).

3.7. Estudios realizados para reducir el tamaño de gránulo de almidón

El tamaño de gránulo es una propiedad característica del almidón. Por ejemplo el almidón de maíz tiene un diámetro promedio de 15 micras, el de trigo tiene entre dos intervalos de 20-35 y de 2-10 micras, el de papa tiene un tamaño promedio de 40 micras, el de arroz es de 5 micras y el de amaranto tiene un tamaño promedio de 1-2 micras. El tamaño de la partícula del almidón ha recibido mucha atención debido a la importancia que tiene para conferir sabor y textura como sustituto de grasa (Daniel & Whistler 1990) y las propiedades de tensión de películas de plástico biodegradable (Lim et al., 1992; Daniel y Whistler (1990) reportaron que el gránulo de almidón de 2 micras de diámetro es similar a la micela lipídica y que presenta ventajas como sustituto de grasa. Griffin (1989) reportó que los almidones pequeños de trigo tienen potencial como rellenos en películas biodegradables. Lim et al., (1992) reportaron una correlación lineal entre el espesor de las películas y el tamaño de partícula.

La molienda en Molino de alta energía provoca la fragmentación de los gránulos de almidón, incrementa el índice de absorción de agua e índice de solubilidad en agua

de los almidones de yuca y jícama. Incrementando el contenido de humedad durante la molienda disminuye la viscosidad y velocidad de retrogradación, los cuales producen grandes cambios en las propiedades del almidón. El almidón de yuca fue más susceptible a la molienda en molino de alta energía que el almidón de jícama. Todos los almidones nativos molidos exhiben un efecto de ensanchamiento endotérmico. Los termogramas fueron menores que en el caso de almidones nativos, indicando que la molienda destruye la cristalinidad y el arreglo de doble hélice de la amilosa. La cristalinidad y la resolución de los picos disminuye fuertemente en ambos almidones (López 2002).

El rompimiento mecánico de almidones con molino de bolas como fuerza física de aplicación se ha mostrado que resultó efectivo en el almidón de maíz, particularmente después de un pretratamiento para debilitar la estructura granular, uno de los pretratamientos investigados es la hidrólisis ácida (Nieman y Whistler 1992).

Rengaswami (1999), indica que el orden de estructura tridimensional de el segmento de amilopectina es responsable de la cristalinidad del gránulo de almidón, mientras que los segmentos de amilosa forman la dominante área amorfa. La pérdida de resolución en el pico (ensanchamiento y reducción de la altitud) refleja la pérdida de cristalinidad y el incremento en el componente amorfo de la estructura (Zobel 1988).

Sanguanpong et al., (2003) realizaron tratamiento ácido y molienda con molino de bolas a almidón de yuca reportando que todas las muestras exhiben un patrón típico tipo A, en donde la intensidad de pico incrementa con el tiempo de hidrólisis, y disminuye cuando incrementa el tiempo de molienda tanto para almidones nativos molidos y almidones hidrolizados molidos respectivamente. Aunque la hidrólisis ácida conduce a una alta cristalinidad subsecuentemente la molienda en molino de bolas conduce a una disminución de cristalinidad. Los gránulos de almidón contienen más defectos o puntos débiles, permitiendo una fractura o ruptura en pequeñas partículas de almidón. Debido a la eliminación de capas de cadenas amorfas hidratadas, los

gránulos son más susceptibles al daño mecánico (más quebradizos, más defectuosos).

Existen reportes acerca de la modificación del tamaño de gránulo en almidones de maíz (Jane et al., 1992a). Los estudios previos realizados a almidones de trigo ceroso han sugerido que los gránulos de almidón ceroso pueden ser sustancialmente más susceptibles al daño mecánico que los gránulos que contienen amilosa (Bettge et al., 2000).

Cuando los almidones son dañados mecánicamente usando el molino de bolas, analizando la amilopectina se encontraron algunos fragmentos de bajo peso molecular usando la cromatografía por exclusión de tamaño (Yin y Stara 1988; Morrison y Tester 1994). El peso molecular del fragmento tiende a disminuir con el incremento del tiempo de molienda. El almidón dañado causa profundos cambios en la estructura granular y las moléculas de amilopectina. Estos cambios influyen grandemente en las propiedades reológicas y funcionales del almidón. El extenso daño al almidón también disminuye la viscosidad de pasta (Meuser et al., 1978).

El almidón de maíz ceroso es más susceptible al daño por molienda con molino de bolas que el almidón de maíz normal (Tester 1997; Bettge et al., 2000). Después de la molienda en molino de bolas el porcentaje de almidón dañado en almidón ceroso es el doble que el almidón normal, esto puede ser causado lógicamente por la composición y diferencias estructurales de estos dos almidones. La amilosa en almidón normal fue mucho menos afectada con el daño físico comparada con la amilopectina (Meuser et al., 1978; Tester et al., 1994).

El incremento de almidón dañado causado por la molienda disminuye considerablemente los perfiles de viscosidad aparente de almidones cerosos y normales. Para los almidones cerosos los picos de viscosidad aparente disminuyen más dramáticamente. Es posible que se cause una significativa erosión de los puentes glucosídicos de cadenas largas e intermedias de amilopectina, ligando dos,

tres y cuatro racimos, los cuales pueden causar una caída significativa en la tensión de corte o viscosidad aparente (Han y Hamaker 2001).

4. OBJETIVOS

- ❑ Determinar el tamaño de partícula de los gránulos de almidón de las diferentes fuentes evaluadas como efecto del tratamiento ácido y molienda por molino de bolas, mediante microscopía electrónica simple y de barrido, así como el uso del granulómetro CILAS.
- ❑ Determinar las condiciones de tratamiento en las que se obtuvieron el mayor efecto en la reducción del tamaño de partícula.
- ❑ Caracterizar fisicoquímica y térmicamente los almidones, seleccionando determinadas condiciones de tratamiento.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1. Materia prima

El almidón de maíz fue adquirido de Almidones Mexicanos S.A. de C.V., (lote IF14300) y el de yuca (tapioca starch) adquirido de National Starch & Chemical. Thailand (No de lote AAB8005).para la extracción de almidón de jícama (*Pachyrhizus erosus*), se utilizó jícama fresca comprada en la central de abastos de Querétaro Qro;

5.2. Equipos

Los equipos que se utilizaron en esta investigación fueron los siguientes:

- ❑ Molino de alta energía Spex® Modelo 8000 (Spex Certiprep) USA.
- ❑ Equipo compuesto Soxhlet.- Lab line Multi-Unit extraction Heater Melrose Park Illinois U.S.A.
- ❑ Granulómetro CILAS N° 1064L . Fish Hatchery Road, Suite 157. Madison WI 53711, USA.
- ❑ pH meter ORION modelo 420 A. Termo Electrón Corporation. 81 Wyman Street Waltham, MA., USA.
- ❑ Termobalanza OHAUS MB200. Chapin Road. P.O. Box 2033, Pine Brook N.J. 07058, USA.
- ❑ Balanza Analítica Voyage OHAUS V12140, U.S.A; 0.0001 g de precisión, 120 Volts. Chapin Road. P.O. Box 2033, Pine Brook N.J. 07058, USA.
- ❑ Baño María con agitación Precision Scientific Reciprocal Shaking Bath ®. Chicago Illinois U.S.A. Temperatura: +5 – 100 °C y 120 Volts
- ❑ Centrífuga Hermle Z200A. Labnet International Inc. 162 Fernwood Avenue Edison, NJ. 08837 USA.

- ❑ Estufa eléctrica de circulación de aire forzado Felisa Fb292 AD, Jalisco- México.
- ❑ Mallas Mant-inox® Standard U. S. A. No. 10, 14, 20, 30, 40, 60, 80, 100 y 200
- ❑ Licuadora (marca Oster modelo 4093). Sumbean products Inc. Boca Raton FL 33431, USA.
- ❑ Rapid Visco Analyser.- (RVA) Mod RVA 3D (New Port Scientific Pty. Ltd, Sidney, Australia).
- ❑ Difractómetro de rayos-X Rigaku (Modelo Ultima D/Max-2100), Japón.
- ❑ Equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) Mettler Toledo 822°, Birrefrigerado Huddersfild England
- ❑ Microscopio óptico Olympus B201 modelo BX80F Optical Co. Con cámara fotográfica Integrada a una PC; Ontario-Canadá.
- ❑ Microscopio de barrido electrónico (SEM) Philips XL 30 ESEM con modo ambiental; 5600 KA Eindhoven- Holanda.
- ❑ Espectrofotómetro Cintra UV visible spectrophotometer, GBC Scientific Instrument, USA.

5.3. Reactivos

Ácido acético (g.r), con 99.7% de pureza. J.T. Baker U.S.A.

Ácido láctico (g.r), con 85% de pureza. J.T. Baker U.S.A.

Ácido clorhídrico (g.r.), con 36.5-38% de pureza. J.T. Baker U.S.A.

Alcohol etílico (g.r), con 99.8% de pureza. J.T. Baker U.S.A.

Agua destilada.

Nota: g.r. se refiere a grado reactivos.

5.4. Extracción de almidón de jícama

El proceso se realizó de acuerdo al método reportado por Galván (2002).

- **Lavado.-** La jícama fue lavada para eliminar tierra y otros posibles contaminantes.
- **Mondado o pelado.-** La jícama fresca fue limpiada separando la cáscara de la pulpa, y se cortaron en pequeños cubos de aproximadamente 30 g cada uno, con el objeto de tener una molienda mas uniforme.
- **Triturado o molienda con agua.-** Los cubos se molieron en una licuadora (marca Oster modelo 4093), agregándole agua con una relación jícama/agua de 1:4. Posteriormente se le agregó mas agua con el objeto de poder manipular mejor la mezcla.
- **Filtrado y separación de agua .-** La suspensión anterior se filtró y fue pasada a través de mantas de algodón y tamices (Cuadro III), en recipientes de 20 litros de capacidad. Utilizando las mallas de acuerdo al siguiente orden: primero la malla # 10, posteriormente la # 20 y así sucesivamente hasta llegar a la malla 200, con la finalidad de separar el almidón del bagazo. Después de esto se dejó en reposo durante 12 horas con la finalidad que los residuos de almidón se sedimentaran.
- **Hidratación y homogenización.-** Los residuos de jícama molida que resultaron de la operación anterior fueron nuevamente mezclados con agua.
- **Repetición del filtrado y separación de agua.**
- **Tamizado del almidón suspendido.-** El almidón que se suspendió en los recipientes, fue tamizado haciéndolo pasar por la malla 200, con el objetivo de separar materiales extraños.

- ❑ **Sedimentación.-** La solución anterior se dejó en reposo absoluto durante 10 horas permitiendo que el almidón descendiera al fondo del tambo de 100 litros de capacidad.
- ❑ **Decantación.-** Se extrajo el agua y el almidón fue recuperado y colocado en charolas de aluminio para su posterior secado.
- ❑ **Secado al sol por dos días.**
- ❑ **Cribado final.-** Esta operación permite la obtención de un polvo fino.
- ❑ **Envasado.-** en bolsas herméticamente cerradas para posterior análisis.

Cuadro III.- Correspondencia de # de malla y abertura de orificio para tamices USA

# USA de malla	Abertura de orificio (mm)
10	2.000
20	0.800
30	0.595
40	0.420
60	0.250
80	0.177
100	0.149
200	0.074

5.5. Preparación de almidones tratados con ácidos

El proceso se llevó a cabo de acuerdo al método reportado por (Jane et al., 1992a) con algunas modificaciones:

Solución de alcohol etílico absoluto.- 90.9 g de almidón (base seca) fueron suspendidos en 100% de alcohol etílico (200 mL), conteniendo 1.8% de ácido (w/w). Estos fueron refluidos en un equipo Soxhlet, calentadas a su temperatura de ebullición de 80 °C, durante 3 h. para posteriormente ser enfriadas a 25 °C. El almidón fue aislado por filtración, resuspendido en agua destilada (100 mL).

Solución acuosa de alcohol.- 90.9 g de almidón (base seca) fueron suspendidos en una solución acuosa (70% v/v 200 mL) de alcohol, conteniendo 2.5 % de ácido (w/w). Estos fueron refluidos en un equipo Soxhlet, calentadas a su temperatura de ebullición de 82 °C, durante 2 h. para posteriormente ser enfriadas a 25 °C. El almidón fue aislado por filtración, resuspendido en agua destilada (100 mL).

Solución acuosa.- 90.9 g de almidón (base seca) fueron suspendidos en agua destilada (200 mL), conteniendo 4.3 % de ácido (w/w). Estos fueron calentadas en un Baño Maria con agitación a una temperatura de 45 ± 2 °C, durante 4 h., posteriormente fue filtrado y resuspendido.

Los tratamientos se muestran en el Cuadro IV.

En los estudios que se han realizado para disminuir el tamaño de granulo de almidón (Jane 1992a; Sanguanpong 2003; Nieman y Whistler 1992) se han realizado los pre-tratamientos con ácido clorhídrico, es por eso que en la presente investigación se realizaron los tratamientos anteriormente explicados con ácidos orgánicos: láctico y acético para comparar los efectos de estos ácidos con los de los almidones tratados con ácido clorhídrico sobre el la reducción de tamaño de granulo.

Cuadro IV.- Tratamientos realizado a muestras de almidón

Concentración de ácido %	Solución mL.	Temperatura °C	Tiempo h.
1.8	Etanol 100%	80	3
2.5	Etanol 70%	82	2
4.3	Agua destilada 100%	45 ± 2	4

**La concentración puede ser de ácido acético, clorhídrico o láctico

5.5.1. Identificación de muestras

En el Cuadro V se presentan los tres diferentes ácidos, los tres tratamientos con su concentración de ácido y las tres fuentes de almidón utilizados en la investigación, a los cuales se les asignó una clave de identificación.

5.6. Molienda de almidón

Los almidones previamente tratados con ácidos, fueron recuperados por filtración, resuspendidos en agua destilada, neutralizados con NaOH al 10%, lavados tres veces con agua destilada y por último fueron el secados en un horno Felisa con recirculación de aire a 40 °C durante 8 h.

Los almidones tratados con ácido fueron molidos en un molino de bolas Spex Certiprep 8000L mostrado en la Figura 5a, a 1200 rpm durante una hora usando

bolas de acero inoxidable de ¼ y 1/8 de pulgada, con alcohol etílico al 100% (almidón/ etanol 1:1 w/w), y almidón / bolas de acero (1:3 w/w).

Cuadro V.- Clave de identificación de muestras con y sin tratamiento.

Tratamiento	Maíz *	Yuca *	Jícama
Almidón nativo (sin tratamiento)	A00**	B00	C00
Almidón tratado con ácido acético al 1.8%	A10	B10	C10
Almidón tratado con ácido acético al 2.5%	A20	B20	C20
Almidón tratado con ácido acético al 4.3%	A30	B30	C30
Almidón tratado con ácido láctico al 1.8%	A40	B40	C40
Almidón tratado con ácido láctico al 2.5%	A50	B50	C50
Almidón tratado con ácido láctico al 4.3%	A60	B60	C60
Almidón tratado con ácido clorhídrico al 1.8%	A70	B70	C70
Almidón tratado con ácido clorhídrico al 2.5%	A80	B80	C80
Almidón tratado con ácido clorhídrico al 4.3%	A90	B90	C90

Donde: * Fuente de almidón, ** Clave para identificar el tratamiento

5.6.1. Ensayos preliminares de molienda con alta energía

Para determinar el tiempo de molienda, tipo y cantidad de bolas y tipo de material del contenedor o vial, así como cantidad de etanol y almidón, se realizaron pruebas preliminares:

- Se realizó la molienda evaluando dos diferentes viales (contenedores) con materiales de acero inoxidable y nylamid utilizando bolas de zirconio, vidrio y acero inoxidable.
- Las pruebas de molienda se realizaron con diferentes cantidades de etanol/ almidón en proporciones, 0.5:1, 1:1, 1:1.5 y 2:1, con el objetivo de saber que relación era la apropiada para tener una molienda uniforme, pues se observó que cuando había mayor o menor cantidad de almidón que de etanol los gránulos de almidón no se molían uniformemente (Jane 1992a)
- Cuando se realiza la molienda, se libera calor dentro del contenedor de nylamid, el cual se eleva sobre la temperatura de gelatinización del almidón obteniéndose almidones pregelatinizados (López 2002), en nuestra investigación no se deseaba obtener este tipo de modificación, por lo que se utilizó etanol, con el objetivo de conservar la apariencia del almidón.
- La cantidad de bolas se determinó usando cargas de bolas (1/8 y 1/4 de pulgada)/almidón (w/w) en una relación 2:1, 1:1, 3:1 y 0.5:1 estas cargas también se evaluaron variando el tamaño de bolas
- El tiempo de molienda fue de 10, 20, 30, 60 y 120 minutos, para determinar que tiempo proporcionaba mejores resultados en cuanto a reducción de tamaño de granulo, analizando los mismos por microscopia electrónica simple.

Se seleccionó un vial o contenedor de nylamid (ver Figura 5b), con bolas de acero inoxidable (el vidrio y el zirconio no soportaron el impacto en el contenedor y por lo tanto contaminaron el almidón). La relación seleccionada de etanol / almidón fue 1:1, la cantidad de bolas que proporcionó mejores resultados fue 4 1/8 y dos de 1/4 y la cantidad de bolas / almidón fue 3:1 (w/w). El tiempo de molienda seleccionado fue de 60 minutos, debido que a mayor tiempo de molienda existe desgaste de las bolas de acero inoxidable y por lo tanto se observó una contaminación del almidón; y a menor tiempo no se obtuvieron resultados satisfactorios en reducción de tamaño de granulo

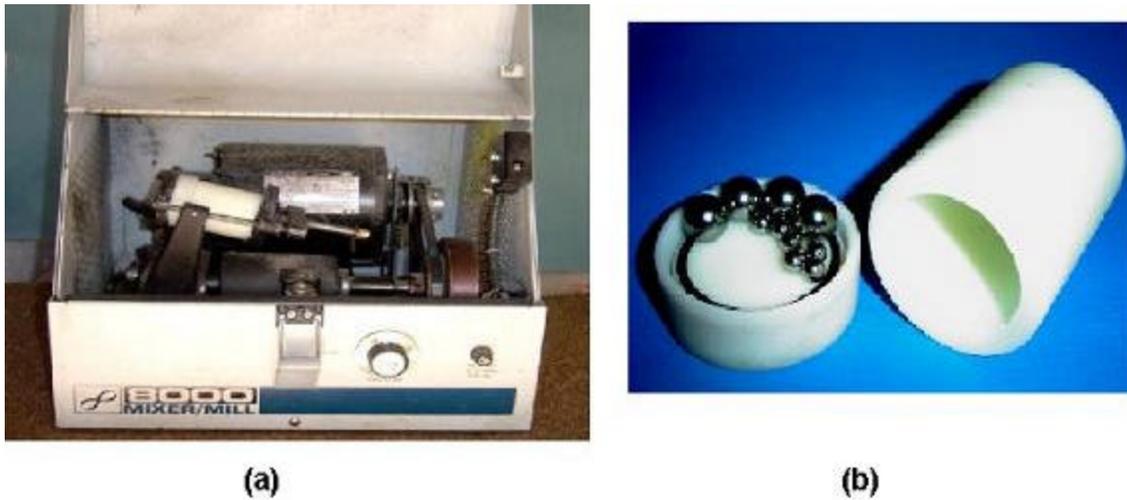


Figura 5.- Fotografía de a) Molino Spex 8000L y b) Vial o contenedor de Nylamid.

5.7. Análisis de tamaño de partícula

Para la determinación del tamaño de partícula se empleó la técnica de dispersión de luz láser, usando un granulómetro comercial (Cilas N° 1064 L).

Un haz de luz láser ilumina una región donde se encuentran las partículas suspendidas y un arreglo de fotoceldas provee la dependencia angular de la luz dispersada (ver Figura 6). A través de Excel el patrón de dispersión es transformado en una distribución de tamaño de partícula. Los cálculos fueron realizados usando la teoría de dispersión de Mie o alguna aproximación a ésta. Estos cálculos consideran que las partículas dispersantes de luz tienen una geometría esférica. Cuando las partículas no son esféricas, los resultados deben de interpretarse a través de diámetros efectivos que dependen de los detalles de la geometría de las partículas. El grado de detalle en la distribución de tamaño de partícula que la dispersión de luz

provee es mucho mayor del que se puede obtener por tamizado, y permite la realización de estudios que serían imposibles a través de este último (Loveland 2000, Etzler y Deanne 1997).

En este estudio se suspendieron aproximadamente 2 g de la muestra en 30 mL de etanol, se agitó con un agitador magnético a una velocidad controlada durante 2 min. La dispersión se colocó en el depósito del granulómetro con 400 mL de etanol. En el paquete Excel, el patrón de dispersión fue transformado en una distribución de tamaño de partícula.



Figura 6.- Granulometro CILAS N° 1064L.

5.8. Análisis microscópico

5.8.1. Microscopía óptica

Se preparó una suspensión de almidón al 1%, se colocó una gota en un portamuestras de vidrio, y fue observada en microscopio óptico (Olympus BX60, Cámara Hitachi KF-D50 Color, Japón) con objetivo 50X, usando luz polarizada.

5.8.2. Microscopía electrónica de barrido

La microestructura de los almidones modificados fue observada con un microscopio electrónico de barrido marca ZEISS, modelo DSM-950 empleando un detector de Electrones secundarios y un campo de 15 KV. Las muestras fueron montadas sobre un portamuestras de aluminio de 12 mm de diámetro.

5.9. Difracción de rayos X

Para el análisis de difracción de rayos X de los almidones se utilizó un difractómetro Rigaku (Modelo Ultima D/Max-2100, Rigaku Denki Co. Ltd, Japón). Radiación de Cu lineal K, longitud de onda $\lambda=1.542\text{\AA}$ (monocromador de LiF). Los difractogramas fueron obtenidos con un barrido de ángulo Bragg 5-40° con una velocidad de 4.5°/min sobre una escala 2θ , con intervalos de 0.02°, operando con 30 kV y 16 mA.

5.10. Calorimetría diferencial de barrido

La Calorimetría diferencial de barrido es una técnica termo-analítica que se usa para monitorear los cambios en la energía térmica asociados con las transformaciones

físicas y químicas de los materiales como función de la temperatura. Esta técnica se ha aplicado para medir el calor de gelatinización de los almidones y de sus componentes (amilosa y amilopectina). El principio de esta técnica es el de detectar los cambios de flujo de calor asociados con transiciones de primer orden (fusión) y de segundo orden (transición vítrea) de materiales poliméricos (Reid et al., 1993). Los resultados dan información valiosa del fenómeno orden-desorden de las moléculas (Biliaderis, 1990). En tecnología de alimentos existen numerosos ejemplos en los cuales algunas sustancias experimentan cambios físicos y/o químicos cuando se les suministra o extrae calor como: cambios de fase en agua, grasas y lípidos, desnaturalización de proteínas y gelatinización de almidones.

Para medir los cambios energéticos característicos que presentó cada muestra se utilizó un equipo Metler Toledo Birrefrigerado (Huddersfield England) modelo DSC-822 previamente calibrado con indio. Se pesaron 3mg. de muestra en la cápsula de aluminio y se adicionó agua des-ionizada, hasta alcanzar una suspensión sólida con un contenido de agua de 70%. Se dió un periodo de reposo de una hora a temperatura ambiente y se evaluó en el equipo en un ciclo de calentamiento de 35 a 100 °C con una velocidad de 10 °C/min.

Para cada muestra se obtuvo un termograma, el cual tiene los siguientes parámetros en las gráficas obtenidas:

- Temperatura de “onset” (T_o): Temperatura donde inicia la gelatinización.
- Temperatura de pico “at peak” (T_p): Temperatura máxima.
- Temperatura final “endset” (T_c): Temperatura final de gelatinización.
- Entalpía de gelatinización “ ΔH_G ” (J/g): Se calcula a partir del área sobre la curva del termograma, el peso de la muestra y la constante de calibración; y representa la cantidad de calor necesario para gelatinizar un gramo de almidón; estas variables dependen principalmente, de la fuente del almidón.

5.11. Determinación de contenido de amilosa

Se realizó de acuerdo al método (Williams y Lee 1970). Como se describe a continuación: a 20 mg de almidón fueron adicionados 10 mL de una solución de KOH al (0.5N); posteriormente esta disolución se diluyó hasta 100 mL con agua destilada en un frasco volumétrico, posteriormente tomamos 10 mL de esta solución y se colocaron en un frasco volumétrico de 50 mL, se le agregaron 5mL de HCl (0.5N), 0.5 mL de reactivo de yodo diluyéndose con agua a 50 mL. Se leyó la absorbancia a 625 nm después de 5 min., se corrió un blanco sin la muestra como referencia. Realizándose una curva patrón para calcular el contenido de amilosa

Preparación de la curva patrón.- La curva patrón se realizó igual al método anterior solo que se tomaron alícuotas de 25, 22.5, 20, 17.5, 15, 12.5, 10, 7.5, 5, 5.0, 2.5 y 0 mL de la solución de almidón nativo, se agregaron 5mL de HCl (0.5N), 0.5 mL de reactivo de yodo diluyéndose con agua a 50 mL. Se leyó la absorbancia a 625 nm después de 5 min. Posteriormente se realizó un análisis de regresión resultó la siguiente ecuación:

$$y = 103.34 x - 0.2436$$

Donde:

x = Valor de absorbancia

y = % de amilosa.

5.12. Almidón dañado

Se utilizó el método descrito por Williams y Fegol (1969). Se agregó a un tubo de ensaye un mL de solución acuosa con 10 mg de almidón, se agregó 1 mL de solución de fenol al 5% (mezclado), posteriormente se adicionaron 5 mL de ácido

sulfúrico al 96% (mezclado), después de 10 min, se agitaron y colocaron en baño María a 25 °C por 20 min. Se midió la absorbancia a 490nm. Se realizaron los mismos pasos utilizando un blanco. Los valores de almidón dañado fueron expresados en unidades equivalentes Farrand (FEU), utilizando la ecuación de regresión dada por la literatura (AACC 1995, Método 76-31):

$$x = 0.286 + 50.3y$$

Donde:

x = Unidades Farrand

y = Valor de absorbancia

Para transformar las unidades Farrand a % de almidón dañado se utilizó la ecuación (AACC 1995, método 76-31):

$$\text{Unidades Farrand} = (5.2 * \%SD) - 10.3:$$

Donde: SD = Almidón dañado

Por lo tanto:

$$\% SD = (\text{Farrand} + 10.3) / 5.2$$

5.13. Capacidad de absorción e índice de solubilidad en agua

Esta prueba se determinó utilizando el método descrito por Anderson et al., (1969) y las modificaciones de Soto-Zamora (1997) y de Ortiz-Robles (1998), reportándose los valores en porcentaje. Una porción de 0.5 g de cada muestra se suspendió en 30 mL de agua destilada en un tubo de centrífuga de 50 mL previamente tarado. La suspensión se homogeneizó en baño María con agitación, durante 30 min. a 25 °C, y se centrifugó (3000 x g, 25 °C, 10 min). El sobrenadante fue separado y colocado en charolas de aluminio previamente taradas y colocadas a peso constante. El IAA fue calculado a partir del peso del precipitado y se expresó como g. gel/g sólidos (MS). El

ISA, expresado como g sólidos/g sólidos originales, se calculó a partir del peso de los sólidos secos recuperados al evaporar el sobrenadante a 103° C durante 12 h.

5.14. Perfiles de viscosidad de RVA

Los cambios de viscosidad de las pastas durante el calentamiento de suspensiones de almidón-agua, y la formación de geles durante el enfriamiento de las pastas calientes describen las características funcionales del almidón y fueron consideradas como base para aplicación en alimentos. Cuando una suspensión de almidón- agua es calentada a temperaturas superiores a su temperatura de gelatinización, los gránulos de almidón embeben muchas veces su peso en agua, hinchan más y su tamaño es mayor al original y en ocasiones la amilosa lixivía fuera de los gránulos. La viscosidad de las pastas de almidón depende de la velocidad del movimiento del material por lo tanto se consideran como fluidos no newtonianos y tixotrópicos, es decir exhiben características de gel cuando están en reposo y propiedades de fluido cuando una fuerza de movimiento es aplicada sobre ellas.

Para el análisis de viscosidad de las muestras, se utilizó el viscosímetro Rapid Visco Analyser (RVA) Mod RVA 3D (New Port Scientific Pty. Ltd, Sidney, Australia). De acuerdo al método 61-02 (AACC, 1995) modificado. Esta técnica permitió conocer las propiedades de reológicas de pastas empleando pequeñas cantidades y tiempos cortos de análisis, bajo condiciones controladas de tiempo y temperatura a una velocidad constante de atrito mecánico.

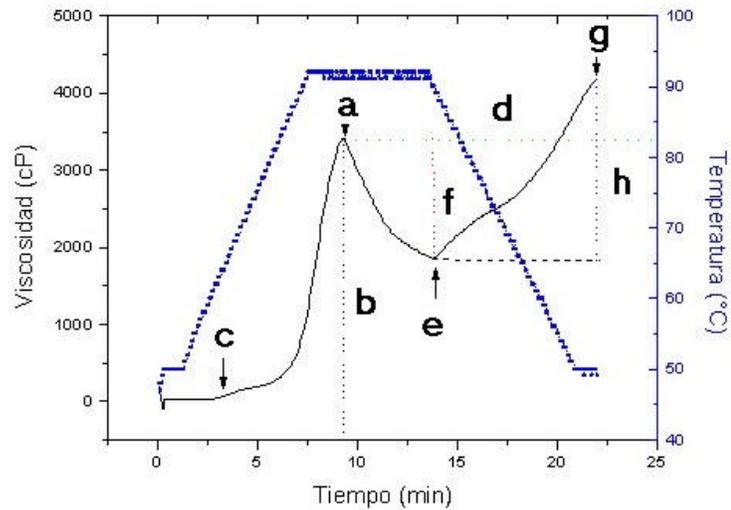
Se pesaron 4 ± 0.001 g de muestra, adicionándole el agua destilada necesaria para alcanzar un peso total de 28 g. La muestra se colocó en el equipo, el cual produce una agitación rápida durante 10 s, para luego estabilizarse a velocidad constante de 75 rpm. Se utilizó el siguiente programa de tiempo-temperatura: 1 min. a 50° C, para posteriormente elevar la temperatura a 92 °C, a una velocidad de 5.6 °C/min.

Después de 6 min. se redujo la temperatura a 50 °C, con la velocidad anterior, y se mantuvo a esa temperatura durante 1 min. Durante esta prueba se monitoreo automáticamente la viscosidad de la suspensión, en unidades relativas de viscosidad (RVU's). Esta variable y la temperatura se graficaron en función del tiempo.

El equipo de Rapid Visco Analyser (Figura 7) muestra los parámetros de la gráfica típica de un almidón:

- a) Pico de viscosidad.- Es la máxima viscosidad registrada en el ciclo de calentamiento.
- b) Tiempo de pico de viscosidad.
- c) Temperatura de pasta. Es la temperatura a la cual inicia la gelatinización y se representa como el inicio del incremento de la viscosidad en la curva.
- d) Temperatura de pico de viscosidad.
- e) Mantenimiento de viscosidad "Holding". - Es la viscosidad mínima en el ciclo de calentamiento.
- f) Viscosidad de rompimiento (a – e).- "Breakdown"
- g) Viscosidad final.- Viscosidad registrada al final del proceso.
- h) Viscosidad de retrogradación (g – e) "Setback" .





b)

Figura 7.- a) Fotografía de RVA y b) Perfil Viscoamilográfico de almidón.

5.15. Análisis estadístico

El análisis estadístico fue realizado usando el Software SAS. Se utilizó la Prueba de Tukey para una probabilidad $\alpha=0.05$, puesto que el tamaño de las muestras seleccionadas para cada grupo son iguales y guarda la tasa de error del experimento a un nivel de significancia específico, así declara dos medias significativamente diferentes si el valor absoluto de sus diferencias muestrales excede el estadístico $a=0.05$. Este tiene la ventaja de que se pueden efectuar todas las comparaciones entre tratamientos, y encontrar diferencias más grandes entre las diferentes modalidades y por lo tanto se realizan menores costos que otras pruebas de comparación de

medias y es más rigurosa que la de Duncan que proporciona diferencias pequeñas pero que no conservan el nivel de significancia establecido.

Para cada tipo de almidón fueron realizados tres tratamientos con ácidos acético, láctico y clorhídrico, con tres concentraciones de 1.8, 2.5 y 4.3%. Para cada análisis experimental fueron realizadas tres repeticiones dando un total de 90. Por lo que la comparación de medias se realizó entre estos tratamientos y los resultados de los almidones nativos.

También se realizó la Correlación Lineal de Pearson que mide la relación lineal entre dos variables y su sentido (si es directo o inverso). Cuando la relación es perfectamente lineal dicho coeficiente vale 1 (ó -1). Cuando el coeficiente tiene un valor próximo a 0, o bien no existe relación entre las variables analizadas o bien dicha relación no es lineal.

6. RESULTADOS

6.1. Rendimiento en la extracción de almidón de jícama

De los 40 Kg de jícama fresca empleados en el proceso de extracción se obtuvieron 1.2 Kg de almidón con 10.2% de humedad lo que representa un 3.0% de rendimiento con relación a la jícama fresca. Estos resultados están correlacionados con los obtenidos por Galván (2002) en donde reporta rendimientos de almidón a partir de jícama variedad *Pachyrhizus erosus* de 2.5 y 3.0%.

6.2. Tamaño de gránulo

En la Figura 8 se presentan los resultados de la reducción de tamaño de los gránulos de almidón como consecuencia del tratamiento con diferentes ácidos y molienda empleando un molino de alta energía Spex 8000L.

Los almidones de maíz tratados con ácido acético no presentaron diferencias significativas en el tamaño de los gránulos a los diferentes niveles de concentración de ácido (1.8, 2.5 y 4.3 %). En el almidón de yuca el grado de reducción de los gránulos de almidón aumentó ligeramente de 13.96 a 15.42 % para el tratamiento con 1.8 y 4.3 % de ácido acético, respectivamente. El gránulo de almidón de jícama redujo su tamaño de gránulo hasta un 22.76% para 1.8 % de ácido acético y de 22.14 para 2.5%, sin embargo el tratamiento con 4.3% de ácido acético para este almidón redujo en menor proporción el tamaño de granulo. Estos resultados indicaron que el tratamiento con ácido acético produjo una reducción en el tamaño de las partículas de los almidones tratados observándose que para almidones de maíz y yuca se tuvo una mayor reducción del tamaño de granulo al aumentar la concentración de ácido, sin embargo, este efecto es contrario para el almidón de

jícama que mantuvo el grado de reducción cuando fue tratado con 1.8 y 2.5% de ácido acético y redujo para 4.3 %.

En la Figura 8 se observa el porcentaje de reducción de tamaño de gránulo de los almidones con respecto a la media del tamaño de gránulo en los almidones nativos.

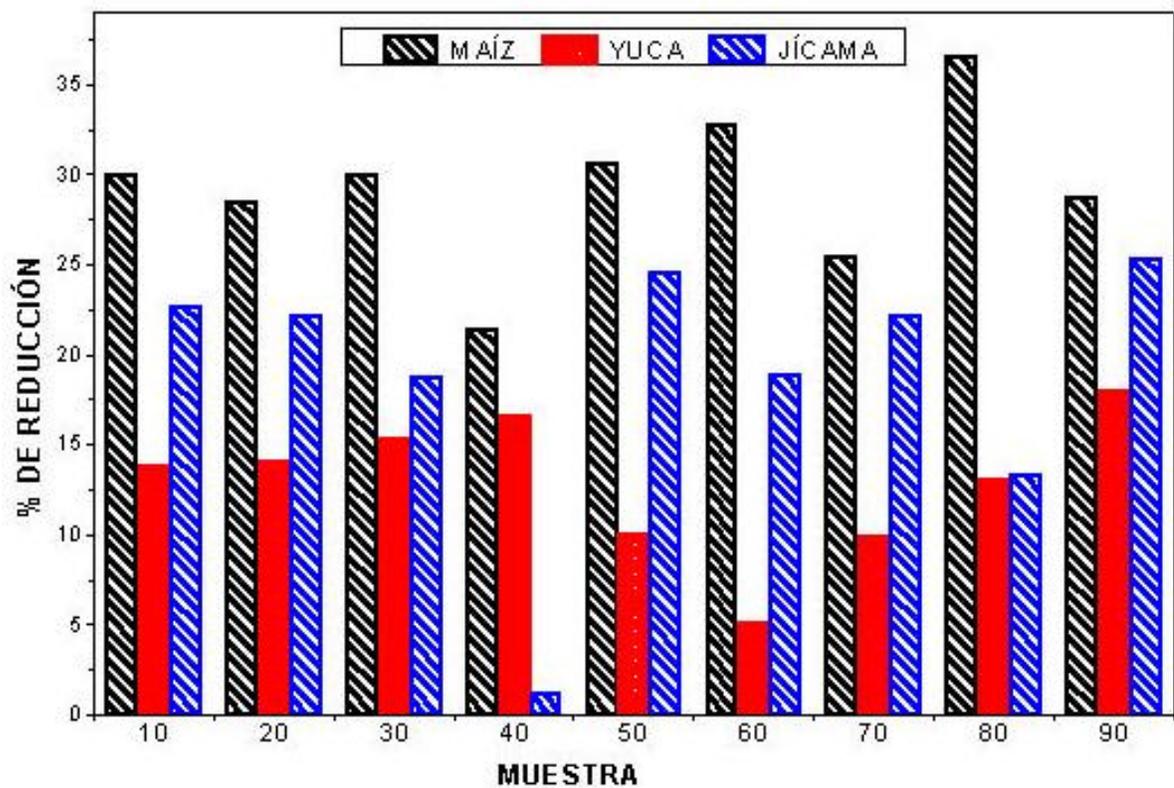


Figura 8.- Porcentaje de reducción de tamaño de gránulo.

Nota: Los valores en el eje X se refieren al tratamiento.

Cuando los almidones fueron tratados con ácido láctico, generalmente presentaron una menor reducción del tamaño de sus partículas. Es decir que el almidón de maíz es el que más sufrió la reducción de tamaño de partículas al incrementarse la concentración de ácido láctico de 1.8 a 4.3 % alcanzando hasta un 32.76%, contrario al almidón de yuca que presentó una menor reducción de tamaño de partícula de 16.74 a 5.25% con el incremento de ácido láctico (1.8 a 4.3% ácido láctico). El almidón de jícama presentó un comportamiento diferente a los dos anteriores observándose solo una alta reducción de 24.64% al tratar con 2.5% de ácido láctico.

Los tratamientos con ácido clorhídrico afectaron mas al almidón de yuca que a los otros almidones aumentando la reducción de 9.96% a 18.04% al ir aumentando la concentración de ácido clorhídrico de 1.8 a 4.3%, el almidón de maíz no presentó una alteración en el tamaño de partículas para los diferentes niveles de ácido clorhídrico, obteniéndose la mayor reducción para 2.5% (36.53%). El almidón de jícama presenta a 1.8 y 4.3% de ácido clorhídrico los mayores valores de reducción que para una concentración de 2.5%.

El almidón de maíz es el que mayor reducción del tamaño de partículas presentó después de ser tratados con los diferentes ácidos orgánicos e inorgánico comparado con los demás almidones esto puede ser debido a que el almidón de maíz tiene una estructura y composición de amilosa y amilopectina más susceptible a la fragmentación o reducción de su tamaño de partícula cuando es molido en el molino de bolas. El almidón de yuca al tener mayor composición de amilopectina sufre inicialmente una hidrólisis de las regiones amorfas (Biliaderis 1992), sin embargo, lo anterior no conduce a una reducción del tamaño de gránulo con ácido acético manteniendo su estructura al aumentar la concentración. La disminución del porcentaje de reducción con el incremento en la concentración de ácido láctico puede ser debido a la reacción de este ácido formando enlaces que mantiene su estructura más resistente y difícil de ser reducida.

El almidón de jícama presentó un comportamiento diferente de los dos anteriores obteniendo mayor reducción en los tratamientos realizados con ácido clorhídrico en comparación con los otros ácidos, esto debido a la relación amilosa-amilopectina y a su composición química.

6.3. Análisis microscópico

6.3.1. Microscopia óptica

La morfología del gránulo de almidón y la superficie específica son presentadas en las Figuras 9, 10 y 11; como se puede observar el gránulo de almidón de maíz nativo (microfotografía A00), presentaron forma redonda y poligonal con diámetro promedio de 3-32 micras; los gránulos de almidón nativo de yuca presentaron forma elíptica y redonda (microfotografía B00), con diámetros de 3-35 micras; los gránulos de almidón nativo de jícama (microfotografía C00) muestran forma redonda y poligonal con tamaño de 3-23 micras de diámetro, la apariencia de la superficie no muestra evidencia de fisuras o poros.

Los análisis de microscopía con luz polarizada muestran el fenómeno óptico característico que forma una cruz oscura llamada “cruz de malta” sobre el gránulo de almidón propiedad llamada birrefringencia; esta ocurre cuando la luz polarizada rota al pasar por las zonas del almidón donde la estructura está altamente organizada como un cristal, dicha región se caracteriza por la presencia de enlaces α -(1-4), está constituida principalmente por cristales de amilopectina y cadenas de amilosa y se diferencia por estar en continuo crecimiento (Thomas y Atwell 1999).

En estas microfotografías se pueden observar las diferencias entre los gránulos de almidón nativo y los que ya han sido tratados con ácidos y molidos; una vez que la

birrefringencia se pierde con el tratamiento en algunos almidones permitiendo corroborar el grado de degradación de estos almidones (Figura 9 -A90). Las microfotografías mostradas son de los tratamientos con concentración de ácidos acético, láctico y clorhídrico al 4.3%; pues es donde se observaron cambios mas drásticos comparándolos con los otros tratamientos.

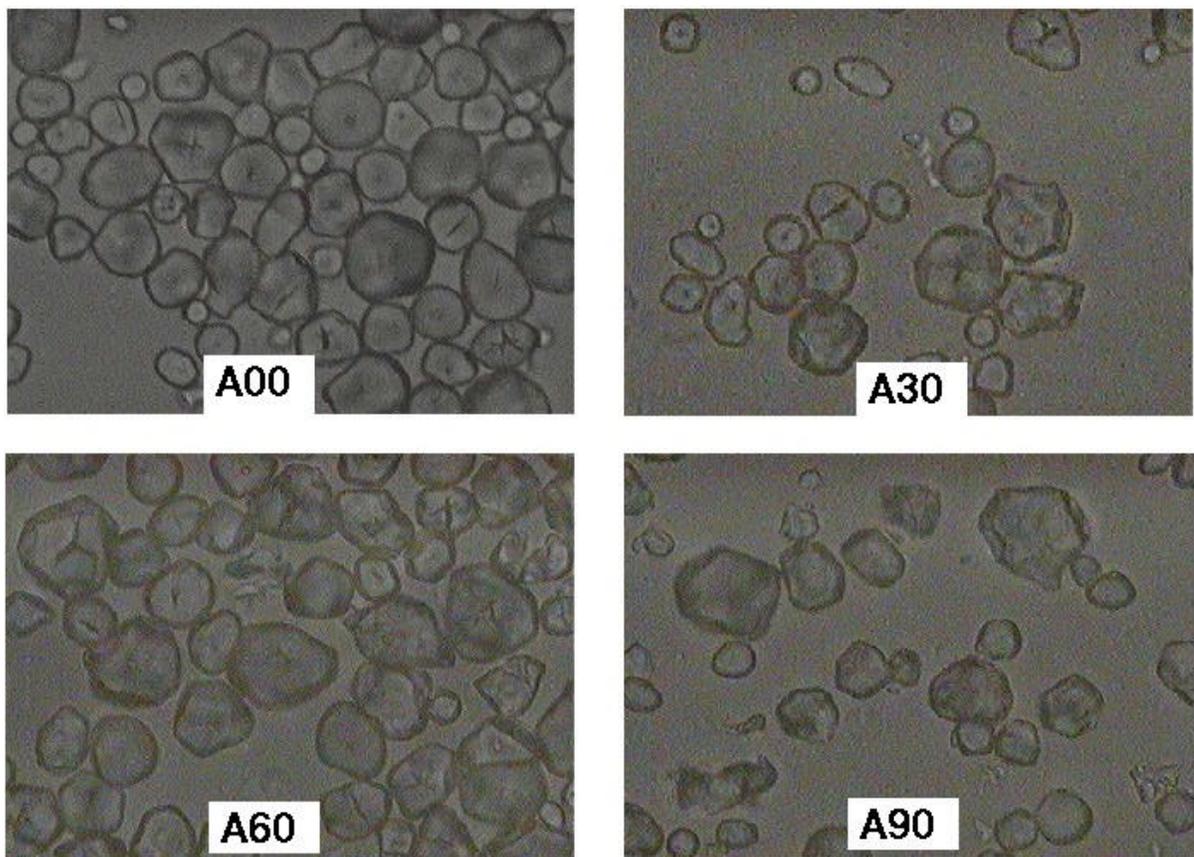


Figura 9.- Fotografías de almidón de maíz en microscopio óptico con luz polarizada a 50X.

Las microfotografías (Figura 10) muestran como los almidones tratados con ácido y molidos fueron fragmentados, presentando una morfología diferente de menor simetría con respecto a los almidones nativos correspondientes, Jane et al., (1992a) reportaron resultados similares en almidones de maíz bajo el mismo tratamiento.

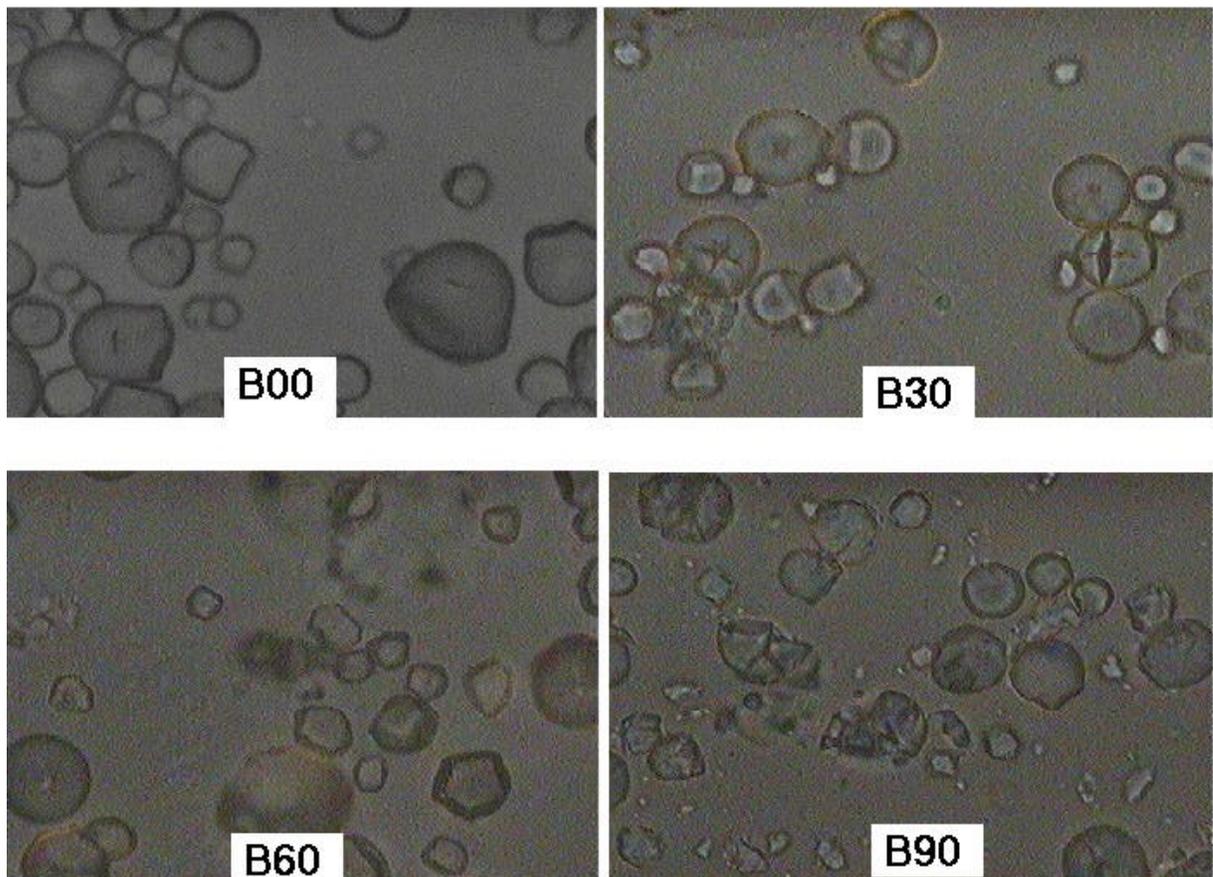


Figura 10.- Fotografías de almidón de yuca en microscopio óptico con luz polarizada a 50X.

La Figura 11 muestra que el almidón de jícama es más susceptible a la hidrólisis ácida y molienda, pues comparándolos con el almidón nativo (C00) la mayoría de los gránulos mostró pérdida de birrefringencia, sin embargo, en almidones tratados con ácido clorhídrico al 4.3% (Tratamiento A90, B90 y C90) los gránulos resultaron más dañados que aquellos tratados con concentraciones de ácido de 1.8 y 2.5 %. La cruz de malta desapareció en los tratamientos con ácido clorhídrico (principalmente). Las diferencias entre morfología de los gránulos nativos y fragmentados describen el daño granular después de la molienda, una vez que la molienda rompe las partículas en fracciones pequeñas, apareciendo una forma de cuña, similar a la descripción de daño mecánico bajo condiciones a baja humedad (Jane 1992b; Sanguanpong et al., 2003).

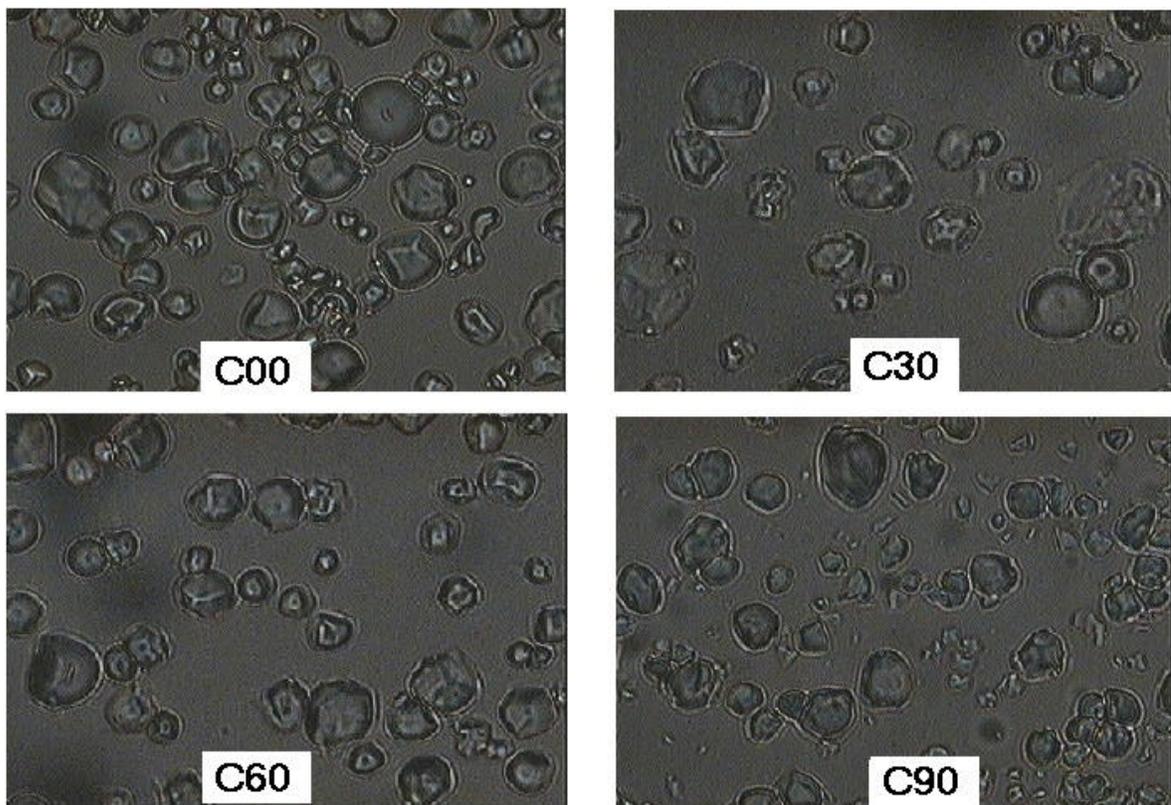


Figura 11.- Fotografías de almidón de jícama en microscopio óptico con luz polarizada a 50X.

6.3.2. Microscopia electrónica de barrido

Los análisis con Microscopía Electrónica de Barrido de los almidones modificados muestran los almidones intactos, la morfología de los almidones tratados se observa muy semejante a los almidones nativos, aunque los almidones tratados con ácido clorhídrico resultaron más porosos (huecos), debido a la lixiviación provocada por los ácidos y la molienda de alta energía, lo cual puede influir en sus propiedades funcionales, lo que se verá reflejado en cambios de viscosidad, entalpías, etc.

La Figura 12 muestra las microfotografías de cuatro muestras de almidón de maíz.

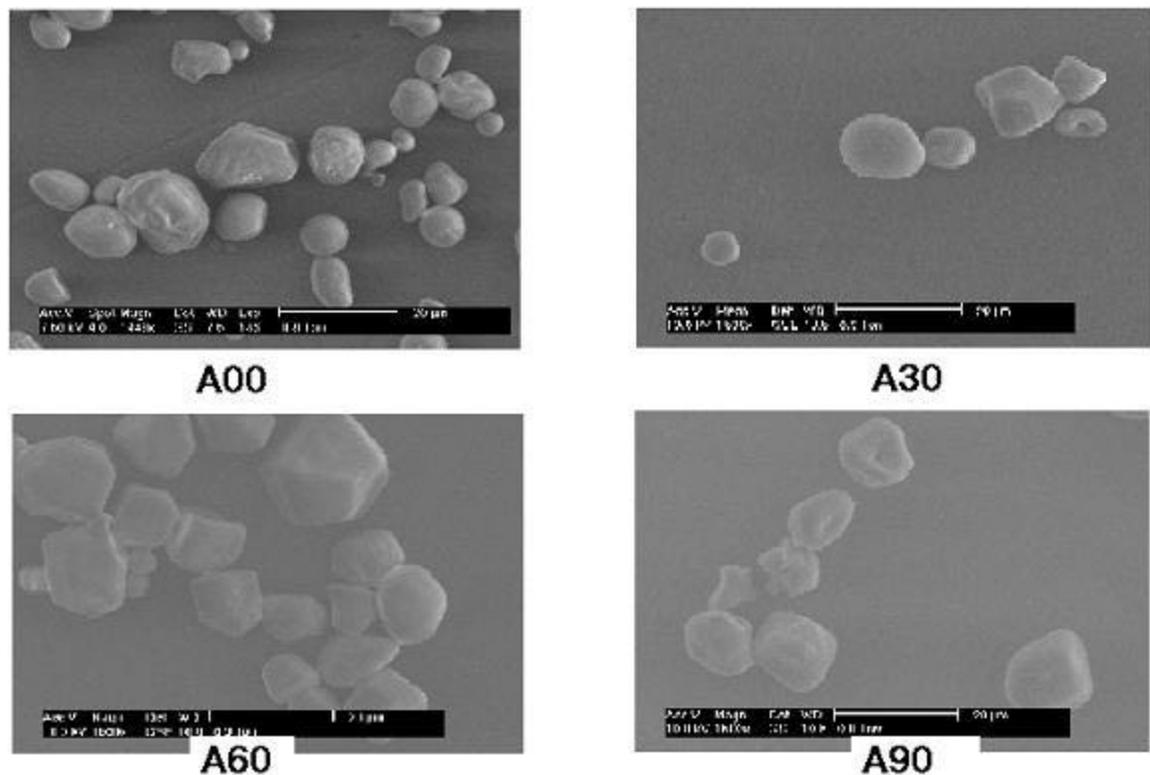


Figura 12.- Fotografías de almidón de maíz en Microscopio Electrónico de Barrido (modo ambiental) a 1500X .

Siendo A00 el almidón nativo y se puede observar que el almidón muestra una estructura porosa lo que tal vez facilita la penetración del ácido dentro de su estructura y es por eso que este tipo de almidón es el que mostró mayor reducción en cuanto a tamaño de gránulo. Mientras que las muestras A30, A60 y A90 son los tratamientos de almidones hidrolizados con concentraciones de ácido tratados con ácidos, acético, láctico y clorhídrico al 4.3% y molidos se observan un poco corroídos. Jayakody y Hoover (2002) postularon que los poros en la superficie del gránulo permiten el acceso directo de ácidos en el interior del gránulo, este puede considerarse como un factor que influye en el grado y extensión de la hidrólisis ácida. Los tratamientos con concentraciones menores de ácido no se presentan debido a que estos gránulos no presentaron gran diferencia con respecto a los almidones nativos.

En la Figura 13 se observa la morfología de los gránulos de almidón de yuca donde: B00 es el almidón nativo, B30, B60 y B90 son los almidones tratados con ácidos, acético, láctico y clorhídrico a una concentración de 4.3%; observándose intactos lo que se puede relacionar con los resultados en tamaño de gránulo, donde los almidones de yuca son los que no fueron fracturados por los tratamientos.

Para almidón de jícama donde C00 es el almidón nativo y C90 es almidón tratado con ácido clorhídrico con una concentración de 4.3% y molido en molino de bolas, se observa que este almidón presenta un mayor cambio en su morfología, con gránulos fragmentados y dañados lo que comprueba que este almidón es más susceptible a este tratamiento. Han et al., (2002) reportaron que cuando el almidón modificado con ácidos es hidratado en agua fría, los gránulos dañados hinchan espontáneamente, pierden birrefringencia y producen un gel traslúcido, (mientras que en los almidones nativos se observan pequeños cambios). Una vez que se puede observar la diferencia con los otros tratamientos (C30 y C60), los cuales presentan almidones

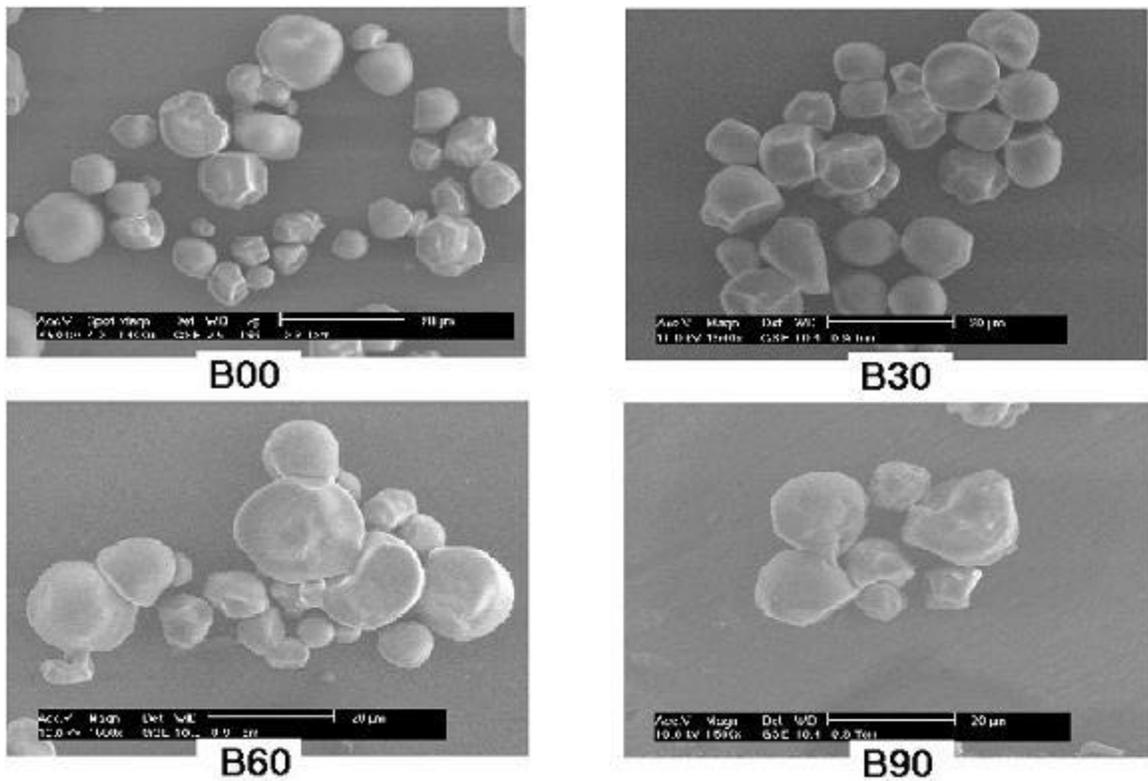


Figura 13.- Fotografías de almidón de yuca en Microscopio Electrónico de Barrido (modo ambiental) a 1500X.

casi intactos, aunque se puede observar que estos son más porosos. La Figura 14 muestra las microfotografías de el almidón de jicama donde se observa lo antes mencionado.

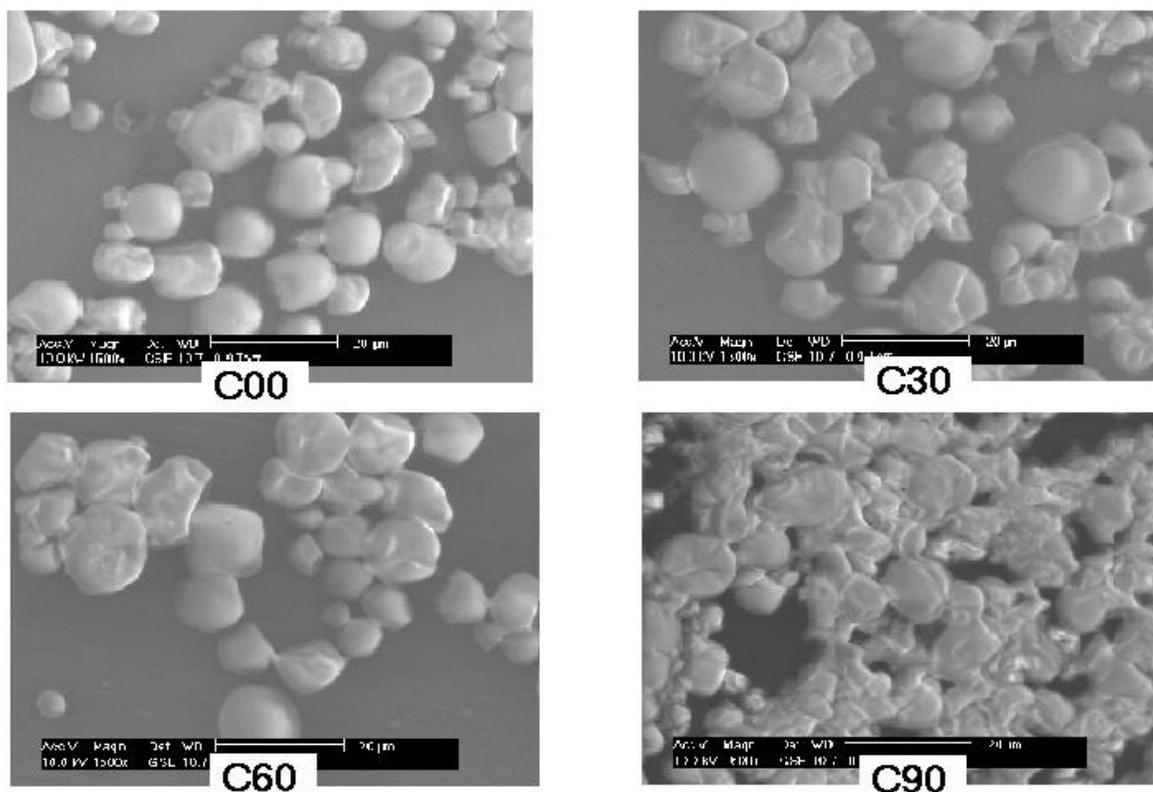


Figura 14.- Fotografías de almidón de jícama en Microscopio Electrónico de Barrido (modo ambiental) a 1500X.

6.4. Contenido de amilosa

En estudios realizados por Biliaderis et al., (1981) sobre las propiedades de amilosa aparente y amilopectina en almidones, concluye que los almidones que contienen ramas de cadenas largas de amilopectina dan gran sobreestimación del contenido de amilosa y esto se puede observar en los tratamientos A30, A40, A60, A70, B60, B70 y C30 (Figura 15) que mostraron un contenido de amilosa mayor o similar al de los almidones nativos. Betancur y Chel (1997) reportaron un incremento de amilosa aparente durante la hidrólisis ácida de almidón de *Canavalia ensiformis*. Este

incremento de amilosa fue atribuido al rápido grado de depolimerización de la amilopectina y la liberación de más fragmentos lineales. Es posible que a temperaturas mayores de 45 y 55° C puede ocurrir una degradación hidrolítica heterogénea teniendo como resultado el rompimiento y la depolimerización de la amilopectina, conduciendo a la formación de segmentos lineales dentro de un período de tiempo corto.

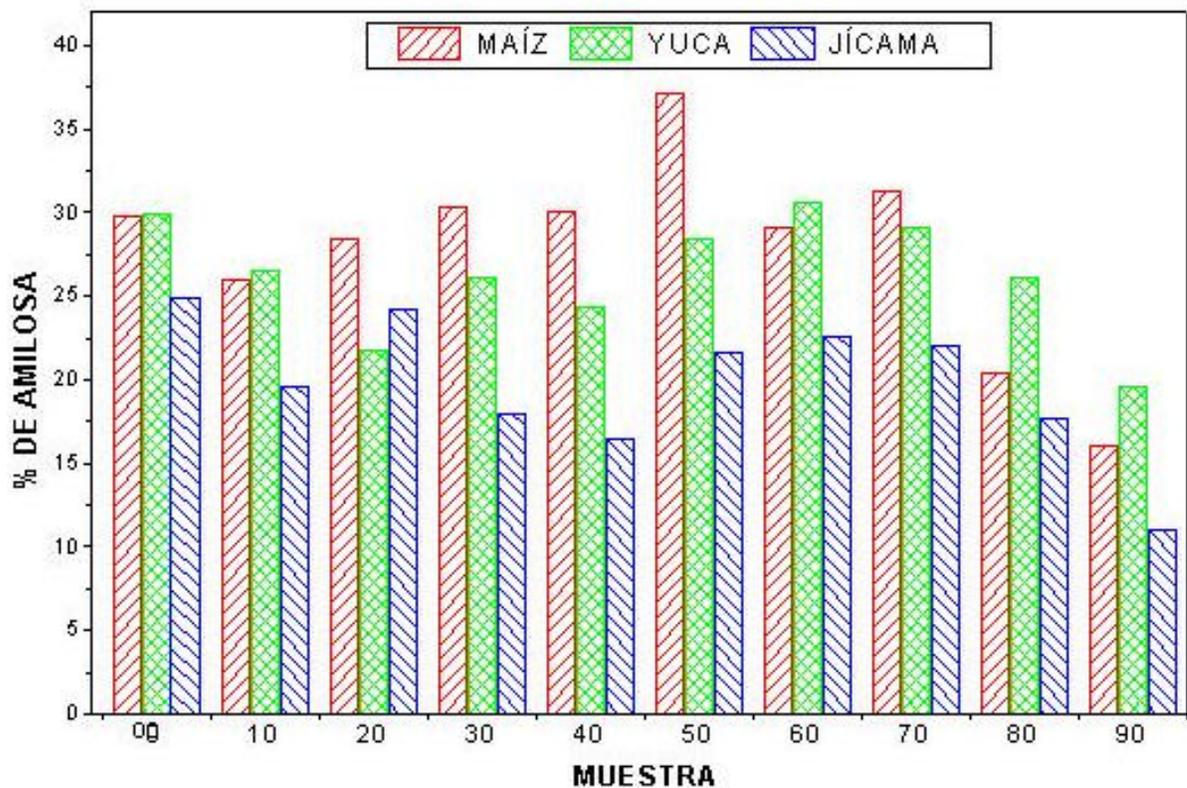


Figura 15.- Resultados de contenido de amilosa aparente en muestras de almidón nativo y muestras con tratamiento.

Estos resultados indican que el proceso de tratamiento por ácidos y luego la molienda con el agitador Spex 8000L disminuyó la concentración de amilosa con relación al almidón nativo, aunque en algunos casos la proporción de amilosa

aumentó, esto solo en el caso de almidón de maíz tratado con ácidos orgánicos y no para los tratamientos con ácidos inorgánicos en el cual disminuyó drásticamente la cantidad de amilosa aparente a medida que la cantidad de ácido aumentó, esto como consecuencia de la hidrólisis que sufrieron las cadenas de amilosa. El aumento de amilosa para el tratamiento con ácidos orgánicos se debe posiblemente a la formación de enlaces intramoleculares e intermoleculares entre residuos de amilosa lo que incrementa la longitud de estas cadenas y su capacidad de formación de complejos con el Yodo-yoduro, indicando por lo tanto mayor concentración.

Este efecto no fue observado para almidón de yuca donde por lo general se tiene una disminución de la concentración de amilosa, tanto para ácidos orgánicos como inorgánicos, excepto cuando el almidón de yuca que fue tratado con ácido láctico en su mayor concentración (4.3%), debido probablemente a la formación de enlaces con los grupos hidroxilo del almidón y el grupo carboxílico del ácido láctico, aumentando la formación de complejos con el yodo-yoduro. El efecto con ácido clorhídrico fue más notorio donde la hidrólisis que sufre la amilosa es observada por medio de la disminución significativa de su concentración a medida que se incrementó la concentración de HCl.

De manera muy semejante al comportamiento al almidón de yuca, el almidón de jícama disminuyó la concentración de amilosa con los tratamientos ácidos. Observándose mayor pérdida con el ácido clorhídrico a mayores concentraciones (4.3%). Nuevamente es de destacar el efecto del ácido láctico, en la medida que aumenta la concentración del ácido se incrementa la concentración de amilosa (1.8% a 4.3%), debido a la formación de enlaces del ácido láctico con las cadenas poliméricas del almidón, favoreciendo la formación de complejos con el yodo. De forma semejante también se ve favorecida la reacción con el ácido acético obteniendo la mayor formación con 2.5%. Jane et al., (1999), sugirieron que el cambio en el contenido de amilosa aparente para algunos almidones es función del tiempo de hidrólisis, cuando el tiempo de hidrólisis se incrementa, el poder de

afinidad con yodo disminuye indicando a disminución continua de las cadenas largas en el material lineal. Esto sólo indica que el largo de los segmentos de las cadenas de amilosa están participando en los cristalitas de almidón y también los cortos para permitir una afinidad normal con yodo.

6.5. Difracción de rayos X

Los resultados que se muestran en la Figura 16, indican que los almidones molidos en el molino Spex 8000L exhibieron diferentes grados de cristalinidad mostrando una pérdida parcial de esta debido a la molienda, con respecto al almidón nativo, lo cual es causado probablemente por el grado de fragmentación de los gránulos de almidón y posiblemente por la hidrólisis del tratamiento ácido así como también por el incremento en la temperatura [por efecto de la fricción generada durante la molienda en molino de bolas] (Sanguanpong et al., 2003).

En la Figura 16, donde se presenta el grado de cristalinidad de los gránulos de almidón, se puede observar que los tratamientos con ácidos láctico, acético y clorhídrico en almidón de maíz no provocaron un cambio de cristalinidad substancial a no ser para niveles del ácido acético y láctico de 4.3% y de 1.8% en ácido clorhídrico aunque se puede notar una ligera pérdida de resolución de los picos en los difractogramas (ver Figuras 17,18 y 19), esto concuerda con los resultados de López (2002) quién reportó pérdida de cristalinidad en las muestras tratadas en molino de bolas.

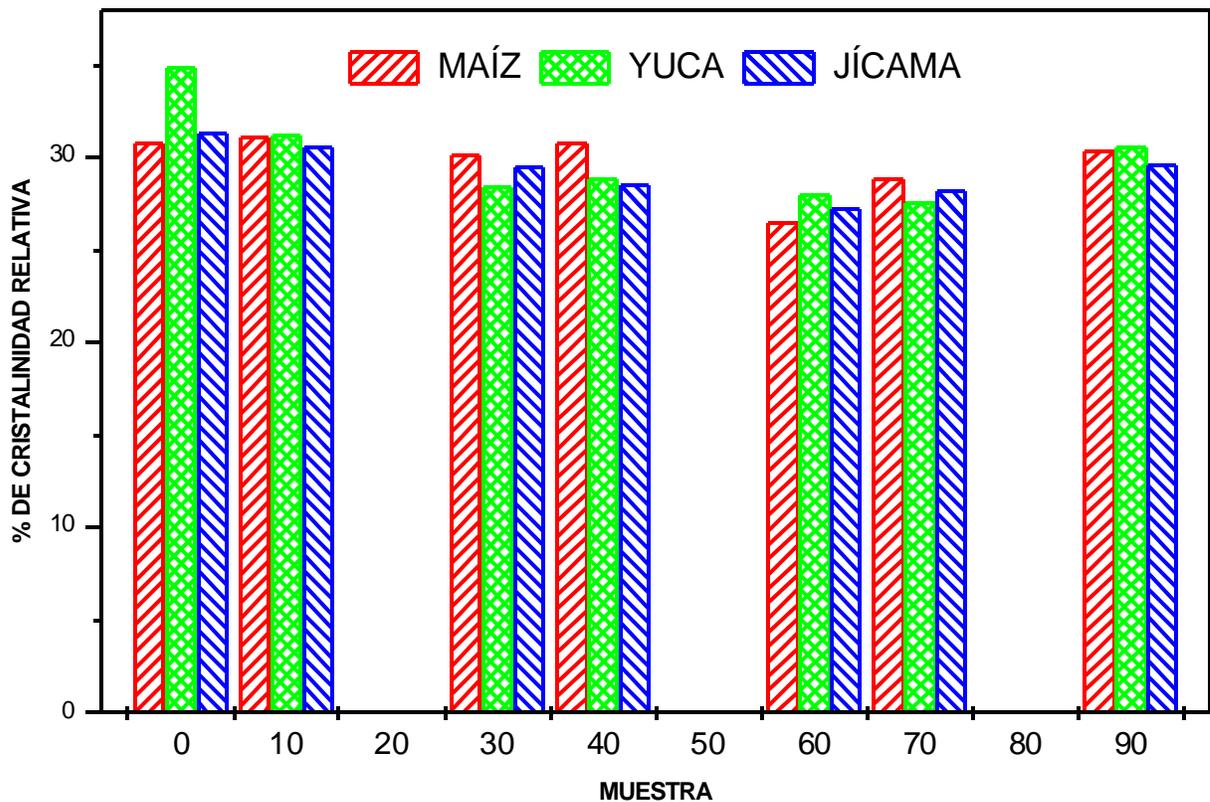


Figura 16.- Grafica de porcentaje de Cristalinidad relativa en almidones nativos y con tratamiento

En general todas las muestras presentaron un porcentaje de cristalinidad relativa menor a la del almidón nativo. La disminución de cristalinidad relativa en las muestras A60 y A70 fue debido probablemente a la fragmentación de los gránulos y alguna hidrólisis que sufrieron para estas concentraciones de ácido y a la molienda con el agitador Spex 8000L, aunque con la hidrólisis la cristalinidad es constante según estudios realizados por Sanguanpong et al., (2003), la molienda disminuye la misma manteniendo la orientación molecular relativamente similar a la de su almidón nativo, observándose en el patrón de difracción (Figura 17).

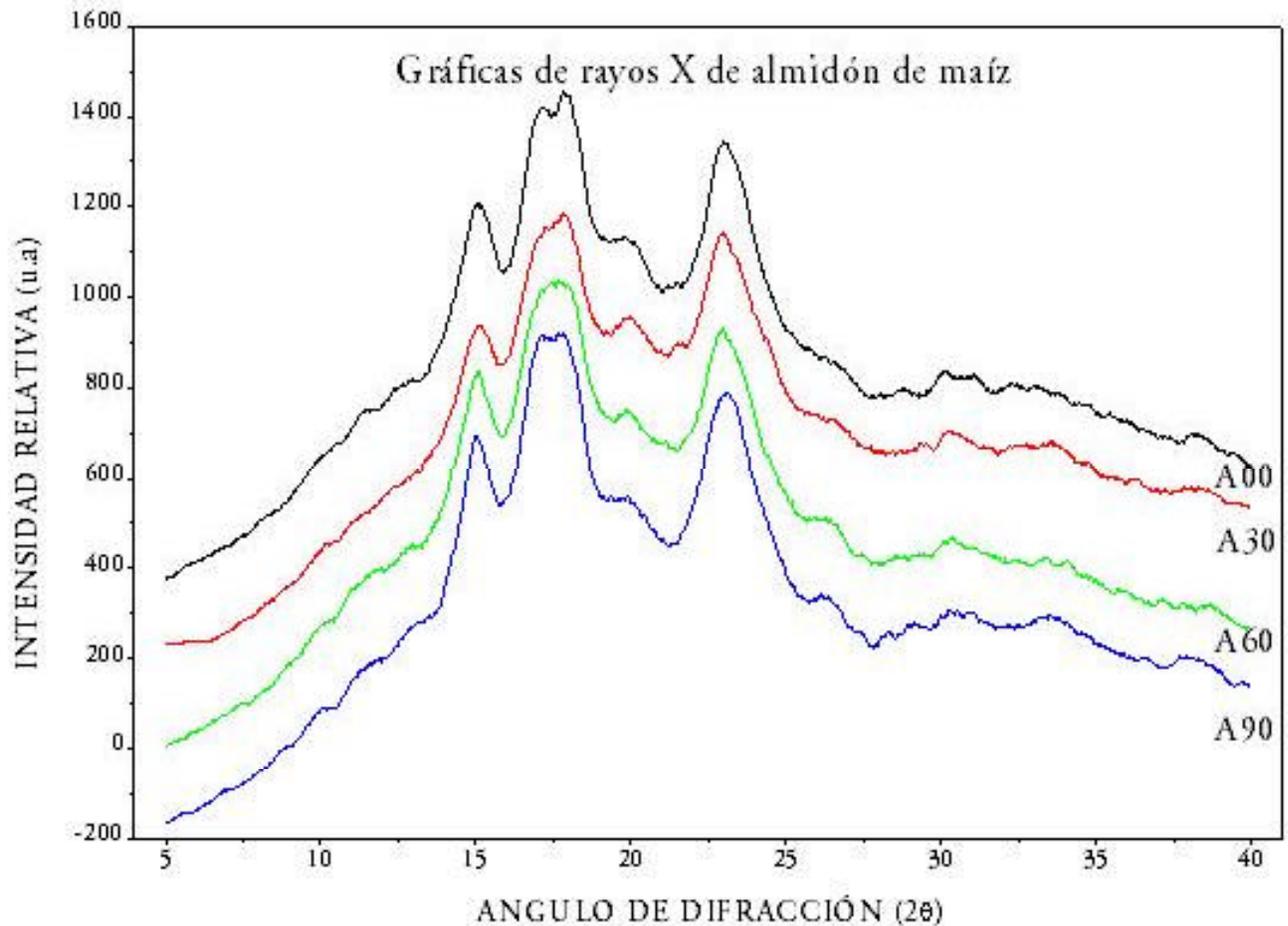


Figura 17.- Patrones de difracción de rayos X de almidones de maíz a) A00, b) A30, c) A60 y d) A90.

En la Figura 17 se puede observar que los tratamientos con ácido acético y láctico al 4.3 % en almidón de maíz (A30 y A60) provocaron una disminución de los picos de cristalinidad. Zobel (1988), sugirió que la pérdida de resolución en el pico (ensanchamiento y reducción de la altitud) reflejaba la pérdida de cristalinidad y el incremento en el componente amorfo de la estructura.

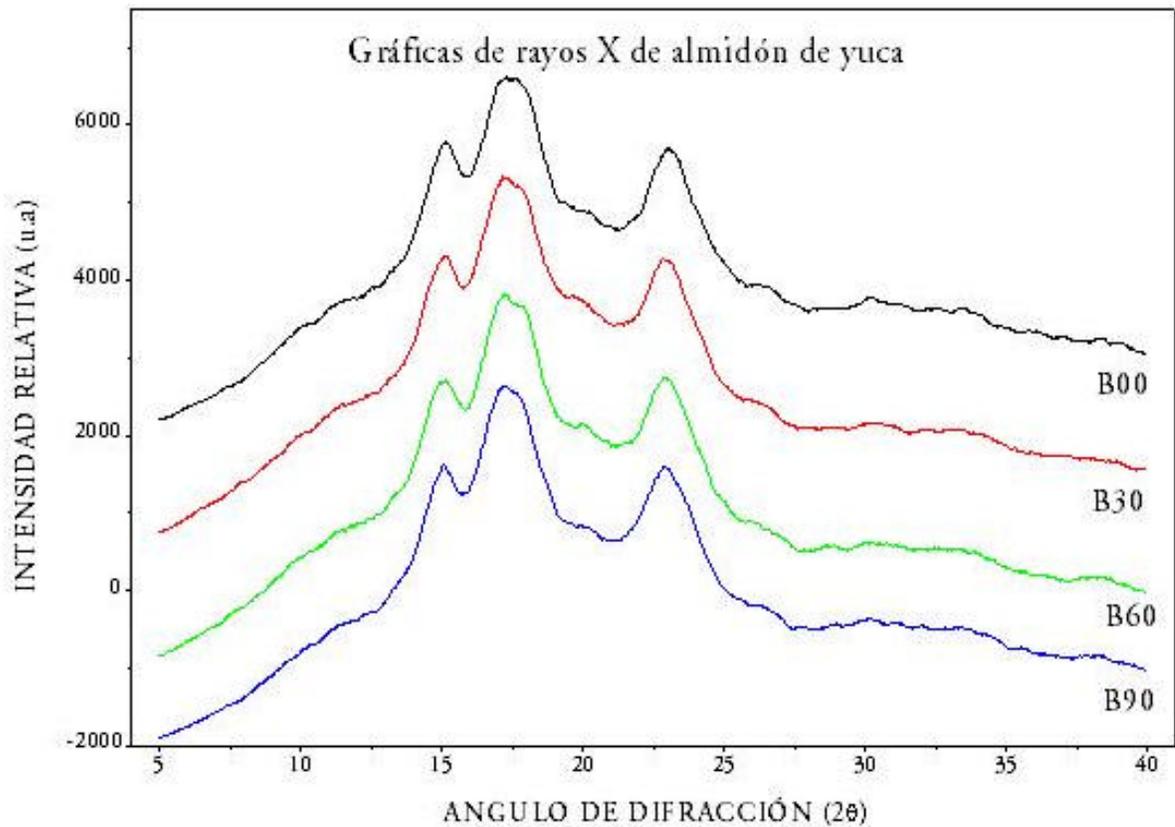


Figura 18 .- Patrones de difracción de rayos X de almidones de yuca a) B00, b) B30, c) B60 y d) B90.

En los almidones de yuca los difractogramas (Figura 18) indican que no se obtuvo mayor pérdida de resolución de los picos porque a simple vista se observa una similitud en las diferentes muestras analizadas comparadas con el almidón de yuca sin tratamiento (referencia B00), aunque observándose los resultados de cristalinidad relativa se puede notar un mayor efecto del tratamiento con ácidos orgánicos que inorgánicos, esto probablemente se debe a que los ácidos orgánicos forman enlaces con los grupos oxidrilos de las cadenas poliméricas del almidón estableciéndose una

estructura menos ordenada o mas amorfa por lo que se puede observar la pérdida de cristalinidad. Este comportamiento difiere con el obtenido con ácido clorhídrico porque este ácido debido a su mayor capacidad de hidrólisis destruye las estructuras amorfas del gránulo aumentando las regiones cristalinas del almidón residual, es así que a mayor concentración de HCl se tiene una mayor cristalinidad pese a la molienda con el agitador Spex 8000L.

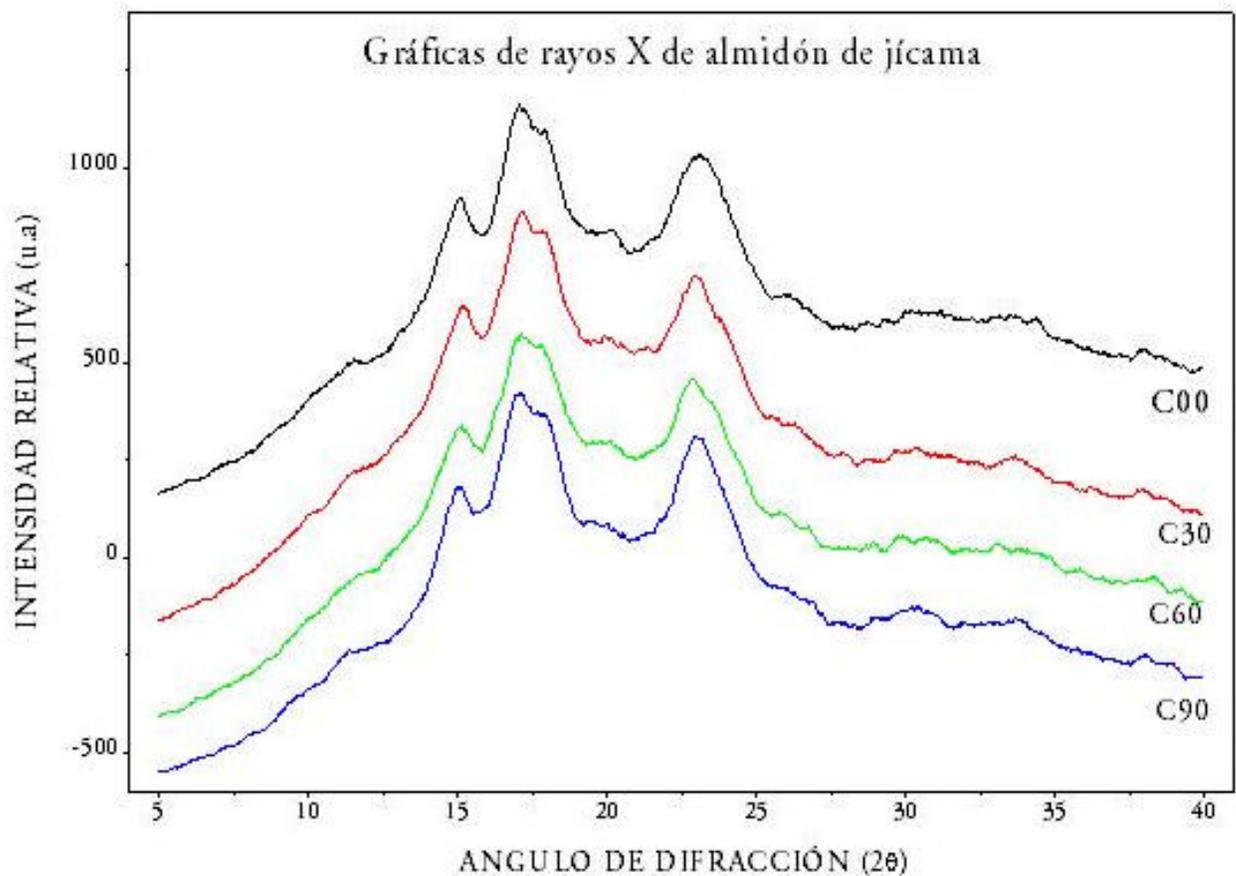


Figura 19.- Patrones de difracción de rayos X de almidones de jícama a) C00, b) C30, c) C60 y d) C90.

El almidón nativo de Jícama presentó una cristalinidad mayor que las muestras tratadas por ácidos orgánicos e inorgánicos y los difractogramas (Figura 19), presentaron un espectro muy similar de resolución con una ligera pérdida de picos o más atenuados. La tabla de cristalinidad relativa indica que resultaron pérdidas de cristalinidad en todos los tratamientos con ácidos, es decir que aumentaron las regiones amorfas y disminuyeron las regiones más ordenadas (cristalinas), nuevamente se puede indicar que como consecuencia de la formación de enlaces de los ácidos orgánicos con los polímeros del almidón dan estructuras más amorfas que cristalinas, teniendo mayor efecto con el ácido láctico a su mayor concentración (C60). En el caso del ácido clorhídrico este hidroliza tanto las estructuras amorfas como las cristalinas teniendo por lo tanto para este almidón una ligera pérdida de cristalinidad comparada con el almidón de jícama sin tratamiento.

En general los tres almidones (maíz, yuca y jícama) presentaron el típico patrón de difracción tipo A con los picos más intensos correspondientes al ángulo de Bragg (2 θ): 15°, 17°, 18.° y 23°, lo cual concuerda con estudios reportados anteriormente (Jane et al., 1992a; Mélo et al., 1994; Atichokudomchai et al., 2001). Este tipo de cristalinidad es más susceptible a la hidrólisis enzimática y es encontrada en almidones de cereales y algunas raíces y tubérculos (yuca, papa y jícama).

6.6. Calorimetría diferencial de barrido

Los resultados de calorimetría diferencial de barrido mostraron que los almidones presentan un comportamiento endotérmico debido a que requieren calor en el momento de la transición de fase, es decir cuando se tiene la gelatinización de los gránulos de almidón. Los almidones tratados con ácido y molidos en molino de bolas spex 8000L presentaron temperaturas de gelatinización menores que sus correspondientes almidones nativos, esto debido posiblemente al aumento de

cristalinidad, Tester y Morrison (1990) reportaron en estudios realizados a almidones litnerizados que cuando estos desarrollaban una baja temperatura de gelatinización contenían menos cristalinidad y menos cristalitas perfectos que los almidones con altas temperaturas de gelatinización, debido una menor diferencia estructural en la amilopectina.

El análisis de los termogramas (Anexo I), que indica los valores de las temperaturas de transición y las entalpías necesarias para la transición de fase (T_m) se observa que el almidón de maíz cuando fue tratado con ácido acético modificó su T_m en un grado inferior al almidón nativo para las diferentes concentraciones de tratamiento, aunque las entalpías necesarias para obtener el T_m variaron, teniendo un menor valor con 2.5% de ácido acético, lo cual esta en concordancia con los resultados de la concentración de amilosa aparente es decir, una estructura más amorfa, lo cual necesita menor energía para llegar a la transición de fase, T_m . Un resultado semejante se observa para el ácido láctico donde se tiene a 2.5% la mayor concentración de amilosa aparente, y por lo tanto la menor temperatura de transición (T_m) aunque la entalpía es mayor 16.12 J/g, valores similares de T_m se tienen para concentraciones de ácido láctico de 1.8 y 4.3% una vez que sus concentraciones de amilosa también fueron semejantes. Para el tratamiento con ácido clorhídrico se obtuvo un incremento del T_m como consecuencia de la hidrólisis de la zonas amorfas por lo que se tuvo un gránulo mas cristalino y por lo tanto requirió mayores valores de T_m para lograr su gelatinización, sus termogramas no tienen un pico muy definido por lo que presentan una entalpía muy pequeña para concentraciones mayores de HCl y también la concentración de amilosa fue inferior. Los resultados de DSC obtenidos en nuestros tratamientos son similares a los reportados por Donovan y Mapes (1980) quienes mostraron que cuando las regiones amorfas del almidón fueron sometidas a tratamiento ácido, el endoterma resultó más ancho y fue formado a mayor temperatura. Esto se puede observar en la Figura 20, en las muestras A80 y A90.

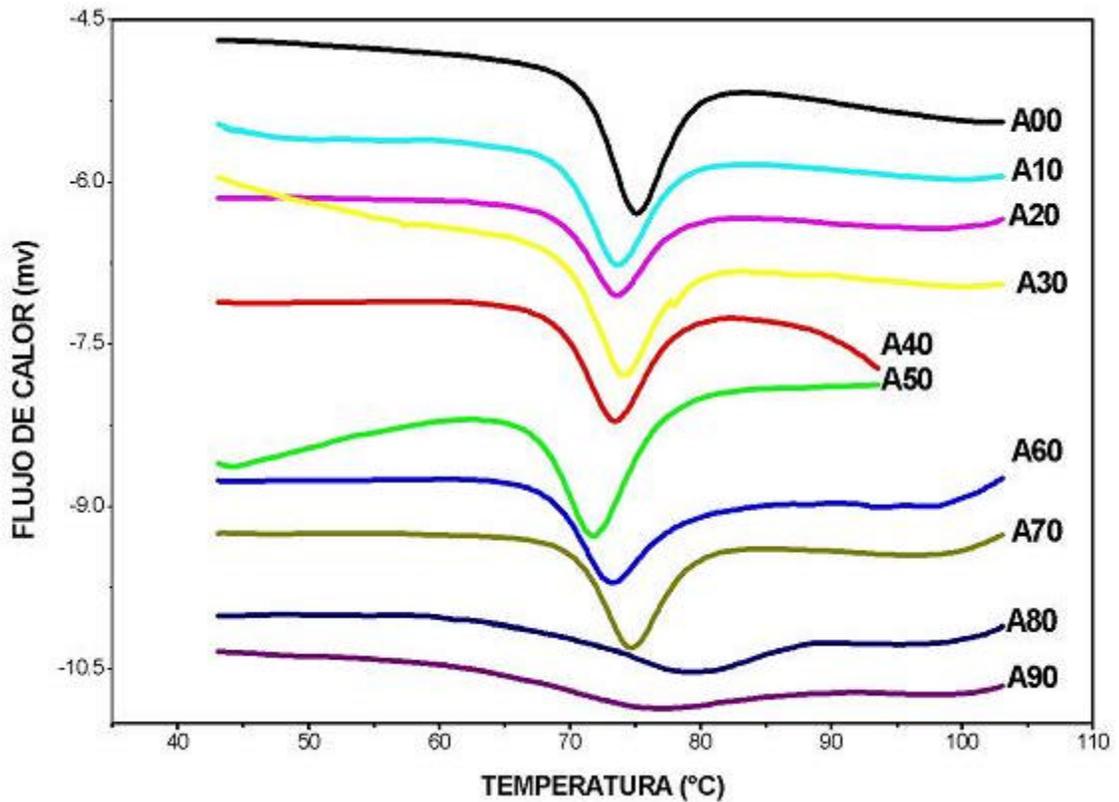


Figura 20.- Termogramas de almidones de maíz

Al observar los termogramas y la tabla de resultados de T_m y entalpía (Anexo II) no se presentaron diferencias significativas en las muestras que fueron tratadas con ácidos orgánicos, aunque si las que fueron tratadas por ácidos inorgánicos donde el T_m fue mayor que el almidón nativo en la medida que aumentó la concentración de HCl. Según Raja et al., (2002), reportaron que la acción del ácido fue directamente predominante sobre la región amorfa, esto puede facilitar la penetración de moléculas de agua, permitiendo un hinchamiento temprano. Sin embargo la penetración de las moléculas de agua a la región cristalina toma mas tiempo, lo que

lleva a un rango de temperatura ancho, para completar el proceso de gelatinización. Jenkins y Donal (1997) realizaron observaciones similares y concluyeron que el incremento de la penetración de moléculas de agua a la región amorfa puede tomar lugar debido al debilitamiento y desestabilización del fragmento de amilosa por la acción del ácido. Confirmando las afirmaciones anteriores, a medida que se hidroliza la estructura amorfa, la estructura cristalina se mantiene, requiriendo mayor temperatura T_m para lograr la transición de fase, como se puede observar en el gráfico del termograma para los tratamientos B70, B80 y B90 en la Figura 21.

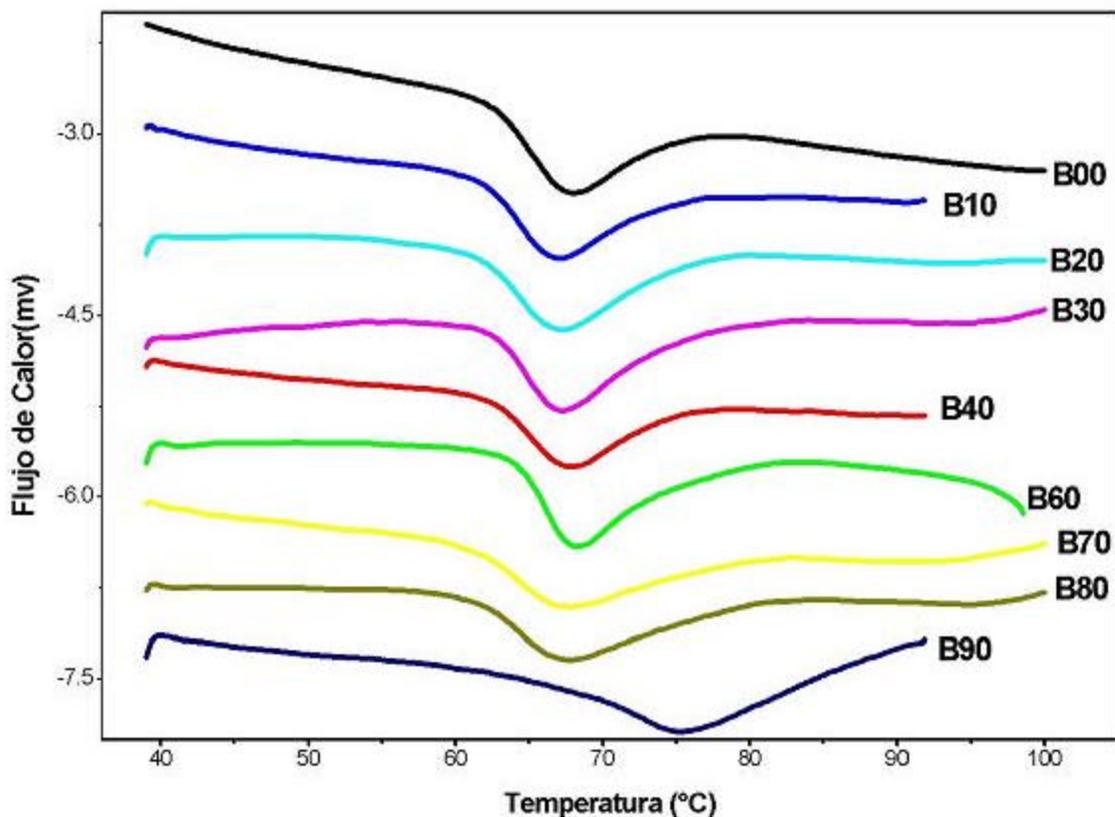


Figura 21.- Termogramas de almidones de yuca.

Se puede indicar que no se observan diferencias de T_m para las muestras que tienen similar contenido de amilosa, como son los almidones tratados con ácidos orgánicos, por lo que se observó un perfeccionamiento de las zonas cristalinas debido a la disminución de las zonas amorfas.

El almidón de jícama (Figura 22) presentó los valores de T_m relacionados con el contenido de amilosa aparente o con la estructura obtenida después del tratamiento ácido y la molienda, los tratamientos con altos contenidos de amilosa aparente resultaron valores de T_m bajos y viceversa. Estos resultados también están relacionados con el tipo de ácido al cual fue sometido el almidón de jícama, los ácidos orgánicos no disminuyeron el contenido de amilosa aparente debido a que los valores de T_m son similares, aunque el HCl disminuyó la amilosa aparente y retuvo la región con una estructura mas cristalina por lo que el valor de T_m fue mas elevado (63.62°C) (Anexo III) cuando el almidón fue tratado con mayor concentración de HCl. Las muestras tratadas con ácidos orgánicos aumentaron su T_m a medida que se incrementó la concentración del ácido, lo que provocó la formación de nuevos enlaces con el almidón y el ácido orgánico como es el caso del ácido láctico que presentó mayor concentración de amilosa aparente aunque también se obtuvo mayor T_m , esto debido probablemente a los enlaces formados que establecieron una estructura que requiere mayor temperatura de transición para alcanzar la gelatinización.

Los tratamientos A30, A50, C30,C40 y C50 presentaron entalpías altas con relación al almidón nativo. Morrison et al., (1993), realizaron estudios en almidones cerosos de avena y sugirieron que las altas temperaturas de transición pueden ser debidas a las dobles hélices largas de amilopectina en la molécula de amilopectina sin hidrolizar. Asi mismo Biliaderis (1986), reportó que los almidones cerosos son más resistentes a la gelatinización y por lo tanto presentan altos requerimientos energéticos para logara la desorganización de su estructura.

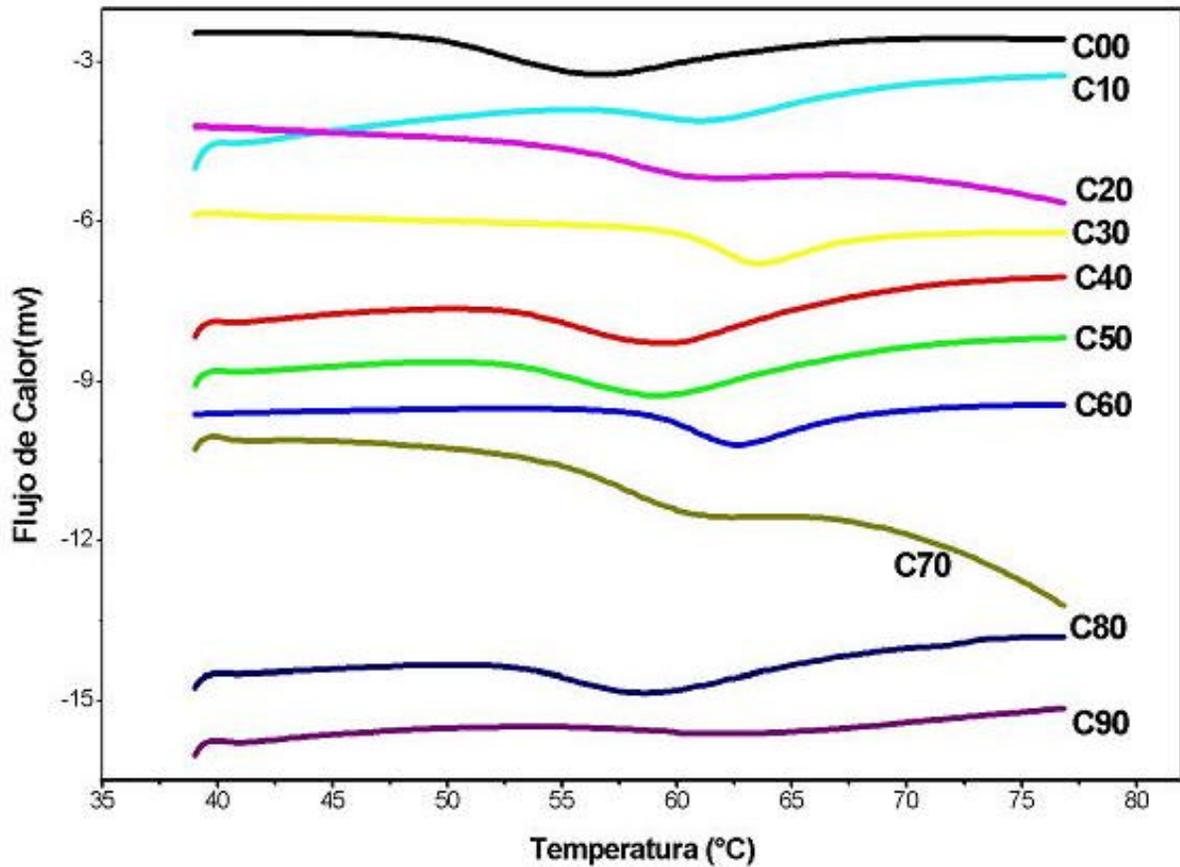


Figura 22.- Termogramas de almidones de jícama.

6.7. Almidón dañado.

El pretratamiento con hidrólisis ácida principia la erosión interna del gránulo, principalmente en la región amorfa. Por eliminación de capas de cadenas amorfas hidratadas, los gránulos son más susceptibles al daño mecánico (más quebradizo, más defectuoso). Reordenando los segmentos de cadenas dentro de una estructura más ordenada incrementa la rigidez y quiebra de la estructura interna del gránulo de almidón (Sanguanpong et al., 2003).

La Figura 23 muestra los resultados obtenidos del almidón dañado, se observa que todos los almidones tratados presentaron valores con mas de 30%, lo que indica que la reducción en el contenido de amilosa influencia en las propiedades de los mismos. El daño o ataque por ácidos y molienda, causa profundos cambios en la estructura

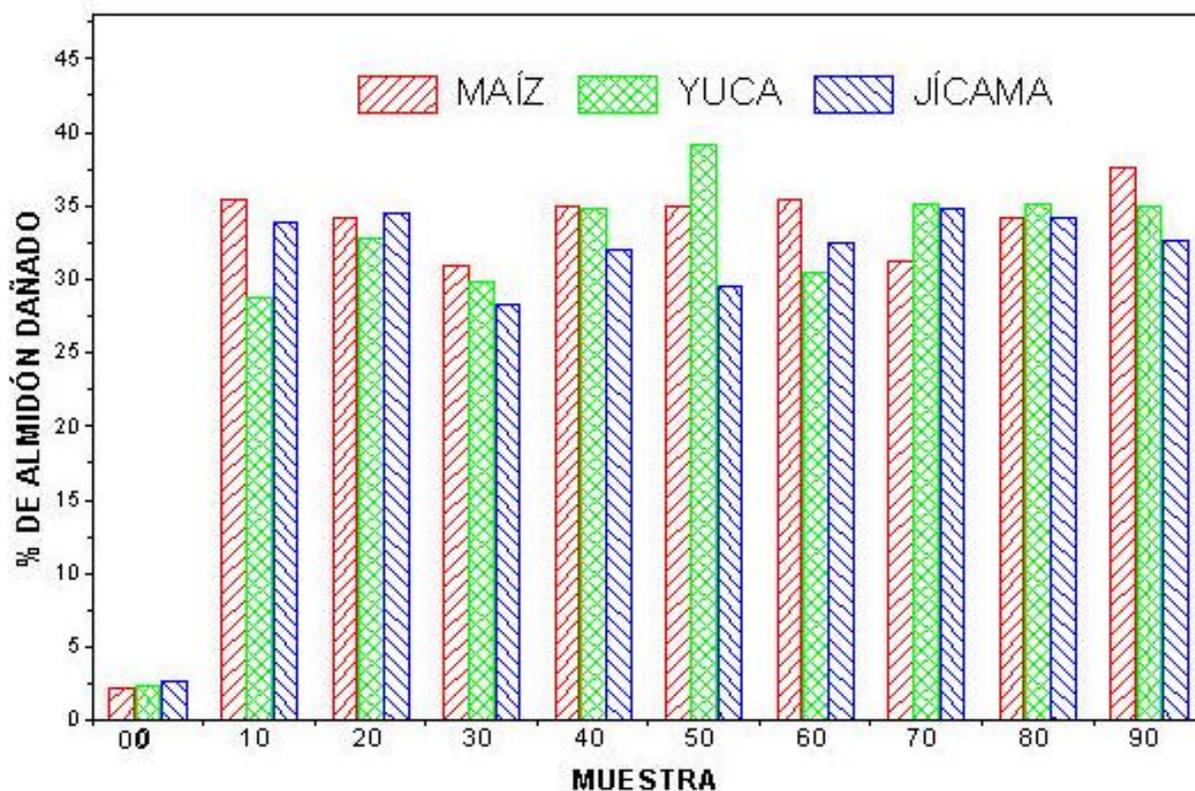


Figura 23. Porcentaje de almidón dañado.

granular y la moléculas de amilopectina. Estos cambios influyen grandemente en las propiedades reológicas y funcionales del almidón. El extenso daño al almidón también disminuyó la viscosidad de pasta (Tester et al., 1994).

6.8. Índice de absorción de agua (IAA) e Índice de solubilidad de agua (ISA).

El IAA es la cantidad de agua absorbida por el almidón cuando está en contacto con agua durante cierto período de tiempo. El comportamiento del almidón en una suspensión acuosa depende de la temperatura y de su concentración (Whistler y Paschall 1967). De acuerdo con Beleia et al., (1980), la variación en la capacidad de ligar o fijar agua obedece probablemente a las diferencias en la proporción de zonas amorfas y cristalinas dentro del granulo de almidón. La zona amorfa presenta una mayor capacidad de absorción de agua respecto a la región cristalina.

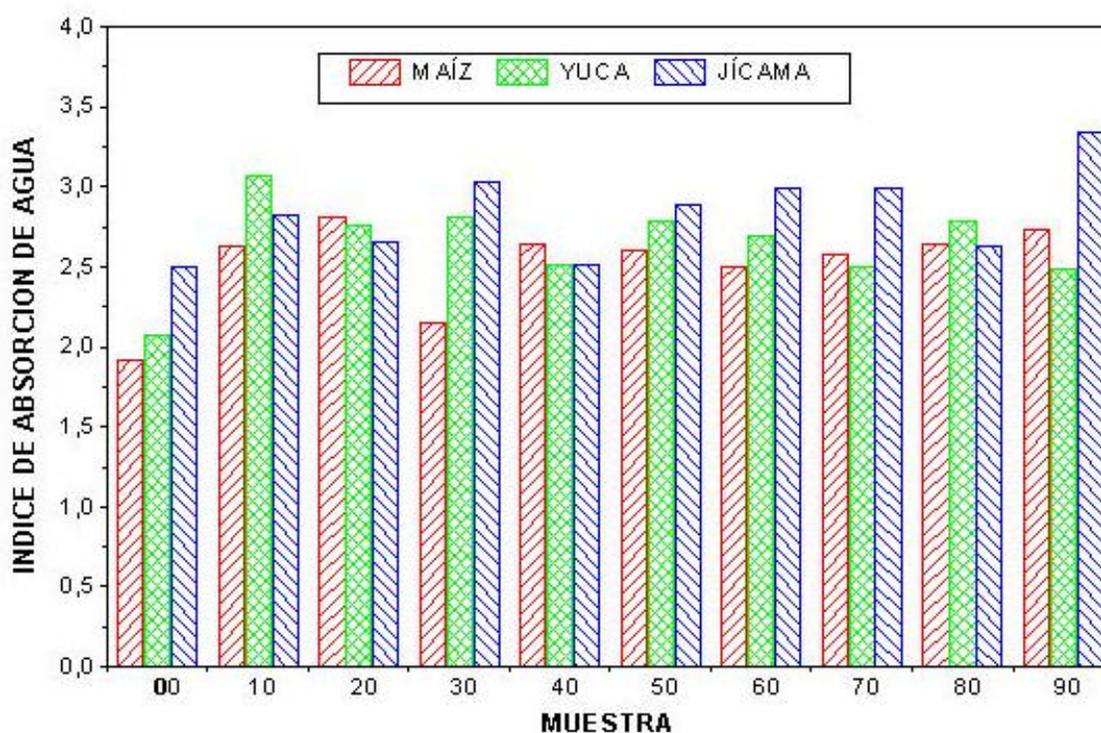


Figura 24.- Resultados de Índice de absorción de agua (IAA) en almidón de maíz, yuca y jícama nativos y con tratamiento.

La Figura 24 presenta los valores de IAA que generalmente son constantes (alrededor de 2.5%) para todas las muestras de almidón de maíz, lo que indica que la fracción más cristalina u ordenada de la amilopectina no fue capaz de absorber o retener mayor cantidad de agua en su medio, por lo que se mantiene en un valor promedio para todos los tratamientos con ácidos orgánicos e inorgánicos. Ha sido reportado que las diferencias de capacidad para absorber agua pueden ser atribuidas al grado de asociación intermolecular entre los polímeros de los almidones, debido a la fuerza de asociación entre los grupos hidroxilos y enlaces covalentes. Los valores bajos de absorción pueden estar relacionados con la asociación cercana de estos polímeros. (Paredes-López et al., 1989).

El almidón de yuca presentó un comportamiento muy similar al IAA en almidón de maíz, no cambiaron su valor manteniéndose alrededor de 2.7%, porque la estructura adquirida como consecuencia del tratamiento ácido y la molienda no es capaz de mantener mayores niveles de agua en su interior.

Con relación al almidón de jícama los valores de IAA fueron mayores para las concentraciones más altas de ácidos, difiriendo con los otros almidones en aproximadamente 1% del IAA para las concentraciones mas altas de los ácidos.

El índice de solubilidad en agua (ISA) indica la cantidad de sólidos disueltos por el agua cuando una muestra de almidón se somete a un exceso de este líquido; así como también el ISA está asociado con la presencia de moléculas de almidón solubles, lo cual se relaciona con la dextrinización (Colonna et al., 1983).

Los resultados reportados en la Figura 25, corroboran lo indicado en los análisis anteriores, es decir que los ácidos orgánicos reaccionan con el almidón formando enlaces y en concentraciones mayores provocan alguna hidrólisis lo que es manifestado por la mayor solubilidad de las muestras comparado con el almidón nativo, la hidrólisis es realizada solo en las regiones amorfas preservando las regiones cristalinas; sin embargo, con ácidos inorgánicos como el HCl los valores de ISA aumentaron en la medida que se incrementó la concentración del ácido

obteniendo valores de ISA muy altos (14.04 y 13.75%), debido a la hidrólisis de las regiones amorfas del almidón. Gambus et al., (1993) sugirieron que cuando los almidones muestran valores altos de cristalinidad son más solubles, los análisis de difracción de rayos X mostraron que estos almidones son cristalinos.

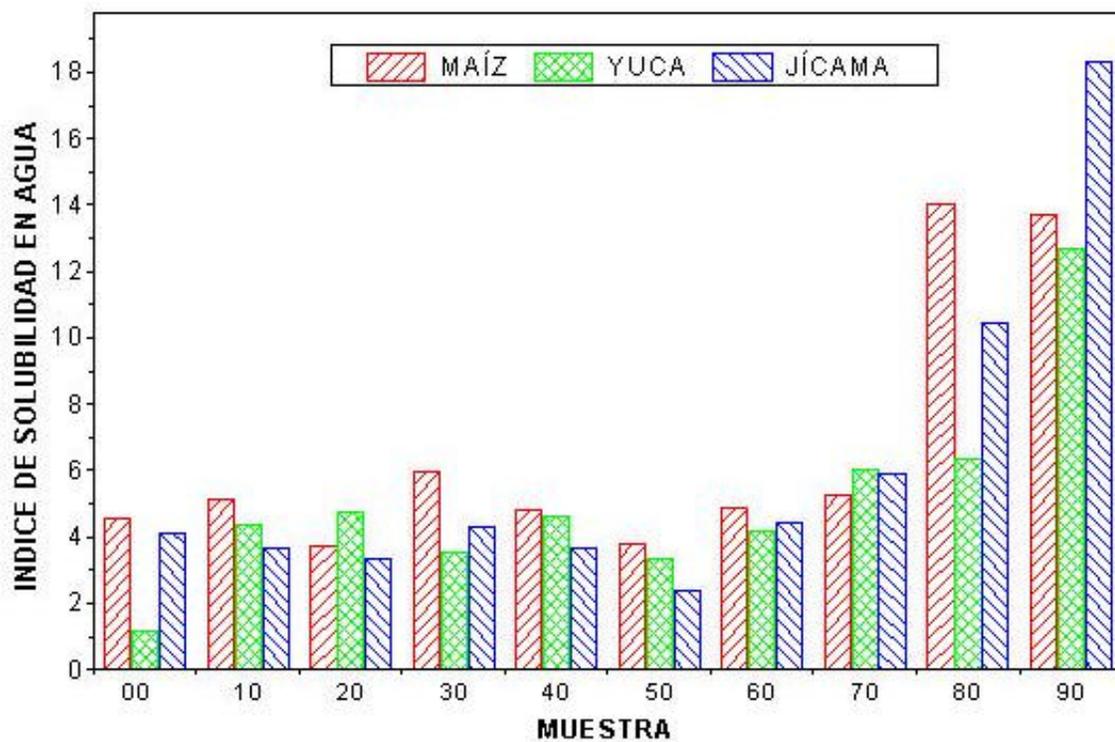


Figura 25.- Resultados de Índice de solubilidad de agua (ISA) en almidones de maíz, yuca y jícama nativos y con tratamiento.

En el almidón de yuca el ISA se mantuvo con valores muy semejantes para los tratamientos con ácidos orgánicos, no así para las muestras tratadas con ácido clorhídrico el cual incrementa su solubilidad a medida que se incrementa la

concentración de este ácido (12.73), esto debido a que con la hidrólisis ácida, la cantidad de carbohidratos solubles aumenta continuamente (Kerr et al., 2000).

El almidón de jícama no es la excepción del comportamiento que tienen los dos anteriores (maíz y yuca), pero se observó que en algunas muestras tratadas con ácidos orgánicos, se obtuvieron valores de solubilidad mayores para las altas concentraciones de ácido (4.3%). Cuando el almidón de jícama fue tratado con HCl a 4.3% se obtuvieron los valores de ISA mas altos (18.32%) comparado con los almidones de maíz y yuca.

Esto demuestra que los almidones tratados con ácido clorhídrico fueron los que presentaron un mayor grado de hidrólisis con valores mayores de ISA (Figura 25). Aboubacar y Hamaker (2000) encontraron en estudios realizados en almidón de sorgo y trigo que los carbohidratos solubles son compuestos de moléculas de almidón ramificadas que pudieron ser producidos por el proceso de degradación de la amilopectina nativa. Por lo tanto, se piensa que los tratamientos A90, B90, C80 y C90 tienen moléculas de almidón degradadas por el proceso de modificación a que se sometieron.

6.9. Propiedades de pasta

Las Figuras (26, 27 y 28) muestran los resultados de viscosidad analizados de los almidones procesados: Estos resultados indican que los tratamientos con ácidos orgánicos e inorgánicos y la molienda de bolas con agitador Spex 8000L disminuyeron la viscosidad de las tres zonas de evaluación en los tres almidones estudiados. Han et al., (2002) reportaron que el incremento de almidón dañado causado por la molienda en molino de bolas disminuye considerablemente los perfiles de viscosidad en almidones cerosos y normales.

Es posible que la molienda cause ruptura significativa de los puentes glicosídicos de las cadenas de amilopectina largas e intermedias que ligan 2, 3 y 4 ramas, las cuales pueden causar caída de la viscosidad aparente.

Estos sitios de ruptura fueron indicados por Morrison y Tester (1994), es concebible que con tiempos de molienda largos, pudieron ser rotas proporcionalmente altas cantidades de cadenas cortas.

Las muestras B10, B50, C10, C40 y C50 que mostraron un pico de viscosidad mayor con relación a sus respectivos almidones nativos, esto posiblemente debido a la composición de los gránulos de almidón pues está reportado que los almidones de yuca y jícama contienen grupos fosfato que son más resistentes al calor y rompimiento que los almidones de cereales (Yanagisawa et al., 2004).

Todas las muestras de almidón de maíz (Figura 26 a y b) presentaron menor viscosidad comparadas con el almidón nativo, el efecto del tratamiento con ácidos orgánicos y molienda se observa que en la medida que se aumenta la concentración disminuye la viscosidad, el ácido láctico al formar enlaces con los polisacáridos del almidón forma una estructura que mantiene valores de viscosidad elevados. Los almidones tratados con ácidos orgánicos presentan retrogradación y en la medida que incrementa la concentración del ácido la retrogradación disminuye (Anexos IV, V y VI), esto se puede deber a la recristalización de las moléculas de amilopectina (Biliaderis 1991a). El comportamiento para el almidón de maíz con HCl fue diferente que el de los almidones tratados con ácidos orgánicos, una vez que el grado de hidrólisis que sufre la región amorfa de los almidones para altas concentraciones es manifestado por la baja viscosidad obtenida donde no se observan cambios de viscosidad a las diferentes temperaturas empleadas durante este análisis.

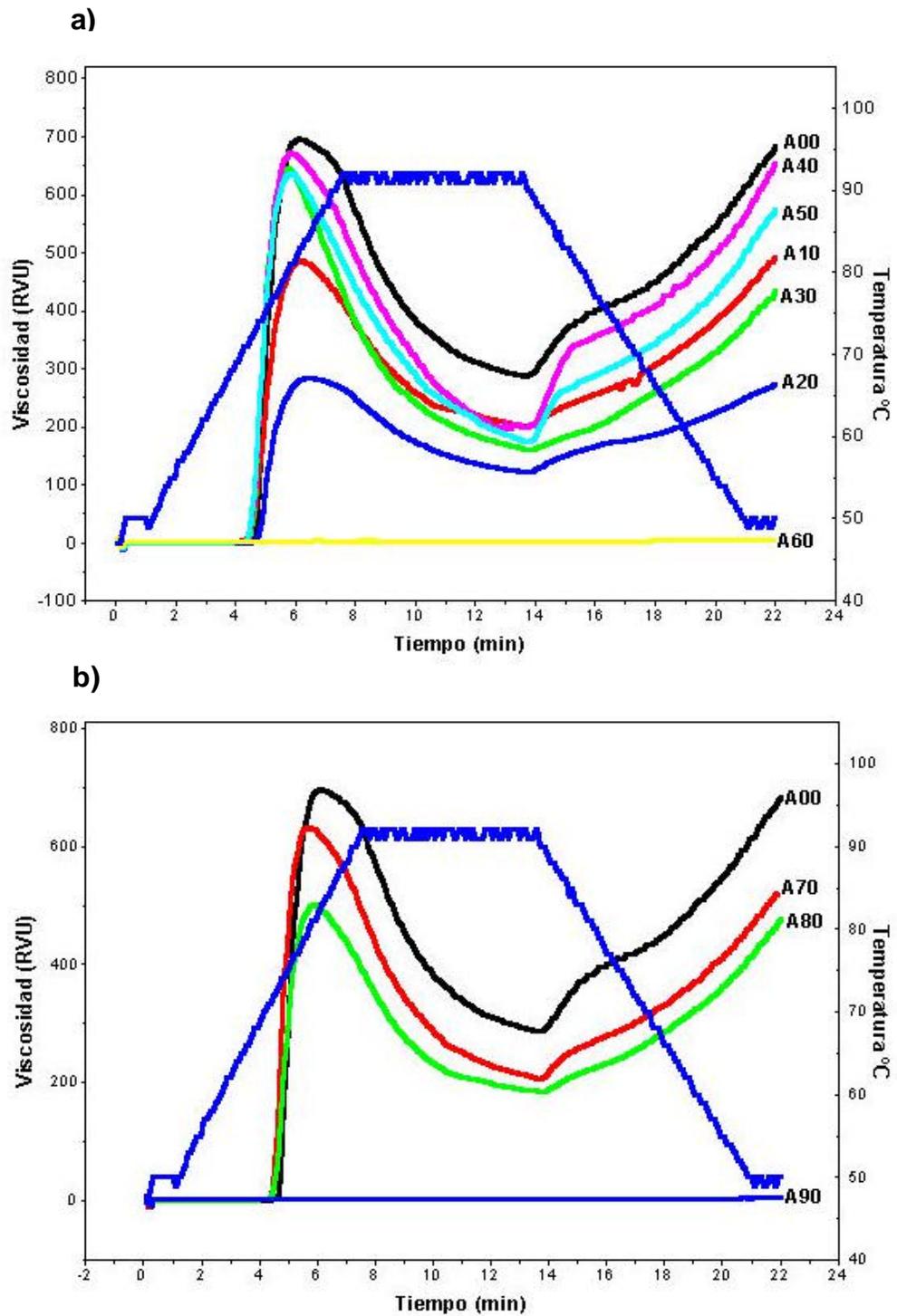
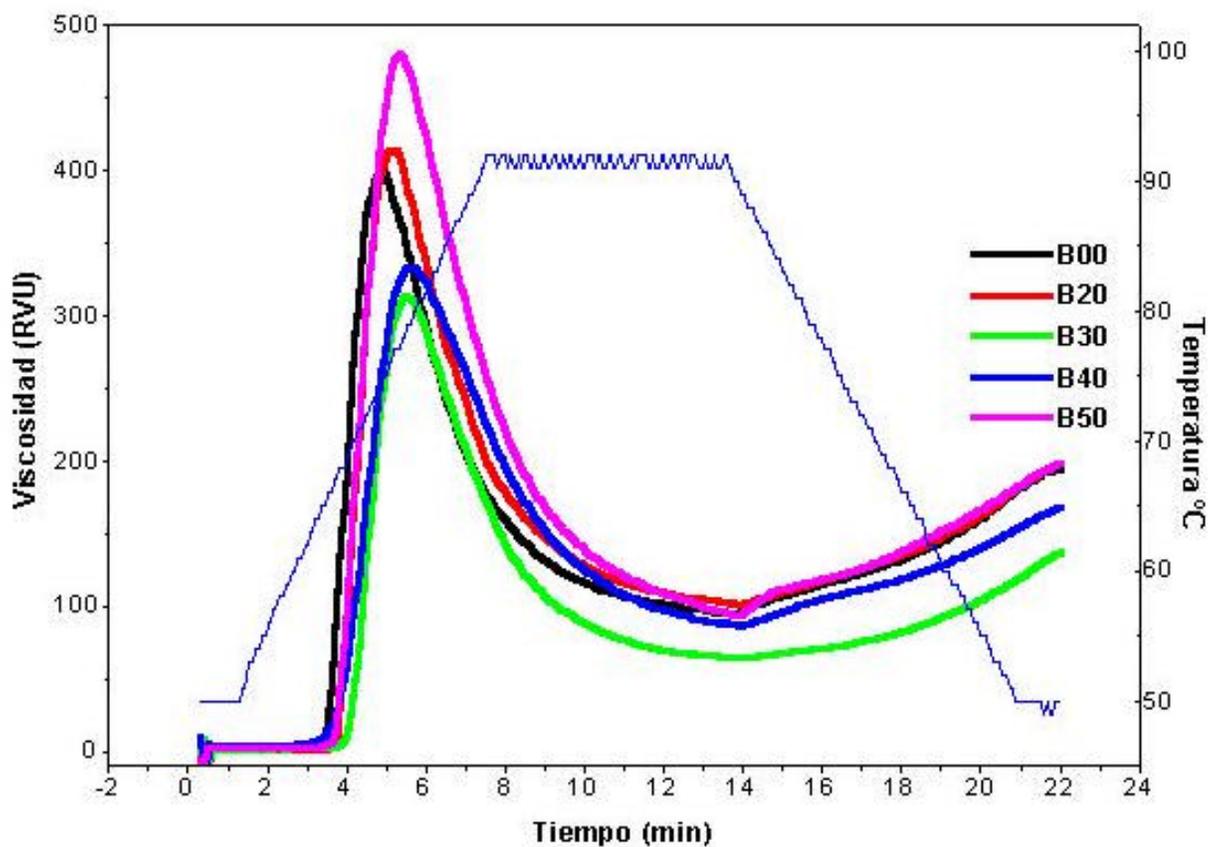
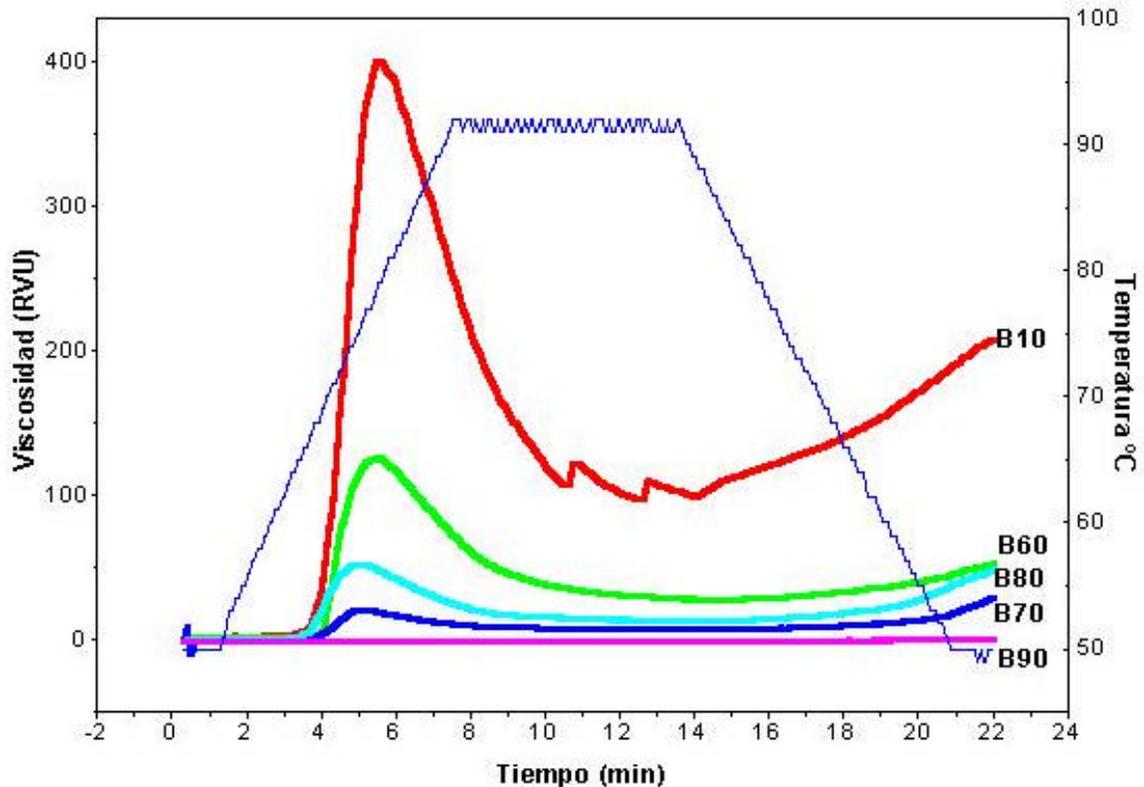


Figura 26 a y b) .- Graficas de RVA en almidón de maíz.

Los estudios previos realizados con almidones de trigo ceroso han sugerido que los gránulos pueden ser sustancialmente más susceptibles al daño físico que los gránulos que contienen amilosa (como los parcialmente cerosos o almidones normales). Reduciendo tanto el tiempo pico de pasta en el RVA, la caída de viscosidad, así como disminuyendo la viscosidad final. (Bettge et al., 2000).



a)

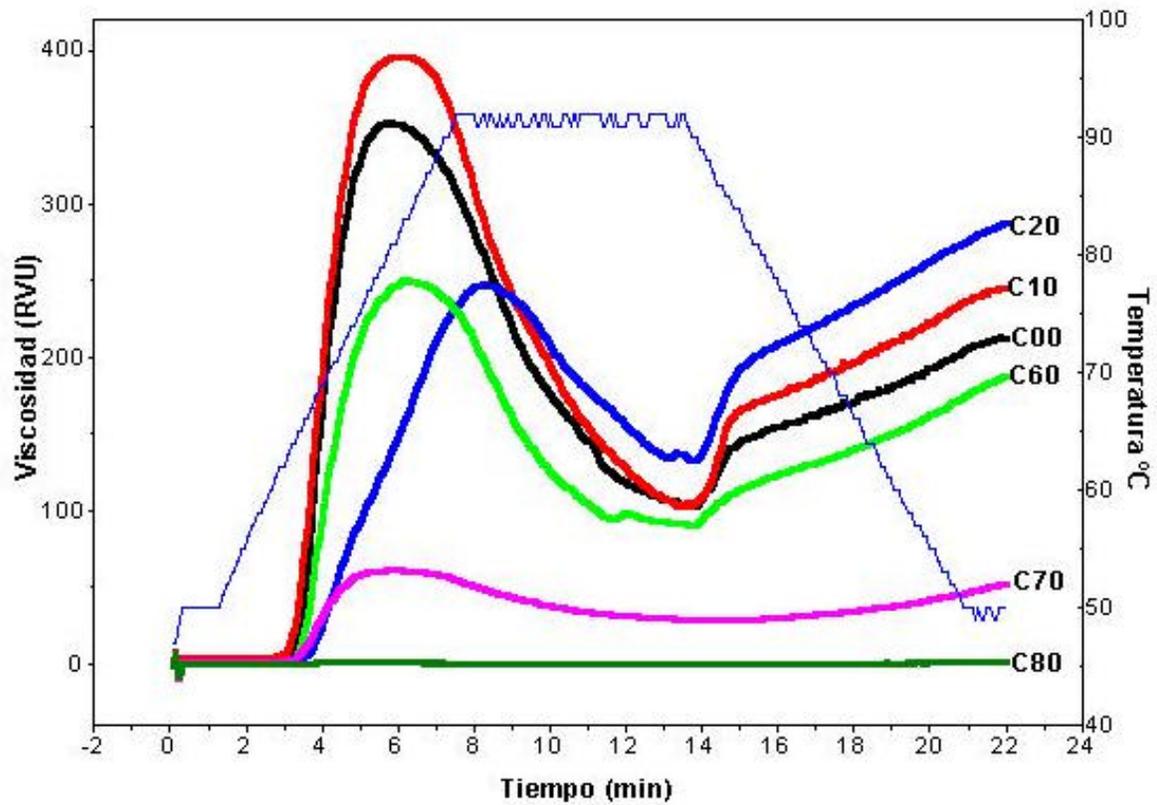


b)

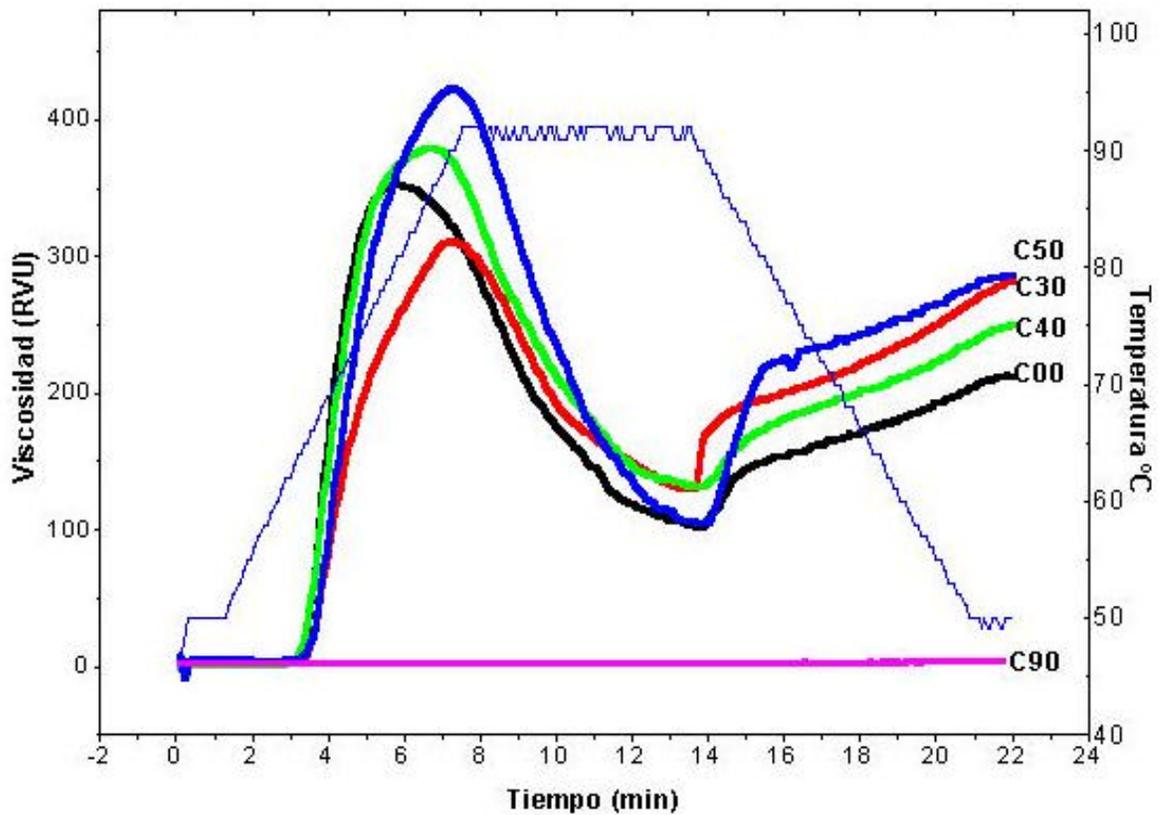
Figura 27 a y b). Graficas de RVA de almidón de yuca.

Los resultados para el almidón de yuca indican que el ácido láctico al formar enlaces con los polisacáridos del almidón establecen una estructura capaz de retener mayor cantidad de agua y gelificar, obteniendo mayores valores de viscosidad a determinadas concentraciones de este ácido (2.5%) a mayores concentraciones disminuye la viscosidad. También se obtuvo un comportamiento similar para el ácido acético, que a concentración de 1.8% preserva las propiedades reológicas teniendo un perfil de viscosidad similar al almidón nativo. Cuando este es tratado con HCl el perfil de viscosidad disminuye como consecuencia de la hidrólisis y para mayores

concentraciones de este ácido se observa menores valores de viscosidad. Una característica de este almidón es que presenta bajos niveles de retrogradación, efecto que es confirmado en la mayoría de las muestras.



a)



b)

Figura 28 a y b). Graficas de RVA de almidón de jícama.

Los perfiles de viscosidad del almidón de jícama presentan un comportamiento singular comparado con los demás almidones, ya que una vez que alcanzaron la viscosidad máxima estas tienden a disminuir drásticamente durante el tiempo de agitación a temperatura constante indicando que no son capaces de mantener su viscosidad a altas temperaturas con agitación, al comenzar el periodo de enfriamiento los polisacáridos del almidón recuperan su capacidad y vuelven a gelificar aumentando su viscosidad de forma muy rápida, por lo que se diría que tienen alta retrogradación. En cuanto al efecto de los ácidos se observa que el ácido

acético mejora las propiedades de viscosidad para 1.8% y no así para mayores concentraciones, en cuanto al ácido láctico aquí no presentó un efecto favorable disminuyendo la viscosidad a medida que aumentó su concentración. En el almidón de jícama tratado con HCl nuevamente se observaron bajos valores de viscosidad a medida que se incrementó la concentración de este ácido, como consecuencia de la hidrólisis que provoca en las regiones amorfas disminuyendo la concentración de amilosa y aumentando la de polímeros mas ordenados y cristalinos difíciles de ser hidratados y que gelifiquen.

6.10. Análisis estadístico

De acuerdo al análisis de comparación de medias de Tukey ($\alpha < 0.05$)

- En el almidón de maíz existen diferencias significativas en reducción de tamaño de partícula en todos los tratamientos, siendo el valor más alto el tratamiento A80. Así mismo se observó que los almidones de maíz son los que presentaron mayor reducción de tamaño. En cuanto al almidón de yuca existen diferencias significativas en casi todos los tratamientos, a excepción de las muestras tratadas con ácido acético B10 y B20. En el almidón de jícama existen diferencias significativas en todas las muestras tratadas con el mismo tipo de ácido, mostrándose un valor alto en el tratamiento C90. Los resultados son mostrados en anexos 7,8,9 y 10.
- Para la cristalinidad relativa, no existe diferencia significativa entre los tratamientos con los tres diferentes ácidos en los almidones de maíz, yuca y jícama, obteniéndose los valores más altos en los tratamientos B10, A10 y C10 y los tratamientos más bajos las muestras A60, B60 y C60, los resultados son mostrados en los anexos XI, XII y XIII.

- Para los resultados de DSC, existen diferencias significativas en los resultados de T_m donde los valores más altos resultaron en los tratamientos A80 y B90 y los más bajos en el tratamiento C50, de acuerdo a eso se observa que los tratamientos con ácido acético no mostraron diferencias significativas en almidón de maíz, mientras que con los otros ácidos si fueron encontradas. En el almidón de yuca se muestra una diferencia significativa en los tratamientos de ácido láctico, mientras que en el almidón de jícama existen diferencias significativas en los tratamientos con ácido láctico y acético.
- En viscosidad los valores más altos se presentaron en los tratamientos A30, A40, A50 y A70, los valores menores en los tratamientos A60, A90, B70, B80, B90, C80 y C90. Existen diferencias significativas entre los tratamientos con ácido acético en los almidones de maíz y jícama y en el de yuca sólo en el tratamiento B30; para los tratamientos con ácido láctico también existen diferencias significativas entre concentraciones para almidones de yuca y jícama, sin embargo en almidón de maíz no se mostraron estas diferencias; para tratamientos con ácido clorhídrico en almidón de yuca y maíz no existen diferencias significativas, en almidón de jícama el tratamiento C70 es diferente.
- Para IAA los tratamientos con ácido acético son significativamente diferentes entre sí para los tres almidones; en los tratamientos con ácido láctico los tratamientos diferentes son los A40, B40 y C40; con HCl los que son significativamente diferentes son los de almidón de jícama. Obteniéndose el valor más alto en la muestra C90.
- En ISA los valores más altos se presentaron en las muestras C90, A80, A90, B90 y los valores bajos en la muestra C50.

Para interpretar el coeficiente de correlación, se han dado los siguientes lineamientos generales: Valor de r de 0 a 0.25 implica que no existe correlación entre ambas

variables; Valor de r de 0.25 a 0.50 implica una correlación baja a moderada.; Valor de r de 0.50 correlación buena Y 0.75 implica correlación moderada; Valor de r de 0.75 o mayor, implica una muy buena a excelente correlación. Donde r es positivo la dependencia es directa (con el aumento de la variable X aumenta la variable Y) y si es negativo inversa (con el aumento de la variable X la variable Y disminuye), de acuerdo a esto se obtuvieron los siguientes resultados:

- Existe una buena correlación regular positiva entre la reducción de tamaño de partícula y el porcentaje de almidón dañado con un valor de $r = 0.59492$ es decir entre más incrementó el porcentaje de almidón dañado la reducción de tamaño aumenta.
- La cristalinidad relativa tiene regular correlación con el porcentaje de almidón dañado con un valor de $r = -0.546$, es decir conforme disminuye la cristalinidad el almidón dañado aumenta.
- El índice de solubilidad en agua presentó una correlación regular negativa con la temperatura de gelatinización en RVA teniendo un valor $r = -0.61817$, es decir que el ISA disminuye con el aumento de la T_m . Así mismo el porcentaje de amilosa tiene buena correlación con el ISA con un valor de $r = -0.5779$
- La viscosidad presentó una buena correlación positiva con la T_m con un valor de $r = 0.73235$, con el incremento de viscosidad la T_m aumenta.
- La entalpía mostró una correlación regular positiva con la viscosidad con un valor de $r = 0.56306$, y con el ISA presentó una correlación negativa con valor de $r = -0.58881$.

7. CONCLUSIONES

- ❑ Las muestras de almidón presentaron diferencias con respecto a viscosidad,, temperatura de gelatinización, ISA, IAA, Almidón dañado, todas dependiendo del tiempo de hidrólisis ácida, concentración y tipo de ácido y temperatura durante el tratamiento.
- ❑ El ácido clorhídrico usado durante la etapa de pre-tratamiento presentó mayor efecto en la reducción del tamaño de gránulo en los almidones de maíz, yuca y jícama con relación a los ácidos acético y láctico.
- ❑ El mayor porcentaje de reducción (36.53%) se obtuvo en la muestra de almidón de maíz con una concentración de ácido clorhídrico al 2.5%, con una temperatura de 82° C y un tiempo de hidrólisis de 3 horas.
- ❑ La cristalinidad relativa de los almidones tratados disminuyó con el tratamiento de molienda; sin embargo, el patrón de difracción de rayos X permaneció similar al de sus respectivos almidones nativos.
- ❑ Las muestras B10, B50, C10 y C40 en almidones de yuca y jícama tratados con ácido acético y láctico en concentraciones de 1.8 y 2.5% presentaron mayores valores de viscosidad con relación a sus respectivos almidones nativos, indicando que estos ácidos, al formar enlaces con los polisacáridos del almidón forman una estructura que mantiene valores de viscosidad elevados.
- ❑ Los valores de almidón dañado presentaron altos valores, comparados con el almidón nativo, atribuido a la ruptura durante el tratamiento ácido y molienda.

-
- ❑ La viscosidad de los almidones tratados con ácido clorhídrico disminuyó a medida que aumentó la concentración.
 - ❑ El análisis de microscopía mostró una mayor susceptibilidad del almidón de jícama al tratamiento ácido y molienda presentando pérdida de birrefringencia cambios en su estructura.
 - ❑ Los almidones de maíz tratados con ácidos orgánicos presentaron mayores contenidos de amilosa aparente con relación a su respectivo almidón nativo, posiblemente debido a la formación de enlaces intramoleculares e intermoleculares entre residuos de amilosa lo que incrementó la longitud de estas cadenas y el grado de formación de complejos con yodo.
 - ❑ Los valores de índices de absorción de agua se mantuvieron constantes en los almidones de yuca y maíz, no obstante en el almidón de jícama aumentaron con una mayor concentración de ácido; mientras que los índices de solubilidad en agua también presentaron valores altos, atribuido a la hidrólisis.
 - ❑ Los almidones cristalinos requieren mayor energía para llevar a cabo el proceso de gelatinización, por lo que mostraron entalpías altas.

8. RECOMENDACIONES

- Para la extracción de almidón de jícama se requiere la utilización de una mejor tecnología, una vez que durante el proceso se presentaron problemas que provocan la degradación del almidón debido a la falta de equipo.
- Para posteriores trabajos es recomendable que se estudien otras propiedades funcionales como peso molecular, índice de álcali, viscosidad intrínseca, claridad de gel y grado de pureza con el objetivo de observar el efecto del tratamiento sobre estas propiedades.
- Durante la molienda es importante controlar el tiempo, ya que es fundamental para que el almidón no sufra contaminación debido al desgaste de las bolas.
- Se obtuvieron almidones con propiedades diferentes entre un tratamiento y otro, dentro de las aplicaciones que se les puede dar a los mismos pueden ser como espesantes en sopas o como aditivos para postres, en confitería, para cubiertas y dar textura de pasta, como sustitutos de grasa en productos lácteos y en panadería; así como ligadores en snacks.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- American Association of Cereal Chemists: 1995.** Approved Methods of the AACC, 9th ed.
- Aboubacar and B. R. Hamaker:2000.** Low Molecular Weight Soluble Starch and its Relationship with Sorghum Couscous Stickiness. *Journal of Cereal Science* **31** 119–126.
- Alexander, R.J: 1995.** Potato *Starch: New prospects for old products*. Cereal Food World: 40:763-764.
- Alvarado, L, Ruales , J. y Gallardo Y: 1999.** XII Congreso Nacional de Ingeniería Bioquímica Tecnología de Alimentos. Caracterización fisicoquímica y funcional del almidón nativo de jícama (*pachyrizus erosus*). Querétaro, México.
- Anderson, R.A., Conway, H.F., Pfeifer, V.F. y Griffin, Jr. E.L.:1969.** *Gelatinisation of corn grits by role and extrusion cooking*. Cereal Sci Today : 14(4):4-7, 11-12.
- Atichokudomchai - Napaporn, y col: 2001.** A Study of Some Physicochemical Properties of High-Crystalline Tapioca Starch. *Starch/Stärke* 53 (2001) 577–581.
- Badui S. D: 1996.** Química de los alimentos. Longman de México Editores S.A.de.C.V. Alambra Mexicana , México D.F.
- Banks, N, and Greenwood, C. T: 1986.** Starch and its components. Halsted Press, willy and Sons. New York. In Robles de T. R. R.
- Barron C. Bouchet B, Della Valle G, Gallant DJ and Planchot V: 2001.** Microscopical study of the destructuring of waxy maize and smooth pea starches by shear and heat at low hydration. *F.Cereal Sci* 289- 300.
- Beleia, A., Varriano-Marston, E. & Hosney, R.C: 1980.** Characterization of starch from pearl millets. Cereal Chem. 57: 300-303.

Bello-Perez, L. A.; de Leon, Y. P.; Agama-Acevedo, E.; Paredes-López, O: 1998. *Starch/Starke* 50, 409.

Bello Pérez L. A., Méndez Montevalvo M. G. C. y Solorza Feria J: 2002. Estructura molecular de almidones. Memoria , CEPROBHIPN.

Betancur AD, Chel G: 1997. Acid hydrolysis ad characterization of *canavalia ensiformis* starch. *J. Agric. Food Chem* 45:4237-4241.

Bettge A.D., M.J. Giroux y C.F. Morris: 2000. Susceptibility af Waxy Starch Granules to Mechanical Damage. *Cereal Chem.* 77(6): 750-753 Vol. 77 No. 6.

Biliaderis C.G., Grant D.R., and Vose J.R: 1981. Structural Characterization of Legume Starches II. Studies of Acid-Treated Starches. *Cereal Chem.* 58(6):502-507.

Biliaderis, C.G., Page, C.M., Maurice, T.J. and Juliano, B.O. 1986. Thermal characterization of rice starches: A polymeric approach to phase transitions of granular starch. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 34, 6-14.

Biliaderis, C.G. 1990. Thermal analysis of food carbohydrates, In *Thermal Analysis of Foods*, eds. V.R. Harwalkar and C.-Y. Ma. Elsevier Applied Science, London, pp. 169-220.

Biliaderis, C.G. 1991a. The structure and interactions of starch with food constituents. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, 69, 60-78.

Biliaderis, C.G. 1991b. Non-equilibrium phase transitions of aqueous starch systems. In *Water Relationships in Foods*, eds. H. Levine and L. Slade. Plenum press, New York, pp. 251-273.

Biliaderis, C.G: 1992. Structure and Phase Transitions of Starch in Food systems. *Food Tech.* 98-109 145.

Biliaderis, C.G. and Prokopowich D.J.1994. Effect of polyhydroxy compounds on structure formation in waxy maize starch gels: a calorimetric study. *Carbohydrate Polymers*, 23, 193-202.

- Boyer, D.C, and Shannon, C. J: 1987.** Carbohydrates of the kernel. Cap 8. In: Corn Chemistry and Technology. Eds. (Watson, S.A and Ramstand, P.E.) American Association of Cereal Chemists, Inc, St. Paul. Min.
- Bulón, A., Duprat, F., Booy, F.P. and Chanzy, H: 1984.** Single crystals of amylose with a low degree of polymerization. *Carbohydrate Polymers*, 4, 161-173.
- Chiu, C.W., Schiermeyer, E., Thomas, D.J., and Shah, M.B: 1998.** Thermally inhibited starches and flours and process for their production. U. S. patent 5,725,676.
- Chun J, Lim S, Takeda Y and Shoki M: 1997.** properties of high-crystalline rice amyloextrins prepared in acid-alcohol media of fat replaces. *Cereal Foods World* 42:813-819.
- Cock P. D: 1996.** Functional Properties of Starch: Methods and Applications. *Agro-Food-Industry Hi-Tech July/August*, 18–22.
- Colonna, P., J. Tayeb, and C. Mercier: 1983.** Extrusion cooking of starch and starchy products. *In: Extrusion Cooking*. Mercier, C.
- Colonna, P., Buleon, A., and Mercier, C: 1987.** Physically modified starches, in : *Starch: Properties and potential* (T. Galliard, ed.), *Society of Chemical Industry*, Chichester, UK, pp. 79-114.
- Curá, J.A., Jansson, P.E., and Krisman, C.R: 1995.** Amylose is not strictly linear. *Starch/Stärke*: 47: 207-209.
- Daniel J.R. and Whistler, R.L: 1990.** Fatty sensory properties of polysaccharides. (Abstr.) *Cereal Foods World* 35:825.
- Donovan, J. W., & Mapes, C. J: 1980.** Multiple phase transition of starches and Nageli amyloextrins. *Starch*, 32, 190–193.
- Doublier, L.-J. and Choplin, L. : 1989.** A rheological description of amylose gelation. *Carbohydrate Research*, 193, 215-226.
- Etzler F.M. and Deanne R: 1997.** *Particle & Particle Systems Characterization* 14, 278.

- French, D: 1984.** *Organization of starch granules IN: starch: Chemistry and Technology*; 183-247. 2° Ed. London, Edited by Whystler, R.L.; Bemiller, J.N; Paschall, E.F.; Academic Press Inc.
- FAOSTAT, 2001.** <http://www.fao.org>
- FAO/SMIA: 2001.** *Perspectivas Alimentarias* No. 4, octubre p. 11
- Galván Mendoza R. 2002.** *Estudio del aprovechamiento de Jícama*. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma de Querétaro.
- Gambus H., Nowotna A., Krawontka J: 1993.** Effect of triticale starch graininess on its physico-chemical properties. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2/43, 25-31.
- Gómez Aldapa C.A. 2001.** Determinación de las interacciones moleculares almidón de maíz- lípido- agua, en sistema modelo, mediante la medición de las propiedades térmicas, mecánicas y estructurales. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Querétaro. Querétaro, México.
- Gordillo, A.G: 1990.** *La Industrialización y Comercialización de Maíz en México. El Maíz en la Década de los 90.* Ayuntamiento de Zapopan, Jal. México. 261-274.
- Greenwood, C.T: 1976.** Starch. In *Advances in Cereal Science and Technology*, Vol. I, ed. Y. Pomeranz. American Association of Cereal Chemists, St Paul Minnesota, pp. 119-157.
- Griffin, G. J. L: 1989.** Wheat starch in the formulation of degradable plastics. Pages 695-706 in: *wheat is Unique*. Y Pomerantz, Ed. Am. Assoc. Cereal Chem.: St. Paul. M.N.
- Guilbot, A. and Mercier, C: 1985.** Starch. *In the Polysaccharides*, Ed. O. Aspinall. Academic Press, new York, 209-282.
- Gutiérrez B. y E. Schulz: 1992.** Características físicas y químicas de harina blanca y almidón de yuca (*Manihot esculenta Crantz*) *Rev. Fac. Agron. (Maracay)* 18:95-105.
- Han Xian-Zhong and Hamaker Bruce R: 2001.** Amylopectin fine structure and rice starch paste breakdown. *Cereal Sci.* 34:279-284.

- Han Xian-Zhong, Campanella Osvaldo H., Nadege C. Mix, and Hamaker Bruce R: 2002.** Consequence of Starch Damage on Rheological Properties of Maize Starch Pastes *Cereal Chem.* 79(6):897–901.
- Harper: 1991.** *Bioquímica de.* 2ª ed. Manual Murray, R.K.; Granner, D.K.; Mayes, P.A. y Rodwell, V.W.
- Hoover R : 2000.** Acid-treated starches. *Food Rev. Int.*, 16(3), 369–392.
- Hoover R. and Manuel H: 1996.** *Cereal Sci.* 23, 153.
- Hood, L.F. 1982.** Current concepts of starch structure: Cap. 13. In *Food Carbohydrates.* Lineback D.R. and Inglett, G.E. (Eds) AVI Publishing Inc. Westport. CT, EUA.
- International Starch Institute: 1998.** Science Park Aarhus, Denmark.
- Jane J., L. Shen, L. Wang, and C.C. Maningat: 1992a.** Preparation and properties of Small-particle Corn Starch. *Cereal Chem.* 69(3):280-283.
- Jane J, Xu A, Radosavljevic Mand, Seib P.A: 1992b.** Location of amylose in normal starch granules. 1. Susceptibility of amylose and amylopectin to cross-linking reagents. *Cereal Chem.* 69:405– 409.
- Jane J.,Y. Y. Chen, L. F. Lee, A. E. McPherson, K. S. Wong, M. Radosavljevic, and T. Kasemsuwa: 1999.** Effects of Amylopectin Branch Chain Length and Amylose Content on the Gelatinisation and Pasting Properties of Starch. *Cereal Chem.* 76(5):629–637.
- Jayakody L. and Hoover R: 2002.** The effect of lintnerization on cereal starch granules *Food Research International* 35:665-680.
- Jenkins P.J. Donald MA: 1997.** The effect of acid hydrolysis on native starch granule. *Starch/Starke* 49: 262-267.
- Kerr W. L. Ward, C. D. W., McWatters K. H., and A. V. A: 2000** Effect of Milling and Particle Size on Functionality and Physicochemical Properties of Cowpea Flour. *Cereal Chem.* 77(2):213–219.

- Kokini, J.L., Log-Shiuh, L. Y Chedid, L.L: 1992.** Effect of starch structure on starch rheological properties. Food Tech: 46(6):124-139.
- Leach, H.W: 1965.** Gelatinisation of starch. In R.L. Whistler & E.F. Paschall, eds. Starch: chemistry and technology. Vol. 1, Fundamental aspects p. 289. New York, Academic Press.
- Lim, S., Jane, J. Rajagopalan , S. And Seib, P.A: 1992.** Effect of starch granule size on physical properties of starch filled polyethylene film. Biotechnol. Prog 8:51-57.
- Lehninger, A. L.; Nelson, D.L. y Cox, M.M: 1985.** Bioquímica – Las Bases Moleculares de la Estructura y Función Celular – 2da. Ed. Barcelona, Omega.
- Lineback, D. R: 1984.**The starch granule; organization and properties. Bakers Digest, 58 , 29: 16-21.
- Lineback, D.R. and Rasper, V.F: 1988.** Wheat Carbohydrates. In Wheat: Chemistry and Technology, Vol. I, ed. Y. Pomeranz. American Association of Cereal Chemists, Inc. St. Paul Minnesota, pp. 277-372.
- LMC International Ltd, 2002.** Executive summary. Pp. 1-18
- López S.M: 2002.** Aplicación de procesos no convencionales (Efecto Joule y pulverizado/mezclado con alta energía) para la modificación (pregelatinización) de dos almidones de Yuca (*Manihot esculenta*. Crantz) y Jícama (*Pachyrhizus erosus*). Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma Chapingo. México.
- Loveland R.P : 2000.** Spie Milestone Series MS 163, 389-421.
- Marchal L.M., Zordenvan J., Bergsma J., Beeftink H.H., Tramper J: 2001.** Montecarlo simulation of alfa amylolysis of amylopectin of amylopectin potato starch. Part 1: modelling of the structure of amylopectin. Bioprocess and Byosystems Engineering 24:163-170.
- Martínez-Bustos and Ahmed A. Eldahs: 1993a.** Chemical Characteristics and Uses of Instant Corn Flour II. Archivos Latinoamericanos de Nutrición, vol 43 No. 4, p. 316-320.diciembre.

- Martínez-Bustos and Ahmed A. Eldahs: 1993b.** Effect of Addition of Instant Corn Flour in Rheological Characteristics of Wheat Flour and Breadmaking III. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, vol 43 No. 4, p. 321-326, diciembre.
- Mauro, D.J: 1996.** An update on starch, *Cereal Foods World*, 41(10):776.
- Mélo, E. Krieger, N. y Montenegro-Stamford, T.L: 1994.** *Physicochemical Properties of Jacatupé (Pachyrhizus erosus (L)Urban)*. *Starch/Stärke*: 46: 245-247.
- Meuser, F., R.W. Klingler, and E. A. Niediek: 1978.** *Starch/Stärke* 30 376– 384.
- Munro, E.M: 1994.** Corn refining: A classic value-added success story, *Cereal Foods World*, 39(8).552.
- Moore, C.O., TuschHoff, J.V., Hastings, C.W. and Schanefelt, R.V: 1984.** Applications of starches in foods. In *Starch: Chemistry and Technology*, ed. R.L. Whistler. Academic Press, Inc. New York, pp. 575-591.
- Morales Sánchez E. Gómez Aldapa C. Et al.,: 1997.** Determination of the Temperature of Gelatinisation and Energy of Transformation of Starch by Dielectric Dissipation Induced charges. *Starch/Stärke* 49: 268-272.
- Morrison, W.R., Tester, R.F., Snape, C.E., Law, R. and Gidley, M.J: 1993.** Swelling and gelatinisation of cereal starches. IV. Some effects of lipid-complexed amylose and free amylose in waxy and normal barley starches. *Cereal Chemistry*, 70, 385-391.
- Morrison, W. R., R.F. Tester, and M. J. Gidley: 1994.** *J. Cereal Sci.* 19, 209–217.
- Mussulman, W.C.; Wagoner I.A: 1986.** Electron Microscopy of Unmodified and Acid- modified Corn Starch. *Cereal Chemistry* 45(6): 162-171.
- Nieman C and Whistler R. L: 1992.** Effect of acid hydrolysis and ball milling on porous corn starch. *Starch/Stärke* 44:409-414.
- Ortiz-Robles J.I: 1998.** Caracterización química-física de la corteza de semilla de mango variedad kent. Tesis de Maestría. Maestría en Ciencia y Tecnología de Alimentos. Facultad de Ciencias Químico-Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa. México.

- Paredes-López, O., Schevenin, M.L., Hernández- López, D. Y Cárevez-Trejo, A: 1989.** Amaranth Starch- Isolation and partial characterization, *Starch/Stärke* 41:205-207.
- Paredes-López, O., Bello-Pérez. L.A. and López, M.G. 1994.** Amylopectin: Structural, gelatinisation and retrogradation studies. *Food Chemistry*, 50, 411-418.
- Perez, E.; Bahnassey, Y. A.; Breene, W. M: 1993.** *Starch/Stärke* 45,215.
- Plata Oviedo, M. S. V: 1991.** Efeito do tratamento ácido nas propriedades físico-químicas e funcionais do amido de mandioca. Campinas-SP. Faculdade de Engenharia de Alimentos-UNICAMP. Tesis de Maestría. p.p.135.
- Pomeranz, Y: 1991.** Carbohydrates: Starch, in: *Functional Properties of Food Components* (Y.Pomeranz, ed), *Academic Press*, Inc. New York.
- Raja K.C.M: 1994.** Modified properties of Lintnerized cassava and maize starches. *Carbohyd Polym-* 24>85 – 90.
- Rasper, V: 1980.** Theoretical aspects of amylographology. In: Shuey W. C. and K.H Triples (de) “ *The amylograph Handbook*”. A.C.C St Paul Minn.
- Reid, D.S., Hsu, J. and Kerr, W. 1993.** Calorimetry. In *The Glassy State in Foods*, eds. J.M.V. Blanshard and P.J. Lillford. Nottingham University Press, UK, pp. 123-132.
- Rengaswami, C: 1999.** X-ray diffraction of food polysaccharides.
- Robin, J.P.; Mercier, R.; Charbonniere R.; Guibot, A: 1974.** Lintnerized Starches. Gel filtration and Enzymatic Studies of Insolubles Residues from Prolonged Acid Treatment. *Cereal Chemistry* 51(3):389-406.
- Rohwer, R.G.; Klem, B: 1984.** Acid Modified Starch: Production An Uses. In *Starch: Chemistry and Technology*, 529-541. 2° Ed. London Edited by Whystler, R.L.; Bemiller, J.N; Paschall, E.F.; Academic Press Inc.
- SAGARH: 1999.** Secretaria de Agricultura, Ganadería y Recursos Hidráulicos
- Sanguanpong, V. Sunee Chotineeranat, Kuakoon Piyachomkwan, Christopher G. Oates, Pavinee Chinachoti, Klanarong Siroth: 2003.** Hydration and

physicochemical properties of small-particle cassava starch. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. Volume: 83, Issue: 2, Date: June 2003, Pages: 123-132.

Secretaría de Economía: 2003. Volumen asignado del cupo mínimo de importación de maíz por sector en la primera etapa de (Marzo 26).

Seib, P. A., and Stearns, M: 1972. Extrusion processing of wheat starch. (Abstr.) *Cereal Sci. Today*. (17(9):102)

Spex Certiprep: 2002. Technical Information. SPEX CertiPrep, 203 Norcross Avenue Metuchen, NJ 08840–1253, USA.

Singhal, R. S.; Kulkarni, P. R: 1990. *Starch/Starke*, 42,5.

Soto- Zamora GE: 1997. Características tecnológicas y nutricionales de la almendra de la semilla de mango (*Magifera indica L.*) variedad kent. 1997. Tesis (Licenciatura). Fac. De Ciencias Quím. Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa. Culiacán Sinaloa, Sin. México.

Stute R: 1992. Hydrothermal modification of starches: The difference by tween annealing and heat moisture treatment. *Starch/Stärke*. 44:205-214.

Takeda Y., Hizukuri S., and B. O. Juliano: 1986. Purification and structure of amylose from rice starch. *Carbohydrate. Res.* 148: 299–308.

Tape, N.W: 1970. Application of microwave energy in food manufacture. *Can. Inst. Food Tech. J.* 3 (2): 39-43.

Tester R. F. and Morrison W. R. 1990. Swelling and Gelatinization of Cereal Starches. II. Waxy Rice Starches. *Cereal Chem.* 67:558-563. Abstract.

Tester, R. F: 1997. Properties of damaged starch granules: Composition and swelling properties of maize, rice, pea and potato starch fractions in water at various temperatures. *Food Hydrocolloids* 11:293-301.

Tester, R.F., W. R. Morrison, M. J. Gidley, M. Kirland, and J. Karkalas: 1994. *J. Cereal Sci.* 20, 59–67.

- Thomas David J. and Atwell William A: 1999.** Starches. Eagan Press Handbook Series. Eagan Press St. Paul, Minnesota, USA. By The American Association of Cereal Chemists, Inc. 1-29.
- Vasanthan T., Bhatta R. S: 1996.** Physicochemical properties of small- and large-granule starches of waxy, regular, and high-amylose barleys. *Cereal Chem.*, 73, 199–207.
- Wang, L. Z. and White, P. J: 1994.** Structure and physicochemical properties of starches from oats with different lipid contents. *Cereal Chemistry*, 71:443-450.
- Wang, S. W: 1997.** Starches and starch derivatives in expanded snacks. *Cereal Foods World*. 42:743-745.
- Whistler, R.L. and Paschall E.F: 1967.** Starch chemistry and technology, Vol. 2, Industrial aspects. New York et Londres, Academic Press.
- Whistler, R.L. Starch: 1984.** Chemistry and Technology. Academic Press.
- Williams, P.C. y Fegol, K.S.W: 1969.** Colorimetric determinant damaged starch in flour. *Cereal Chem*: 46(1): 56-62.
- Williams, P.C. and Lee Scelleur G.C: 1970.** *Cereal Science Today*: 15:4-9.
- Yanagisawa T. Kiribach-Otobe C. and M.Fujita (2004).** Increase in apparent amylose Content and Change in starch pasting properties at cool growth temperatures in mutant wheat. *Cereal Chem*. 81(1): 26-30.
- Yin, X. S., and Stark, J. R: 1988. **Molecular modification of barley starch granules by different types of physical treatment. *J. Cereal Sci.* 8:17-28.**
- Zobel, H. F: 1988.** Molecules to granules: A comprehensive starch review. *Starch/Stärke*. 40(2): 44-50.
- Zobel, H.T: 1964.** X-ray analysis of starch granules. *In*: Whistler, R. L. & Paschall, E. F. (ed). *Methods in carbohydrate chemistry*. New York, Academic Press. V.4. 109-113.

ANEXOS

Muestra	To (°C)	Tp (°C)	Tf (°C)	RANGO (Tf-To)	ΔH (J/g)
A00	67.78	71.73	76.15	8.37	-12.30
A10	66.09	70.21	75.5	9.41	-11.88
A20	65.94	70.27	74.95	9.01	-7.86
A30	66.34	70.7	75.36	9.02	-12.54
A40	65.94	70.06	74.72	8.78	-9.70
A50	64.08	68.43	73.63	9.55	-16.12
A60	65.51	69.93	75.32	9.81	-8.80
A70	67.16	71.24	75.9	8.74	-10.51
A80	68.95	75.76	83.9	14.95	-5.24
A90	63.61	72.61	81.24	17.63	-4.33

Anexo I.- Resultados de análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido en almidones de maíz

Muestra	To (°C)	Tp (°C)	Tf (°C)	RANGO (Tf-To)	ΔH (J/g)
B00	62.33	67.62	75.17	12.84	-10.52
B10	61.89	66.89	73.93	12.04	-9.13
B20	61.65	66.93	75.08	13.43	-9.75
B30	62.64	66.91	73.77	11.13	-8.58
B40	62.42	67.42	74.5	12.08	-8.58
B50	60.56	66.13	73.16	12.6	-8.48
B60	64.32	67.77	72.72	8.4	-5.24
B70	61.09	66.92	76.67	15.58	-8.68
B80	61.5	67.42	77.41	15.91	-8.89
B90	68.07	75.1	85.33	17.26	-0.93

Anexo II.- Resultados de análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido en almidones de yuca.

Muestra	To (°C)	Tp (°C)	Tf (°C)	RANGO (Tf-To)	ΔH (J/g)
C00	54.13	61.92	69.74	15.61	-10.26
C10	56.68	61.44	67.37	10.69	-5.12
C20	55.54	60.29	66.90	11.36	-4.08
C30	58.52	61.95	66.51	7.99	-12.56
C40	52.5	59.77	67.51	15.01	-15.11
C50	52.57	58.97	66.51	13.94	-12.45
C60	58.45	62.49	68.18	9.73	-8.48
C70	55.03	60.45	67.58	12.55	-9.69
C80	58.00	63.77	72.46	14.46	-9.72
C90	59.37	63.62	68.66	9.29	-1.84

Anexo III.- Resultados de análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido en almidones de jícama.

MUESTRA	Temperatura de gelatinización ° C	Pico de viscosidad RVU	Viscosidad mínima RVU	Viscosidad final RVU
A00	72.55	685.41	412.83	673.58
A10	71.35	486.00	306.83	490.58
A20	71.85	284.08	482.08	482.08
A30	71.95	646.17	293.83	433.00
A40	71.50	671.33	396.25	654.17
A50	71.10	637.67	354.83	573.33
A60	-	4.25	2.00	4.50
A70	72.00	632.46	354.17	520.71
A80	71.50	501.09	281.38	474.46
A90	-	2.00	1.38	3.96

Anexo IV.- Resultados de análisis por RVA en almidones de maiz.

MUESTRA	Temperatura de gelatinización ° C	Pico de viscosidad RVU	Viscosidad mínima RVU	Viscosidad final RVU
B00	65.53	399.58	137.71	196.21
B10	65.50	400.58	147.25	210.25
B20	65.55	399.50	147.25	189.42
B30	66.80	313.17	101.17	140.83
B40	64.55	333.67	145.67	170.75
B50	66.05	475.83	163.33	199.33
B60	67.60	125.17	43.75	53.17
B70	67.20	51.92	17.33	48.00
B80	-	20.17	8.50	31.67
B90	-	4.33	3.50	5.33

Anexo V.- Resultados de análisis por RVA en almidones de yuca.

MUESTRA	Temperatura de gelatinización ° C	Pico de viscosidad RVU	Viscosidad mínima RVU	Viscosidad final RVU
C00	64.20	353.67	219.67	212.67
C10	62.85	396.00	240.67	244.75
C20	67.45	211.50	152.58	287.17
C30	65.55	309.17	244.75	282.75
C40	63.75	380.00	262.00	249.92
C50	65.50	419.92	312.42	286.33
C60	65.00	250.42	161.00	187.17
C70	65.95	61.25	42.92	52.08
C80	-	1.58	0.17	1.00
C90	-	2.92	2.33	3.67

Anexo VI.- Resultados de análisis por RVA en almidones de jícama.

Muestra	Reducción %	Muestra	Reducción %	Muestra	Reducción %
A10	29.98	B10	13.96	C10	22.76
A20	28.57	B20	14.18	C20	22.14
A30	30.00	B30	15.42	C30	18.76
A40	21.46	B40	16.74	C40	1.22
A50	30.64	B50	10.10	C50	24.64
A60	32.76	B60	5.25	C60	18.88
A70	25.53	B70	9.96	C70	22.20
A80	36.53	B80	13.19	C80	13.30
A90	28.74	B90	18.04	C90	25.41

Anexo VII.- Tabla de porcentaje de reducción de tamaño de gránulo .

MUESTRA	% almidón dañado	MUESTRA	% almidón dañado	MUESTRA	% almidón dañado
A00	2.277	B00	2.395	C00	2.718
A10	35.527	B10	28.828	C10	33.949
A20	34.267	B20	32.822	C20	34.616
A30	30.941	B30	29.926	C30	28.373
A40	35.012	B40	34.879	C40	32.091
A50	35.017	B50	39.305	C50	29.540
A60	35.438	B60	30.469	C60	32.538
A70	31.349	B70	35.133	C70	34.875
A80	34.326	B80	35.239	C80	34.275
A90	37.622	B90	35.050	C90	32.651

Anexo VIII.- Tabla de porcentaje de almidón dañado .

MUESTRA	ISA	IAA	MUESTRA	ISA	IAA	MUESTRA	ISA	IAA
A00	4.55	1.92	B00	1.20	2.08	C00	4.15	2.50
A10	5.16	2.63	B10	4.40	3.07	C10	3.67	2.83
A20	3.71	2.81	B20	4.76	2.76	C20	3.36	2.66
A30	5.99	2.16	B30	3.52	2.81	C30	4.29	3.03
A40	4.81	2.65	B40	4.66	2.52	C40	3.66	2.52
A50	3.78	2.61	B50	3.37	2.79	C50	2.39	2.89
A60	4.87	2.51	B60	4.19	2.70	C60	4.42	3.00
A70	5.26	2.58	B70	6.04	2.50	C70	5.89	3.00
A80	14.04	2.65	B80	6.35	2.79	C80	10.50	2.63
A90	13.75	2.74	B90	12.73	2.49	C90	18.32	3.35

Anexo IX.- Tabla de valores de Índice de Absorción de Agua e Índice de solubilidad en agua.

MUESTRA	% amilosa	MUESTRA	% amilosa	MUESTRA	% amilosa
A00	29,83	B00	30,04	C00	24,97
A10	26,00	B10	26,52	C10	19,70
A20	28,48	B20	21,87	C20	24,25
A30	30,35	B30	26,21	C30	18,05
A40	30,14	B40	24,45	C40	16,50
A50	37,17	B50	28,48	C50	21,66
A60	29,10	B60	30,66	C60	22,70
A70	31,28	B70	29,10	C70	22,08
A80	20,42	B80	26,21	C80	17,74
A90	16,08	B90	19,60	C90	11,02

Anexo X.- Tabla de porcentaje de amilosa.

Muestra	Tp DSC	?H	Rango To-Tf	Tg RVA	Visc. RVU	IAA	ISA	% SD	% Red. TP	Crist. RX	% Amilosa
A00	BC	BC	LM	A	A	E	DEF	K	N	BCD	BCD
A10	CD	BCD	KLM	A	B	BCDE	DEF	B	BC	BC	FG
A20	CD	G	LM	A	HI	ABC	EFG	BCD	C	BCDE	DE
A30	BC	B	LM	A	A	CDE	DE	FGH	FG	BCDEF	BCD
A40	CD	EFG	LM	A	A	BCD	DEF	B	FG	BCD	BCD
A50	DEF	A	KL	A	A	BCDE	DEFG	B	BC	GHIJK	A
A60	CDE	EFG	JKL	H	L	BCDE	DEF	B	B	L	CD
A70	BC	CDE	LM	A	A	BCDE	DE	FGH	D	FGHIJ	B
A80	A	H	CD	A	B	ABCD	B	BCD	A	CDEFG	JKL
A90	B	H	A	H	L	ABCD	B	A	C	BCDE	N

Anexo XI.- Resultados de análisis estadístico de Comparación de medias de Tukey en muestras de almidón de maíz, donde las muestras con la misma letra indican que no son significativamente diferentes entre si.

Muestra	Tp DSC	?H	Rango To-Tf	Tg RVA	Visc. RVU	IAA	ISA	% SD	% Red. TP	Crist. RX	% Amilosa
B00	FG	CDE	EFG	CDEF	DEF	DE	G	K	N	A	BCD
B10	FG	EFG	FGHI	CDEF	DEF	AB	DEF	IJ	JK	B	EF
B20	FG	EF	DEF	BCDEF	DEF	ABCD	DEF	CDEF	JK	EFGHI	IJ
B30	FG	FG	HIJ	BCD	GHI	ABC	EFG	HIJ	IJK	GHIJK	FG
B40	FG	FG	FGHI	EFG	FGH	BCDE	DEF	B	HIJ	FGHIJ	GH
B50	G	FG	EFGH	BCDE	BC	ABCD	EFG	A	L	GHIJK	DE
B60	EFG	H	LM	B	K	ABCD	DEF	GHI	M	IJK	BC
B70	FG	EFG	C	BC	L	BCDE	DE	B	L	JKL	CD
B80	FG	EFG	BC	H	L	ABCD	D	B	K	FGHIJ	FG
B90	A	I	AB	H	L	BCDE	B	B	HI	BCDE	LM

Anexo XII.- Resultados de análisis estadístico de Comparación de medias de Tukey en muestras de almidón de yuca, donde las muestras con la misma letra indican que no son significativamente diferentes entre si.

Muestra	Tp DSC	?H	Rango To-Tf	Tg RVA	Visc. RVU	IAA	ISA	% SD	% Red. TP	Crist. RX	% Amilosa
C00	HIJK	DEF	C	EFG	EFG	BCDE	DEF	K	N	B	FG
C10	IJK	H	IJK	G	DEF	ABC	EFG	BCDE	DEF	BCDE	KLM
C20	JKL	H	CHI	BC	J	ABCD	EFG	BC	EF	BCDEF	GH
C30	HIJK	B	M	BCDEF	GHI	AB	DEF	J	GH	DEFGH	MN
C40	KL	A	CD	FG	DEF	BCDE	EFG	EFG	N	GHIJK	N
C50	L	B	DE	CDEF	CD	AB	FG	HIJ	DE	IJK	IJK
C60	HIJ	FG	JKL	DEF	JI	AB	DEF	DEF	GH	KL	HI
C70	JKL	EFG	EFGH	BCDE	KL	AB	DE	B	EF	HIJK	IJ
C80	H	EF	CD	H	L	BCDE	C	BCD	K	FGHI	MN
C90	HI	I	KLM	H	L	A	A	CDEF	D	DEFG	O

Anexo XIII.- Resultados de análisis estadístico de Comparación de medias de Tukey en muestras de almidón de jícama, donde las muestras con la misma letra indican que no son significativamente diferentes entre si.

Variable	N	Mean	Std Dev	Minimum	Maximum
REP	90	2.000	0.821	1.00	3.00
TgRVA	90	54.094	27.345	0	73.20
viscrVU	90	315.715	223.987	1.26	703.18
ISA	90	5.914	3.931	0.64	19.35
IAA	90	2.674	0.342	1.62	3.67
AMILOSA	90	24.698	5.681	10.75	38.05
% ALM DA.	90	30.381	9.690	2.14	39.67
TpDSC	90	66.825	4.530	58.27	76.15
?H	90	8.912	3.51	0.67	16.42
RangoDSC	90	11.909	2.903	7.62	18.19
CRIST.RX	90	29.603	1.649	25.81	35.66
%REDT.P.	90	18.446	10.045	0.68	37.14

Anexo XIV- Tabla de resultados de Medias y desviaciones estándar en análisis estadístico.

Anexo XV.- Resultados de análisis de correlación lineal entre las variables analizada

	TgRVA	viscRVU	ISA	IAA	AMILOSA	PSD	TpDSC	Entalpía	RangDSC	CRX	RTP
TgRVA	1.00										
viscRVU	0.73235	1.00									
ISA	-0.61817	-0.41107	1.00								
IAA	-0.12836	-0.30113	0.25527	1.00							
AMILOSA	0.46338	0.48812	-0.57790	-0.40956	1.00						
PSD	-0.23517	-0.28976	0.27052	0.44138	-0.19552	1.00					
TpDSC	-0.14126	0.17598	0.36165	-0.32268	0.33756	0.05235	1.00				
DH	0.46091	0.56306	-0.58881	-0.26601	0.41622	-0.25828	-0.19965	1.00			
RangDSC	-0.40954	-0.43250	0.31173	-0.04115	-0.38567	0.04806	0.00115	-0.23283	1.00		
CRX	0.12618	0.29471	-0.00249	-0.26767	0.03536	-0.54600	0.21829	-0.06633	0.03930	1.00	
RTP	-0.12692	0.02878	0.35610	0.28791	-0.05001	0.59492	0.30160	-0.16325	-0.21611	-0.18605	1.00

