

MODIFICACIÓN DE ALMIDÓN DE PAPA CHINA (*Colocasia esculenta* L. Schoot) POR ACETILACIÓN

**MARCELA MARTÍNEZ YARCE
CATHERINE SÁNCHEZ ROJAS**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE ALIMENTOS
SANTIAGO DE CALI
2013**

MODIFICACIÓN DE ALMIDÓN DE PAPA CHINA (*Colocasia esculenta* L. Schoot) POR ACETILACIÓN

**MARCELA MARTÍNEZ YARCE
CATHERINE SÁNCHEZ ROJAS**

*Trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar al título de Ingeniero de Alimentos*

**Director
Harold A. Acosta Zuleta, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE ALIMENTOS
SANTIAGO DE CALI
2013**

RESUMEN

Se ha modificado el almidón de papa china (*Colocasia esculenta* L. Schoot) mediante la reacción de acetilación y se han caracterizado algunas propiedades fisicoquímicas del almidón modificado. Se modificó el almidón a diferentes tiempos de reacción (7, 9 y 11 min) y concentración del reactivo (3%, 5% y 7%). Los grados de sustitución (GS) aumentaron a medida que se aumentaron el tiempo de reacción y la concentración del reactivo. A condiciones de 7 min y al 3%, se obtuvieron los menores porcentaje de acetilación (0.88 ± 0.24) y GS (0.034 ± 0.009); para 11 min y al 7%, se obtuvieron los mayores valores (2.41 ± 0.06 y 0.0925 ± 0.002 , respectivamente).

El índice de solubilidad en agua (ISA), índice de absorción de agua (IAA) y poder de hinchamiento (PH), fueron consistentemente mayores para las muestras con mayor % acetilos. La temperatura de gelatinización disminuyó en comparación con la del nativo; la muestra tratada a 11 min y 5% con un % acetilos de 2.27%, presentó una temperatura de empastamiento de 71.6°C , mientras que el almidón nativo presentó 76°C . La viscosidad dinámica de la pasta de almidón al 1% aumentó a medida que aumentaban los GS; por encima de 1.31% acetilo, la viscosidad aumentó notablemente. Así, la viscosidad menor permitió un mejor manejo de la pasta en caliente y la de mayor viscosidad presentó menor retrogradación. El aumento en los GS, aumentó la estabilidad de las pastas de almidón al ser sometidas a ciclos de congelamiento/descongelamiento. La claridad de las pastas mostró mayor transmitancia y menor retrogradación, a GS bajos.

La espectroscopía de infrarrojo con Transformada de Fourier confirmó la presencia de grupos acetilos en el almidón modificado (1245cm^{-1}). El análisis del potencial Z demostró que la muestra tratada a 11 min al 5%, presentó un valor que lo cataloga como una suspensión con buena estabilidad. Estos resultados indicaron que se pueden obtener almidones de papa china que sirvan como aditivos que ayuden a mantener la estabilidad de alimentos que posean sólidos en suspensión. Bajo las condiciones estudiadas, el cambio estructural del almidón de papa china podría ofrecer usos alternativos a un humilde producto autóctono del Pacífico colombiano, dándole valor agregado y eventualmente, mejorando la estabilidad económica de la región.

Palabras clave: Almidón modificado, papa china, acetilación, grados de sustitución.

ABSTRACT

Taro starch (*Colocasia esculenta* L. Schoot) (or *papa china* i.e. *chinese potato* in Colombia) has been modified by acetylation, and the modified starch characterized for some physicochemical properties. Two factors were varied: reaction time (7, 9, and 11 min), and reactant concentration (3%, 5% y 7%). Acetylation percentage (AP) and degrees of substitution (DS), increased as the factors increased. The lowest AP (0.88 ± 0.24) and SD (0.034 ± 0.009) were obtained at the lowest levels of the factors (7 min and 3%). Higher values (2.41 ± 0.06 for AP and 0.0925 ± 0.002 for SD) were observed at 11 min and 7%.

Acetylated starch water solubility index (WSI), water absorption index (WAI), and swelling power (SP), were studied. Consistently, these indices were higher for samples with higher AP, but also, pasting temperature decreased compared to native starch. The 11 min, 5% assay showed 2.27% AP and pasting temperature of 71.6°C, while native starch needed 76°C. A 1% acetylated starch paste exhibited a dynamic viscosity that increased as DS increased. Above 1.31% acetyl, viscosity clearly increased. Therefore, hot pastes with lower viscosities were easier to handle, while pastes with higher viscosities presented lower retrogradation. Increasing DS increased starch pastes stability when submitted to freeze/thaw cycles. Paste clarity had higher transmittance values and lower retrogradation at lower DS.

FT-IR confirmed acetyls groups in the modified starch (at 1245cm^{-1}). The Zeta potential showed that the 11 min, 5% treatment, had good stability in a colloidal suspension. These results indicated that the acetylated taro starch could be used as additive to stabilize solid suspensions in foods. Under the studied conditions, structural changes in taro starch could offer alternative uses to a humble crop, adding value and eventually, providing economic stability to the Pacific coast in Colombia.

Key words: Modified starch, taro, acetylation, degrees of substitution.

DEDICATORIA

A Dios, por llenarme de salud, paciencia y fortaleza en aquellos momentos de aflicción que tuve durante la realización de este proyecto. A mi padre Duberney y a mi madre Olga Lucía, quienes, no solo se esforzaron arduamente durante todo mi proceso académico, sino que también me han brindado todo su amor y cuidado a lo largo de toda mi vida. A mi hermano David, por aquellos momentos de entusiasmo entre risas y alegrías compartidas. A mi mejor amiga Isabel, quien es mi consejera y apoyo emocional. A mi estimado Director Harold Acosta Zuleta, quien creyó en mi talento y es guía fundamental en mi formación profesional. Por último, dedico este trabajo a quienes directa o indirectamente contribuyeron con este sueño. Gracias a todos por su apoyo.

Marcela Martínez Yarce

A Dios, a mis padres, Carlos Alberto y Jacqueline, y a mi hermana, Stephany, por el esfuerzo, la constancia y el apoyo que me brindaron en todo el proceso de mi formación profesional. Por sus enseñanzas, ejemplos de perseverancia y sobre todo por el inmenso amor que me manifestaron, para ayudar a que culminara con éxito mi carrera.

Catherine Sánchez Rojas.

AGRADECIMIENTOS

A Dios todopoderoso, por la vida, por ser nuestro mayor guía y permitir que este proyecto se hiciera realidad.

A nuestras familias, quienes nos facilitaron todos los recursos posibles, nos dieron ánimo y apoyo incondicional esperando con ansias este éxito.

A nuestro director de tesis, el profesor Harold Acosta, por acompañarnos y compartir conocimiento y visión de vida profesional y personal para el desarrollo de este proyecto.

A nuestros compañeros Lina, Laura, James y Víctor, con quienes hicimos equipo para superar las dificultades presentadas en la realización de este proyecto.

A Rigo Alberto Magón Ramos, por facilitarnos y crear un ambiente agradable de trabajo en el laboratorio.

A Patricia Millán Cruz por facilitarnos el espacio y trabajo en la plata piloto de ingeniería de alimentos y por infundirnos en nuestra formación el sentido de la responsabilidad, el orden y el cumplimiento.

Al grupo de Investigación de Productos Naturales (GIPNA), María del Carmen López Pabón, jefe de laboratorios de química general, José Alberto Nieto, almacenista del departamento de química, por su confianza, por facilitarnos el trabajo en los laboratorios de química de la facultada de Ciencias y por colaborarnos en la gestión para disponer de reactivos para los experimentos.

A la Escuela de Ingeniería de Alimentos y al Departamento de Química, que nos abrieron las puertas de los laboratorios, para la ejecución de la parte experimental del proyecto.

Finalmente, damos gracias a todas las personas que durante el desarrollo de éste proyecto, estuvieron presentes para guiarnos, apoyarnos y colaborarnos.

TABLA DE CONTENIDO

1. MARCO TEÓRICO	3
1.1. MATERIA PRIMA	3
1.1.1. <i>Papa china</i>	3
1.1.2. <i>Almidón</i>	5
1.1.3. <i>Almidón modificado</i>	6
1.1.4. <i>Proceso de extracción de almidón</i>	7
1.1.5. <i>Modificación química por acetilación</i>	8
1.1.6. <i>Caracterización del almidón</i>	10
2. ANTECEDENTES.....	13
2.1. PAPA CHINA.....	13
2.2. ALMIDONES MODIFICADOS QUÍMICAMENTE POR ACETILACIÓN.....	14
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	17
4. JUSTIFICACIÓN.....	17
5. OBJETIVOS	18
5.1. OBJETIVO GENERAL	18
5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
6. MATERIALES Y MÉTODOS	19
6.1. MATERIA PRIMA	19
6.2. PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ALMIDON DE PAPA CHINA	19
6.3. MODIFICACIÓN QUÍMICA POR ACETILACIÓN	20
6.3.1. <i>Determinación del porcentaje de grupos acetilo</i>	20
6.3.2. <i>Determinación del grado de sustitución</i>	21
6.4. DISEÑO EXPERIMENTAL	21
6.5. CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDÓN.....	21
6.5.1. <i>Índice de solubilidad en Agua (ISA), índice de absorción en agua (IAA) y poder de hinchamiento (HP)</i>	21
6.5.2. <i>Perfilamilográfico</i>	22
6.5.3. <i>Viscosidad dinámica</i>	22
6.5.4. <i>Estabilidad de congelamiento y deshielo</i>	22
6.5.5. <i>Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)</i>	23
6.5.6. <i>Potencial Z</i>	23
6.5.7. <i>Claridad de pastas</i>	23
7. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	23
7.1. EXTRACCIÓN DE ALMIDÓN DE PAPA CHINA	23
7.2. MOLIENDA Y TAMIZADO	24
7.3. LAVADO DE ALMIDÓN DE PAPA CHINA	24
7.4. OBSERVACIONES EXPERIMENTALES.....	25
7.4.1. <i>Grado de sustitución</i>	25

7.5.	ESTIMACIÓN DE LOS EFECTOS, ANÁLISIS DE VARIANZA Y ANÁLISIS GRÁFICO DEL EXPERIMENTO	28
7.5.1.	<i>Comprobación de idoneidad del modelo</i>	<i>28</i>
7.6.	ANÁLISIS DE VARIANZA	32
7.7.	PRUEBAS DE COMPARACIÓN MULTIPLE	33
7.7.1.	<i>Distribución de los datos</i>	<i>34</i>
7.7.2.	<i>Análisis descriptivo del porcentaje de acetilación</i>	<i>35</i>
7.8.	CARACTERIZACIÓN DE LOS ALMIDONES OBTENIDOS.....	35
7.8.1.	<i>Índice de solubilidad en agua (ISA), índice de absorción en agua (IAA) y poder de hinchamiento (PH)</i>	<i>35</i>
7.8.2.	<i>Perfilamilográfico</i>	<i>37</i>
7.8.3.	<i>Viscosidad dinámica</i>	<i>39</i>
7.8.4.	<i>Estabilidad de congelamiento y deshielo</i>	<i>41</i>
7.8.5.	<i>Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....</i>	<i>42</i>
7.8.6.	<i>Potencial Z</i>	<i>43</i>
7.8.7.	<i>Estabilidad y claridad de pastas</i>	<i>46</i>
8.	CONCLUSIONES.....	47
9.	RECOMENDACIONES.....	48
10.	BIBLIOGRAFÍA.....	49
11.	ANEXO I (ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER).....	59
12.	ANEXOS II (POTENCIAL Z).....	60

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación botánica de la papa china	3
Tabla 2. Análisis del cormo de la papa china (bh)	4
Tabla 3. Análisis de la pulpa del cormo de la papa china (bh)	5
Tabla 4. Variables del diseño factorial utilizado para el proceso de modificación química del almidón	21
Tabla 5. Rendimiento de la extracción de almidón de papa china	23
Tabla 6. Rendimiento de la extracción de almidón de diferentes tubérculos y raíces	23
Tabla 7. Porcentaje de pérdida en las etapas de molienda y tamizado	24
Tabla 8. Porcentaje de pérdidas en la etapa de lavado	24
Tabla 9. Observaciones experimentales	25
Tabla 10. Observaciones, estimaciones y residuos experimentales	28
Tabla 11. Índice de absorción de agua (IAA), índice de solubilidad en agua (ISA) y poder de hinchamiento (PH) determinado para los almidones modificados y nativo	36
Tabla 12. Datos de la curva de empastamiento de almidones de papa china	39
Tabla 13. Relación entre la estabilidad de una solución y su potencial Z	45
Tabla 14. Valores de potencial Z para cada uno de los tratamientos	45
Tabla 15. Porcentaje de transmitancia para almidones de papa china modificados y nativo ..	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Las reacciones químicas de la acetilación (Xu, <i>et al.</i> , 2004).	6
Figura 2. Diagrama de bloques de extracción de almidón de papa china para modificación química por acetilación	20
Figura 3 Grado de sustitución (GS) de acetatos de almidón en función del tiempo de reacción en almidón de papa china.	27
Figura 4. Probabilidad de normalidad	29
Figura 5. Residuales en función de los valores ajustados	30
Figura 6. Prueba de Levene para valorar la homogeneidad de la varianza en el factor tiempo (minutos)	31
Figura 7. Prueba de Levene para valorar la homogeneidad de la varianza en el factor concentración (%)	31
Figura 8. Gráfica prototipo de los residuales que muestran autocorrelación en los errores.	32
Figura 9. Distribución del porcentaje de acetilación.....	34
Figura 10. Efectos principales de cada factor	35
Figura 11. Curva de empastamiento de almidón de papa china (7%).	39
Figura 12. Relación de la viscosidad dinámica con el porcentaje de acetilos de una pasta de almidón (1%).	40
Figura 13. Estabilidad al congelamiento-deshielo para el almidón de papa china nativo y modificado por acetilación.....	42
Figura 14. Análisis por FTIR para almidón modificado al 7% de concentración	42
Figura 15. Relación del potencial Z y el tiempo de reacción (●) Almidón nativo; (x) 3%; (■) 5%; (▲) 7%.	45

Figura 16. Relación del potencial Z y el porcentaje de acetilos (●) 3%; (■) 5%; (▲) 7%.....	46
---	----

ANEXO I

Figura IA. Análisis por FTIR para almidón modificado al 3% de concentración	59
--	----

Figura IB. Análisis por FTIR para almidón modificado al 5% de concentración.....	59
---	----

ANEXO II

Figura IIA Probabilidad normal para los datos del potencial Z en el almidón nativo.....	60
--	----

Figura IIB Probabilidad normal para los datos del potencial Z en el almidón modificado con 3% de concentración.....	60
--	----

Figura IIC Probabilidad normal para los datos del potencial Z en el almidón modificado con 5% de concentración.....	61
--	----

Figura IID Probabilidad normal para los datos del potencial Z en el almidón modificado con 7% de concentración.....	61
--	----

INTRODUCCIÓN

Este trabajo de grado buscó modificar químicamente el almidón de papa china (*Colocacia esculenta*) utilizando anhídrido acético como agente de acetilación. Se escogió este tubérculo, porque tanto el conocimiento que se tiene, como los estudios básicos de aprovechamiento son deficientes, a pesar de reunir condiciones para incorporarlos dentro de programas específicos de investigación y empleo futuro en la alimentación y en la industria (Piedrahita y Gómez, 1985).

La familia *Aráceae* es uno de los grupos de plantas ampliamente difundidos (Plucknett, 1970). En Colombia, los géneros *Colocasia* y *Xanthosoma* se han adaptado y desarrollado ventajosamente, a las condiciones de las zonas medias, cálidas y húmedas del interior y en las zonas húmedas y perhúmedas del Litoral Pacífico, donde se aprovecha como cultivo de “pan coger” en la ribera de los ríos y en los alrededores de viviendas rurales (Piedrahita y Gómez, 1985; Gómez, 1983).

Su empleo para la alimentación humana o animal está representado en la parte rizomatosa de la planta (cormos y cormelos) y en las hojas y los pecíolos. Los primeros se consumen cocidos o fritos y los segundos se consumen como una hortaliza o en alimentación animal. El cormo, de ambos géneros, tiene mayor valor nutritivo comparado con otros tubérculos de consumo corriente como la yuca y la papa. Su contenido en proteínas, carbohidratos, algunos minerales y vitaminas es elevado, por lo que constituye una fuente de energía, con valores nutritivos muy valiosos, barata y asequible (Piedrahita y Gómez, 1985).

La papa china, taro o malanga, como también se conoce, de diferentes variedades tienen un contenido de almidón entre 70-80% (bss) (Tu, *et al.*, 1979; Payne, *et al.*, 1938) de gránulos pequeños (Sugimoto, *et al.*, 1986; Amin, 1955) que lo hace muy digerible (Jane *et al.*, 1992). Esta cualidad benéfica lo hace apto para ser usado en alimentos infantiles, chips, pan (Moy y Nip, 1983) y sorbete (Hong y Nip, 1990).

La utilización de almidones obtenidos a partir de raíces y tubérculos tropicales, como materia prima en la elaboración de productos convencionales o en el desarrollo de nuevos productos, se ha convertido en una forma de incentivar e incrementar la producción y demanda de estos tubérculos (Pérez y Pacheco, 2005).

En líneas generales, los almidones nativos se utilizan, porque regulan y estabilizan la textura de los alimentos y por sus propiedades espesantes y gelificantes. Sin embargo, la estructura nativa del almidón a veces resulta poco eficiente, ya que ciertas condiciones de los procesos tecnológicos, como temperatura, pH y presión, reducen su uso en aplicaciones industriales al provocar una baja resistencia a esfuerzos de corte, descomposición térmica, alto nivel de retrogradación y sinéresis (Amani, *et al.*, 2005; Kaur, *et al.*, 2004; Bello-Pérez, y *col.*, 2002). Además, algunas dispersiones de

almidón nativo, como aquellas obtenidas a partir de raíces y tubérculos, imparten una textura gomosa y cohesiva en aquellos alimentos donde se utilizan como agentes espesantes (Wurzburg, 1986).

En vista de que el taro representa una fuente alternativa para la obtención de almidón y de que existen pocos estudios referidos a la modificación química de este polímero, se planteó la obtención y caracterización de sus almidones nativos y modificados, empleando una esterificación con anhídrido acético, a fin de evaluar sus propiedades fisicoquímicas y poder sugerir su posible utilización en la industria alimentaria.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. MATERIA PRIMA

1.1.1. Papa china

1.1.1.1. Clasificación

La clasificación botánica de la papa china es la siguiente:

Tabla 1. Clasificación botánica de la papa china

Subdivisión	Angiosperma
Clase	Monocotiledónea
Orden	Spadicilflorae
Familia	Aráceas
Género	<i>Colocasia</i>
Especie	<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott
Nombre común	Papa china, taro o malanga

Fuente: Piedrahita y Gómez, 1985.

1.1.1.2. Morfología

La papa china es una planta herbácea, concretamente la especie *Colocasia esculenta* es poliforma (Proaño y Estrada, 1992), puede alcanzar 1-2 m de altura, formada por un cormo subterráneo, hojas peltadas grandes que emergen del cormo central, cuyos pecíolos son largos, succulentos y la lámina foliar alcanza grandes dimensiones. Las partes esenciales de la planta son: cormo, raíces, pecíolos y hojas (Piedrahita y Gómez, 1985).

- **Cormo:** El tallo subterráneo de la papa china puede recibir el nombre de bulbo, rizoma o cormo, siendo esta última la denominación más apropiada. El cormo lleva en la parte superior las hojas y las inflorescencias. Pueden ser esféricos, ovoides o cilíndricos y externamente aparecen divididos en entrenudos trasversales angostos, cubiertos por escamas fibrosas.

El cormo es realmente un tipo de bulbo sólido conformado por un tallo modificado de eje vertical de mayor diámetro que altura con forma de cono sobre una base semiesférica.

- **Raíces:** Aparecen en fila en la parte media e inferior de los cormos sobre los entrenudos. Estas raíces se producen en abundancia, tienen vida corta y se renuevan continuamente. Su estructura corresponde a plantas de hábitat húmedo.

- **Hojas:** Presenta 7-9 hojas por planta, peltadas de pecíolos largos, láminas verdes oblongo-ovaladas, cordadas, seno basal obtuso y lóbulos redondeados.
- **Inflorescencia:** Se presenta en la parte superior del cormo, abriéndose paso entre las bases de las hojas, sobresaliendo por el crecimiento del pedúnculo, el cual termina en una columna en forma de espiga que es el espádice rodeado de una bráctea especial o espata. Al espádice se insertan flores unisexuales.

Concretamente la especie *Colocasia esculenta* es poliforma (Proaño y Estrada, 1992). El rizoma puede ser esférico, elipsoidal o cónico, simple o ramificado; de peso y dimensiones considerables. Su estructura interna no revela una diferencia clara entre los tejidos corticales y el cilindro central. El color de la pulpa varía de blanca a morada, según el clon, en este último caso el color puede estar distribuido uniformemente o en manchas (Proaño y Estrada, 1992).

Taro, malanga y papa china –clones del género *Colocasia*–, se consideran distribuidos desde el Asia y las Islas del Pacífico hasta Egipto. En Colombia la papa china se cultiva en forma de pequeñas explotaciones o de “pan coger”, excepto algunos cultivos de explotación semicomercial. Su explotación se ubica principalmente a lo largo de la Costa del Pacífico en los Departamentos del Chocó, Valle del Cauca y Nariño (Piedrahita y Gómez, 1985).

1.1.1.3. Composición del cormo o tubérculo de papa china

En la Tabla 2 y 3 se muestran los resultados obtenidos en análisis realizados del cormo entero y del cormo sin cascara, respectivamente.

Tabla 2. Análisis del cormo de la papa china (bh)	
Parámetro	Proporción
Humedad	68,36%
Substancias grasas	0,62%
Celulosa	2,58%
Cenizas	1,27%
Lignina	1,14%
Substancias minerales	0,38%
Acidez (% como ácido sulfúrico)	3,15E-03
pH	6,35
Proteína	2,92%
Pentosanas	0,127%
Azúcar	0,019%
Dextrinas	0,021%
Almidón	18,93%

Fuente: Proaño y Estrada, 1992.

Tabla 3. Análisis de la pulpa del cormo de la papa china (bh)

Parámetro	Proporción
Humedad	68,36%
Substancias grasas	0,62%
Celulosa	0,63%
Cenizas	1,23%
Lignina	0,43%
Substancias minerales	0,24%
Acidez (% como ácido sulfúrico)	2,35E-03
pH	6,1
Proteína	2,54%
Pentosanas	0,090%
Azúcar	0,004%
Almidón	20,97%

Fuente: Proaño y Estrada, 1992.

1.1.2. Almidón

El almidón es el principal carbohidrato de almacenamiento energético de las plantas superiores y químicamente está constituido por unidades de glucosa. Está organizado en partículas discretas conocidas genéricamente con el nombre de gránulos. El tamaño y la morfología de los gránulos de almidón varían dependiendo de la fuente vegetal. Las formas que adoptan estos gránulos son redondas, elípticas, lenticulares, poliédricas o poligonales e incluso de forma irregular (Jane, *et al.*, 1994; Lineback, 1984).

A su vez, los gránulos están constituidos por dos tipos de polisacáridos, que varían en su conformación estructural, la amilosa, la cual presenta una estructura lineal, debido a los enlaces α -1,4 y la amilopectina, la cual, además de presentar los enlaces α -1,4, presenta una estructura ramificada provista por la presencia de enlaces α -1,6 (Badui, 2006). La cantidad de amilosa y amilopectina en los gránulos de almidón varía dependiendo del origen de la planta. En general, el almidón presenta un contenido alrededor de 25% de amilosa y de 75% de amilopectina (Kaur, *et al.*, 2006).

Constituye una excelente materia prima para modificar la textura y consistencia de los alimentos. Su funcionalidad depende del peso molecular promedio de la amilosa y la amilopectina, así como de la organización molecular de estos glucanos dentro del gránulo. Los almidones nativos se utilizan, porque regulan y estabilizan la textura y por sus propiedades espesantes y gelificantes (Cousidine, 1982).

1.1.3. Almidón modificado

Desde hace mucho tiempo el almidón nativo (aquel que se encuentra en su forma natural y que no ha sufrido ningún tipo de modificación), se ha utilizado como materia prima para preparar diferentes productos alimenticios. Sin embargo, este almidón tiene una baja resistencia al esfuerzo de corte, es altamente susceptible al fenómeno fisicoquímico de retrogradación y sinéresis. Estos inconvenientes pueden ser superados por medio de una modificación. La estructura del almidón puede modificarse mediante métodos físicos, químicos y/o enzimáticos (Sánchez-Rivera *et al.*, 2005).

Estas modificaciones proporcionan almidones con propiedades necesarias para usos determinados en la industria. Las modificaciones a los almidones nativos se realizan para alterar algunas de las siguientes propiedades: temperatura de empastado o formación de pastas, relación de sólidos/viscosidad, resistencia de los almidones a la disminución de la viscosidad por la adición de ácidos, calor y acción mecánica (esfuerzo cortante), tendencia a la retrogradación y para aumentar o disminuir el carácter iónico hidrofílico o hidrofóbico (Rutenberg y Solarek, 1984).

1.1.3.1. Almidón modificado químicamente por acetilación

Los almidones modificados por acetilación son los ésteres de almidón más comúnmente producidos industrialmente (Thomas y Atwell, 1999).

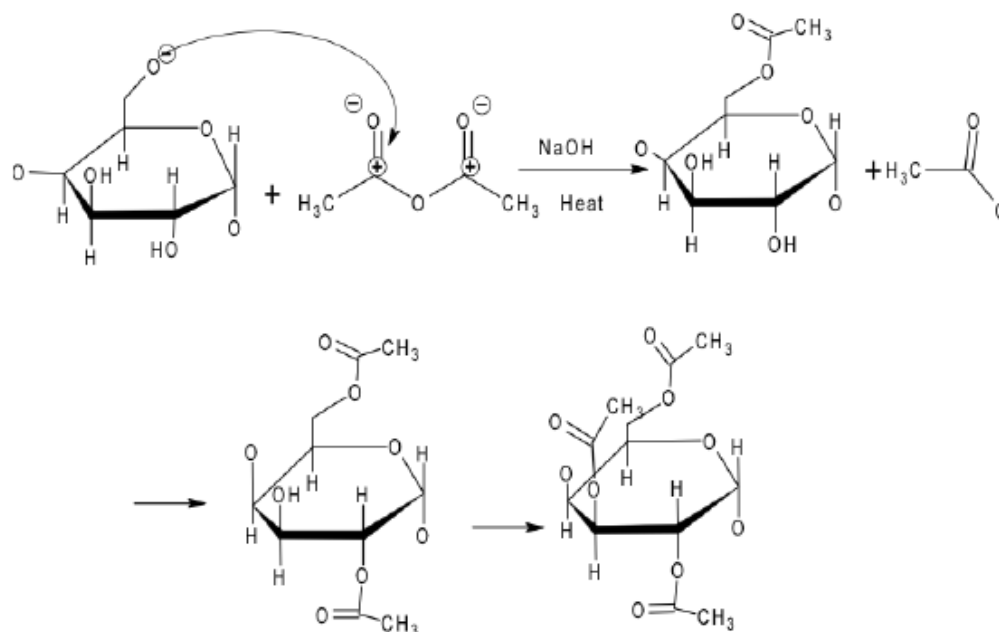


Figura 1. Las reacciones químicas de la acetilación (Xu, *et al.*, 2004).

Los almidones acetilados tienen diferentes características a los nativos, presentan una disminución de 6-10 °C en la temperatura de inicio de la gelatinización (TIG) y el pico de viscosidad máxima es mayor, indicando que los almidones acetilados se gelatinizan más fácilmente que los nativos (Prieto-Méndez, y *col.*, 2010). La acetilación también incrementa la claridad y estabilidad de los geles y reduce la retrogradación. Las reacciones que ocurren durante la acetilación son ilustradas en la Figura 1; en la reacción principal, el almidón es acetilado con anhídrido acético y con una base como catalizador. Esta reacción es un ejemplo de una sustitución nucleofílica en un carbono insaturado del anhídrido acético (Della, 2007).

La acetilación de los almidones depende de ciertos factores, como la fuente botánica del almidón, la concentración del reactivo, el tiempo de reacción y el pH. Varios investigadores mencionan que la reacción de acetilación es reversible, mostrando una desacetilación en el almidón durante la reacción (Xu, *et al.*, 2004; Graaf, *et al.*, 1995).

1.1.4. Proceso de extracción de almidón

A diferencia del almidón obtenido de cereales, que requieren procesos industriales muy tecnificados, los almidones obtenidos de raíces y tubérculos (papa, batata, achira y yuca) son más fáciles de obtener en el medio rural. Su obtención solo requiere de molienda, tamizado, separación con agua, sedimentación y secado (Alarcón y Dufour, 1998).

Debido al tamaño pequeño de los gránulos de almidón de la papa china, entre 2,6-3,7 μm (Jane, *et al.*, 1992), se ha encontrado que es difícil su extracción; la sedimentación puede durar más horas que las de almidones de otras fuentes, haciendo el proceso más lento y poco viable para una extracción a gran escala (Hurtado, 1997).

El proceso de obtención de almidón de papa china comprende las siguientes etapas:

1.1.4.1. Selección

Las características físicas de los alimentos (tamaño, forma, color) pueden ser muy diversas, obligando a todo proceso empezar por hacer una selección de las materias primas. En el caso de la papa china, la selección se realiza primero, asegurando la variedad que se va a usar (blanca) posteriormente asegurar que el alimento este duro y firme sin rebotes o golpes.

1.1.4.2. Lavado/Pelado

El lavado es la operación unitaria en la que se eliminan diversas sustancias contaminantes, dejando su superficie en condiciones adecuadas para su elaboración posterior (Fellows y Sala, 2000). En esta etapa se elimina la tierra y las impurezas adheridas a las raíces. Normalmente, las pérdidas en el lavado son de 2-3% del peso de las raíces frescas (Aristizábal y Sánchez, 2007) y dependen de tres

factores: la variedad, el estado en el que se encuentre la materia y las características del método que se use para lavar (Alarcón y Dufour, 1998).

Durante el pelado la materia prima no debe sufrir daños y después de éste, la superficie del mismo debe quedar limpia (Fellows y Sala, 2000).

1.1.4.3. Rallado/Licuado

En esta etapa se liberan los gránulos de almidón contenidos en las células de las raíces. La eficiencia de esta operación determina, en gran parte, el rendimiento total del almidón en el proceso de extracción (Aristizábal y Sánchez, 2007; Alarcón y Dufour, 1998).

1.1.4.4. Colado/Extracción

En esta etapa se realiza la separación de la pulpa o material fibroso de la lechada acuosa resultante; además es la operación más lenta, después de la sedimentación, del proceso de extracción de almidón.

1.1.4.5. Sedimentación

Cuando la lechada de fécula sale de los tamices contiene almidón, fibra fina y material proteico en suspensión. Por lo tanto esta etapa se realiza para separar los gránulos de almidón de su suspensión en agua, de tal forma que queda una capa de almidón compactado en el fondo del recipiente.

1.1.4.6. Secado

Es la operación de deshidratación del almidón húmedo mediante exposición al calor. Con ésta operación se busca remover la humedad del almidón hasta llevarlo a un 12- 13 por ciento (Aristizábal y Sánchez, 2007).

1.1.4.7. Acondicionamiento

Comprende las etapas de molienda, tamizado y empaque (Aristizábal y Sánchez, 2007).

1.1.5. Modificación química por acetilación

La modificación del almidón por acetilación es conocida desde hace más de un siglo (Graaf, y col., 1998). Además es uno de los métodos más comunes para estabilizar el almidón; la obtención de acetato de almidón se logra por medio de la esterificación del almidón nativo con anhídrido acético, vinilacetato o ácido acético (Jarowenko, 1986; Rutenberg y Solarek, 1984; Wurzburg, 1964). En la molécula de almidón, la unidad de anhídrido glucosa (UAG) tiene tres grupos hidroxilos (-OH)

susceptibles de ser sustituidos en C₂, C₃ y C₆, por lo que el grado de sustitución (GS) máximo es de tres (Jarowenko, 1986; Rutenberg y Solarek, 1984; Wurzburg, 1964). Los grupos –OH libres tienen diferente reactividad, el –OH en el C₆ es el más reactivo en solución y es acetilado más rápidamente que los C₂ y C₃, (Singh, y col., 2007; Xu, *et al.*, 2004; Rutenberg y Solarek, 1984; Mark y Mehlretter, 1972), pero en forma granular el C₂ es el más reactivo.

Los almidones con un alto grado de sustitución (GS o DS), de 2 a 3, fueron objeto de investigaciones de 1959 a 1980, por su solubilidad en acetona y cloroformo. Debido a que no podían competir con los derivados de celulosa en costos y elasticidad, no se desarrollaron comercialmente (Graaf, *et al.*, 1998). Los almidones con bajo GS de 0.01 a 0.2, mantuvieron un interés comercial, toda vez que se usaron en la formación de películas y para conferir adhesividad, estabilidad y textura a ciertos alimentos (Graaf *et al.*, 1998).

1.1.5.1. Porcentaje de grupos acetilo

El porcentaje de grupos acetilos representa el porcentaje en peso de grupos acetil en el almidón en base seca. El cálculo del porcentaje de grupos acetilos es: (Wurzburg, 1986)

$$\% \text{ Acetil} = \frac{[ml \text{ Blanco} - ml \text{ muestra}] * N \text{ de HCl} * 0,043}{\text{Gramos de muestra (baseseca)}} * 100 \quad (1)$$

Donde: 0,0043=miliequivalentes del grupo acetil

1.1.5.2. Grado de sustitución

El grado de sustitución (GS) es el número promedio de grupos hidroxilos reemplazados por unidad de glucosa. La técnica propuesta para calcular el GS es la siguiente: (Wurzburg, 1986)

$$\text{Grado de sustitución(GS)} = \frac{162 * \% \text{Acetil}}{4300 - (42 * \% \text{Acetil})} \quad (2)$$

Donde: 162= Peso molecular de la unidad de anhídrido glucosa

4300= 100*peso molecular del grupo acetil

42=Peso molecular del grupo acetil-1

1.1.6. Caracterización del almidón

1.1.6.1. *Propiedades fisicoquímicas del almidón*

Las propiedades fisicoquímicas son las que determinan el uso del almidón. Entre las propiedades fisicoquímicas más importantes para almidones modificados se encuentra la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) (Aristizábal y Sánchez 2007).

- Grupos funcionales. Los espectros de infrarrojo permiten realizar un análisis cualitativo de la sustancia orgánica que se tiene. Este análisis en el almidón nativo y acetilado ayuda a conocer el grado de acetilación del almidón a diferentes tiempos y concentraciones utilizadas.
- Claridad de la pasta. La claridad indica el grado de transparencia de las pastas y está directamente relacionada con el estado de dispersión de los solutos y con la tendencia a la retrogradación de los almidones. La capacidad de estas pastas para transmitir la luz cuando son sometidos al paso de un haz radiante mide su claridad.

Las pastas de almidones que tengan valores de transmitancia menores 40 por ciento se consideran como opacas o turbias. Mientras que las pastas de almidones que tengan valores de transmitancia mayores de 40 por ciento se consideran como claras o transparentes (Aristizábal y Sánchez, 2007).

1.1.6.2. *Propiedades funcionales*

Las características funcionales de los almidones son: solubilidad en agua, absorción de agua, poder de hinchamiento, propiedades de la pasta (viscosidad aparente, consistencia, potencial Z, y estabilidad al congelamiento-deshielo).

- Índice de absorción de agua (IAA), índice de solubilidad en agua (ISA) y poder de hinchamiento (PH). Cuando se calienta una suspensión acuosa de almidón, los gránulos se hinchan por una absorción progresiva e irreversible de agua aumentando su tamaño. La determinación de estos índices se mide aprovechando la capacidad de absorción de agua del gránulo de almidón y la exudación de fracciones de almidón a medida que se incrementa la temperatura de las suspensiones de almidón.

Los índices de solubilidad y absorción de agua se pueden utilizar como un indicativo del grado de modificación de los almidones por tratamientos termomecánicos (Rodríguez, *et al.*, 2007).

$$\text{Índice de absorción de agua (IAA)} = \frac{\text{Peso del gel (g)}}{\text{Peso muestra (g)} [\text{bs}]} \quad (3)$$

$$\text{Indice de solubilidad en agua (ISA)} = \frac{\text{Peso soluble (g)} * V * 10}{\text{Peso muestra (g) [bs]}} \quad (4)$$

El poder de hinchamiento (PH) de los almidones es una propiedad dada al contenido de amilopectina, siendo la amilosa un diluyente e inhibidor del hinchamiento (Cheng, *et al.*, 1996).

$$\text{Poder de hinchamiento (PH)} = \frac{\text{Peso del gel (g)}}{\text{Peso muestra (g) [bs] - peso solubles (g)}} \quad (5)$$

Donde:

V= volumen de la solución obtenida después de la centrifugación, aquella que no formó gel.

Peso muestra= peso de la muestra en base seca que se utilizó para realizar la solución (1,25g bs).

▪ Propiedades de la pasta. El viscoamilograma es un registro del comportamiento de una suspensión de almidón a una concentración determinada, durante el calentamiento y enfriamiento bajo una velocidad constante de cizallamiento. El incremento en la viscosidad es medida por un torque sobre una aguja, con un sistema de control automático, y en una curva son reproducidos los perfiles de gelatinización y de empastamiento del almidón analizado. Se realiza en un viscoamilógrafo Brabender y los datos son reportados en Unidades Brabender (UB) (Aristizábal y Sánchez, 2007).

Los valores determinados por medio del viscoamilógrafo Brabender son:

- Temperatura de inicio de gelatinización. Durante la fase inicial de calentamiento la temperatura de gelatinización es la temperatura a la cual los gránulos de almidón se empiezan a hinchar y hay un aumento en la viscosidad; se expresa en grados centígrados (°C).
- Temperatura de gelatinización. Es aquella en la que se alcanza el máximo de viscosidad y se pierden la birrefringencia y el patrón de difracción de rayos X del almidón (Badui, 2006).
- Viscosidad máxima. Es el valor máximo de viscosidad durante el proceso de empastamiento de los geles; se expresa en Unidades Brabender (UB).
- Estabilidad del gel. Indica la estabilidad de la pasta o carencia de ella, durante la cocción. A mayor valor, menor estabilidad de la pasta; se calcula como la diferencia entre la viscosidad máxima y la viscosidad después de mantenerse 20 minutos a 95°C (90°C para este proceso) y es expresada en Unidades Brabender.

▪ Estabilidad de congelamiento y deshielo. Durante los sucesivos ciclos de congelación y descongelación de una pasta de almidón pueden presentarse cambios en la estructura del sistema dado a la redistribución y dilución de la pasta de almidón, es decir hay un crecimiento y la disolución de los cristales de hielo. El agua retenida por la amilopectina es expulsa por las asociaciones inter e intramoleculares. Como resultado se presenta el fenómeno de la sinéresis en donde se forman dos fases: una rica en almidón (pasta) y la otra deficiente en almidón (parte líquida) (Morales, 1969).

El porcentaje de sinéresis se calcula aplicando la siguiente fórmula:

$$\%Sinéresis: \left(\frac{Pesodeagua}{Pesodemuestra} \right) * 100 \quad (6)$$

Potencial Z. El potencial Z relaciona el movimiento y dirección de las partículas cargadas. Con los instrumentos utilizados se mide la movilidad electroforética de las partículas, la cual es expresada como micrones/segundo por voltios/centímetro. Los micrones/segundo hacen referencia a la velocidad y los voltios/centímetro a la fuerza eléctrica del campo. Se utilizan los valores de potencial zeta debido a que éste expresa el verdadero fenómeno involucrado y no el efecto físico del potencial, el cual es la movilidad (Mantilla, *et al.*, 2008).

Para conocer el comportamiento de algunas suspensiones, es fundamental el estudio de los fenómenos electrocinéticos. Los coloides contienen cargas de naturaleza negativa o positiva las cuales producen fuerzas de repulsión electrostática entre los coloides vecinos. Cuando las cargas son elevadas los coloides permanecen en suspensión. Si las cargas se reducen los coloides se aglomeran y sedimenta.

El modelo de doble capa eléctrica plantea la existencia de dos capas en la vecindad de la interface sólido/solución. La primera capa presenta un decaimiento lineal del potencial eléctrico y la capa difusa presenta un decaimiento exponencial. El potencial Z o potencial electrodinámico es el que se presenta en el plano de referencia entre las dos capas (Hunter, 1981; Castro y García, 1980; Adamson y Gast, 1997).

La técnica utilizada para medir potencial Z se denomina microelectroforesis. Utiliza usualmente un microscopio de alta calidad para observar las partículas que se encuentran dentro de una cámara, llamada celda electroforética. Los electrodos que son colocados en los extremos de la cámara se conectan a un fuente de potencia, creándose un campo eléctrico que cruza la celda (Mantilla, *et al.*, 2008).

1.1.6.3. Propiedades reológicas

▪ Viscosidad dinámica. Los almidones que han tenido previamente un tratamiento hidrotérmico tienen la capacidad de absorber agua e hincharse en suspensiones acuosas a temperatura ambiente (Rodríguez, *et al.*, 2006).

La viscosidad puede definirse de un modo sencillo como el rozamiento interno que actúa dentro de un fluido, esto es, su resistencia a fluir (Lewis, 1993). Determinando la viscosidad dinámica con el viscosímetro Oswald se puede obtener un valor rápido de la viscosidad y simular el comportamiento del fluido cuando pasa por una tubería y un régimen no estacionario.

2. ANTECEDENTES

2.1. PAPA CHINA

La papa china (*Colocasia esculenta*), taro o malanga como se conoce en otras partes del mundo, se encuentra entre los primeros cultivos domesticados por el hombre (Piedrahita y Gómez, 1985). Se han encontrado diversos estudios acerca de éste tubérculo, desde la evaluación de su valor nutritivo (Piedrahita y Gómez, 1985), el rendimiento de la siembra (Gómez, 1983) hasta la valoración del cultivo dependiendo de la zona en que se siembra (Huang, *et al.*, 2007).

Debido a su alto contenido de humedad, los cormos de papa china son transformados para obtener harina y almidón con el fin de extender su vida útil. Diferentes autores han reportado investigaciones donde se ha hecho preparación de agregados esféricos de gránulos de almidón (González-Soto, *et al.*, 2011) y se ha estudiado los atributos físicos y composición química de harinas y almidones (Palomino, *y col.*, 2010; Jane, *et al.*, 1992).

En Venezuela, se han evaluado las características físicas externas de los tubérculos de ocumo criollo (*Xanthosoma*) y ocumo chino (*Colocasia esculenta*). Ambos tubérculos mostraron diferencias significativas en la composición proximal, perfil mineral y propiedades físicas de sus harinas de cáscara y de la parte comestible. El almidón extraído de ambos tubérculos mostró un alto grado de pureza (99,4 a 99,6%), con un contenido de amilosa promedio de 12,7 y 26,2% para los ocumos chino y criollo, respectivamente. También, estos almidones presentaron alta temperatura inicial de gelatinización (77,3 y 78,9°C), resistencia a la desintegración mecánica, gran estabilidad a la cocción, muy consistentes, alta tendencia a la retrogradación y comportamiento pseudoplástico no-Newtoniano. En el almidón de ocumo criollo se observó mayor porcentaje de partículas granulares con un tamaño entre 10,4 -16,2 μm (Palomino, *y col.*, 2010; Pérez, *et al.*, 2005; Pérez y Pacheco, 2005).

En países como Camerún el consumo de la papa china es alto, debido a que es la base de una pasta muy común que se conoce con el nombre de *achu* (Aboubakar, *et al.*, 2009; Aboubakar, *et al.*, 2008). En torno a esta pasta tradicional se han desarrollado harinas para ser utilizadas como ingredientes en alimentos procesados, estudiando su digestibilidad, el contenido de oxalato como factor de acritud en la producción de la harina, la correlación significativa entre las características fisicoquímicas, como el contenido fenoles totales, proantocianidinas y el contenido de aminoácidos, en el comportamiento de pardeamiento (Njintang, *et al.*, 1997), la influencia de los tratamientos previos y las condiciones de almacenamiento sobre las propiedades funcionales de la harina (Baidoo, sin año).

Además se ha estudiado el efecto de la temperatura de gelatinización y de secado en la cinética de deshidratación y en el color de la harina, para diversos procesos sobre la calidad final de la harina (Njintang y Mbofung, 2003). También, se han evaluado las propiedades físicas, funcionales, térmicas

y reológicas de harinas y almidones de diferentes variedades de papa china (Njintang, *et al.*, 2007; Aboubakar, *et al.*, 2008), siguiendo el estudio de la estructura morfológica bajo condiciones de cocción (Aboubakar, *et al.*, 2009).

El contenido de almidón en las harinas preparadas a partir de taro varían desde 73 hasta el 76% (Jane, *et al.*, 1992). La caracterización de los almidones aislados muestran formas irregulares, poligonales y tamaños granulares pequeños; el contenido de amilosa varía del 19 al 24% según la variedad (Jane, *et al.*, 1992). Las temperaturas de gelatinización tanto de los almidones como de las harinas varían, entre 69-74°C y 72 -79°C, respectivamente. Además se reportan valores significativamente más altos en la viscosidad de las pastas de almidón que en las de harina (Jane *et al.*, 1992).

Nutricionalmente se han realizado estudios, de los bulbos de diferentes variedades, de micronutrientes y macronutrientes (Huang, *et al.*, 2000). Además, resultados destacan la importancia potencial en la nutrición humana, la evaluación de la dieta, el establecimiento de guías alimentarias pertinentes a nivel local y la investigación sobre la relación entre dieta, salud y enfermedad; ya que el taro se ha identificado como un alimento local rico en provitamina A y otros carotenoides (Englberger, *et al.*, 2003).

En Latinoamérica se han hecho trabajos con el fin de darle un uso industrial a raíces y tubérculos de la región andina, estudiando su composición nutricional y características físico-químicas y reológicas. Se ha estudiado el proceso de extracción de almidón de papa china y otros procesos para elaboración de almidón modificado (Proaño y Estrada, 1992). En Colombia se han estudiado diversas plantas, entre ellas la papa china, la yuca, achira, el plátano, la papa, entre otras (Hurtado, 1997).

2.2. ALMIDONES MODIFICADOS QUÍMICAMENTE POR ACETILACIÓN

Existen varios métodos para la preparación convencional de almidones acetilados que comprenden el tratamiento del almidón granular con anhídrido acético o con ácido acético, con o sin la presencia de un catalizador como ácido acético, piridina, ácido sulfúrico, o una solución acuosa alcalina (Prieto-Méndez, *y col.*, 2010; Guerra-Della, *y col.*, 2007; Huang, *et al.*, 2007a; Huang, *et al.*, 2007b; Huang, *et al.*, 2007c; Xu, *et al.*, 2004; Wilkins, *et al.*, 2003; Lee, *et al.*, 1999;)

Los almidones acetilados pueden tener bajos o altos grados de sustitución (GS). El GS es determinado por el número de grupos hidroxilos que se encuentran libres en las unidades de glucosa de la amilosa o la amilopectina. Para obtención de almidones acetilados con bajo grado de sustitución (de 0,01 a 0,2), usualmente la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente en un rango de pH de 7-11. Almidones acetilados con altos grados de sustitución (de 2 a 3) son preparados de una forma similar utilizando tiempos de reacción más prolongados (Guerra-Della, *y col.*, 2008).

Dependiendo del grado de sustitución, el almidón modificado puede hincharse, dispersarse o disolverse en agua fría (San Martín Martínez, *et al.*, 2004; Kim, *et al.*, 1999; Chang and Lii, 1992). Un aumento en el grado de sustitución resulta en menores temperaturas de gelatinización; con un grado de sustitución de 0,07 los productos se vuelven solubles en agua fría; estos productos pueden sustituir en cierta medida, a las gomas naturales en encapsulación.

Se han reportado diversos estudios sobre almidones modificados por acetilación, desde la caracterización fisicoquímica de éstos (Prieto-Méndez, *y col.*, 2010; Zamudio-Flores, *y col.*, 2010; Lawal, 2004a) hasta el efecto del grado de acetilación sobre las propiedades funcionales, químicas y características morfológicas del almidón (Bello-Pérez, *et al.*, 2010; Mirmoghtadaie, *et al.*, 2009; Pacheco y Techeira, 2009; Rivas-González, 2009; Guerra-Della, *y col.*, 2008; Huang, *et al.*, 2007c; Rincón, *y col.*, 2007; Singh, *et al.*, 2005) .

Estos estudios revelan numerosos resultados corroborando que es posible mejorar las propiedades físicas y químicas de los almidones nativos. Los resultados publicados muestran que los almidones modificados presentan de 6 a 10°C menos en la temperatura, inicial y de pico de gelatinización, así mismo disminuye la entalpía, lo cual indica que la energía necesaria para que se lleve a cabo la transición de fases es menor. Además, incrementa la claridad y estabilidad las pastas (congelamiento y deshielo), la capacidad de hinchamiento, solubilidad, absorción y viscosidad pico (Huang, *et al.*, 2007a), lo cual indica que los almidones modificados por acetilación se dispersan más fácilmente (Pacheco y Techeira, 2009). También, presentan disminución significativa en la sinéresis y en los valores de asentamiento, lo que refleja menor tendencia a la retrogradación que sus contrapartes nativas (Prieto-Méndez, *y col.*, 2010; Mirmoghtadaie, *et al.*, 2009; Singh, *et al.*, 2005). Asimismo, se reportan cambios en las características morfológicas del almidón, de tal modo que el diámetro promedio del gránulo de almidón aumenta después de la modificación química, además de cambios en la superficie del gránulo, debido a la introducción de los grupos acetilos en las cadenas del almidón (Prieto-Méndez *y col.*, 2010).

Otras investigaciones reportan la obtención de almidones con bajo y alto grado de sustitución, dependiendo de factores como la pureza (Guerra-Della, *y col.*, 2007), el tamaño del gránulo (Guerra-Della, *y col.*, 2007; Huang, *et al.*, 2007a; Chen, *et al.*, 2005; Chen, *et al.*, 2004), tiempo de reacción y el contenido de amilosa, el arreglo cristalino y la estructura de la amilopectina (Guerra-Della, *y col.*, 2007; Huang, *et al.*, 2007b). Los resultados explican la relación de estas variables de tal forma que a mayor tamaño del gránulo, a menor contenido de amilopectina y a menor tiempo de reacción disminuye el grado de sustitución del almidón acetilado.

A partir del tipo de reactivo usado para la acetilación (anhídrido acético, vinil acetato o ácido acético) (Prieto-Méndez, *y col.*, 2010; Huang, *et al.*, 2007a; Huang, *et al.*, 2007b; Huang, *et al.*, 2007c) se reportan diferentes resultados. Las muestras que modificaron con vinilo consiguen mayor volumen de hinchamiento y viscosidad de pico de los acetilados con anhídrido acético para la misma fuente,

tamaño del gránulo de almidón e igual GS. También, se encuentran publicados resultados donde el tamaño del gránulo tiene un mayor efecto sobre la reactividad cuando es modificado con anhídrido acético (reacciona rápidamente) que con acetato de vinilo (reacciona lentamente) (Huang, *et al.*, 2007a).

Se reportan modificación de almidones de diferentes fuentes como plátano (Zamudio-Flores, *y col.*, 2010; Rivas-González, 2009; Guerra-Della, *y col.*, 2007), maíz (Guerra-Della, *y col.*, 2007; Lawal, 2004a), semillas de fruto de pan (Rincón, *y col.*, 2007), ñame (Pacheco y Techeira, 2009), cebada (Bello-Pérez, *et al.*, 2010; Prieto-Méndez, *y col.*, 2010) , trigo (Lee, *et al.*, 1999),avena (Mirmoghtadaie, *et al.*, 2009), caupí (Huang, *et al.*, 2007b), arroz (Singh, *et al.*, 2005), papa y camote (Huang, *et al.*, 2010; Chen, *et al.*, 2005; Chen, *et al.*, 2004), guisante amarillo, frijol y garbanzo (Huang, *et al.*, 2007a; Huang, *et al.*, 2007c).

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los almidones modificados químicamente por acetilación pueden obtenerse mediante un control estricto del avance de la reacción para lograr el grado de sustitución buscado. Los tiempos cortos de reacción se emplean para obtener un bajo grado de sustitución que los haga útiles en la industria de alimentos, ya que los almidones con alto grado de sustitución son utilizados como sustitutos del acetato de celulosa termoplástico (Xu, *et al.*, 2004; De Graaf, *et al.*, 1995).

Es así como la Agencia de Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos (FDA) permite almidones con bajo grado de sustitución para uso alimentario. El almidón acetilado que típicamente se utiliza en alimentos contiene 0,5-2,5% de grupos acetilos. Por esto, la FDA limita a 2,5% los grupos acetilos en almidones modificados (Thomas y Atwell, 1999).

Con base en esto, se propuso modificar por acetilación el almidón de la variedad de papa china tradicionalmente cultivada en la costa pacífica de Colombia, para mejorar algunas propiedades funcionales que son pobres en los almidones nativos. Para ello, se planteó una experimentación que garantizara un control estricto de las variables (tiempo de reacción y porcentaje de concentración del agente) para obtener un nivel de sustitución dentro de los valores normativos.

4. JUSTIFICACIÓN

Debido a que existe un gran número de plantas cuyo conocimiento no solo es deficiente sino que los estudios básicos de aprovechamiento no están suficientemente documentados, se está dejando de lado la posibilidad de aprovechar sus características competitivas para incorporarlas en aplicaciones específicas. Este es el caso de la papa china, un producto autóctono con alto valor nutricional, que podría cubrir la necesidad de consumidores interesados en productos sanos. El cultivo de este tubérculo es beneficioso desde el punto de vista económico y comercial, debido a su potencial.

A partir de este tubérculo se puede elaborar un sin número de productos comestibles. Por ello, este proyecto plantea la posibilidad de ofrecer alternativas de uso para una fuente no convencional de almidón (papa china) y que este pueda modificarse para producir almidones resistentes a condiciones exigentes de proceso, comparados con los almidones nativos. Los almidones modificados pueden usarse como materia prima en innumerables aplicaciones para elaboración de productos tradicionales o en el desarrollo de nuevos productos. Es una forma de incentivar la producción y demanda de este tubérculo, no sólo para el consumo directo por la población colombiana, sino también para la industria de alimentos, ofreciendo una nueva gama de opciones al consumidor.

Por ello, se desea modificar químicamente un almidón de papa china mediante acetilación, para obtener almidones con propiedades que cumplan propósitos específicos y lograr diversificar, para crear una nueva alternativa de uso como materia prima que se emplee como ingrediente resistente a condiciones extremas de producción en las plantas de alimentos. Además, se pretende crear una alternativa de consumo de este producto para mitigar el 30% de las pérdidas que presenta este alimento dado a su alto contenido de humedad y su activo metabolismo (FAO, 1993).

5. OBJETIVOS

5.1. OBJETIVO GENERAL

Modificar químicamente el almidón de papa china mediante acetilación.

5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 5.2.1. Caracterizar fisicoquímicamente un almidón de papa china extraído por molienda húmeda.**
- 5.2.2. Modificar químicamente el almidón de papa china mediante acetilación con anhídrido acético y evaluar algunas de sus características fisicoquímicas, funcionales y reológicas.**

6. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1. MATERIA PRIMA

Se trabajó con papa china de la variedad blanca (*Colocasia esculenta*). Los cormos de papa china se consiguieron en la región. Para el reactivo se usó anhídrido acético (Sigma, redestilado) suministrado por el Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle. La extracción del almidón, se llevó a cabo en la planta piloto y los laboratorios de análisis químicos y físicos de la Escuela de Ingeniería de Alimentos. La modificación del almidón se llevó a cabo en los laboratorios del grupo de Investigación de Productos Naturales del Departamento de Química.

6.2. PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ALMIDON DE PAPA CHINA

Los tubérculos de papa china fueron pelados y cortados en cubos de 1.5 cm de lado. Luego fueron mezclados con 2 volúmenes de agua y licuados por dos minutos. La suspensión obtenida fue filtrada a través de una tela con lo cual se separó la lechada (almidón y agua) de la celulosa (fibra o afrecho). Se dejó la lechada en reposo durante 24 h. El sedimento obtenido fue puesto en bandejas de aluminio en un secador por bandejas Tray Dried con una temperatura de bulbo seco de 41°C y bulbo húmedo de 26°C, a una velocidad de 1.14 m/s, por un tiempo de 6 h. Para eliminar la fracción de agua restante, se secó el almidón a 60°C por 24 h en una estufa Starry-Heating E9023.

El almidón seco fue sometido a un lavado con etanol al 98%, durante una hora y media; con el fin de obtener almidón puro (libre de azúcares reductores) en el equipo soxhlet Duran tamaño mediano. Finalmente, el almidón se redujo de tamaño en un molino para café, se tamizó en el Ro-Tap SC302, a través de una malla de 100 µm de apertura y se almacenó en bolsas plásticas herméticas con cierre dentado.

El proceso de extracción y limpieza del almidón de papa china se muestra en la Figura 2.

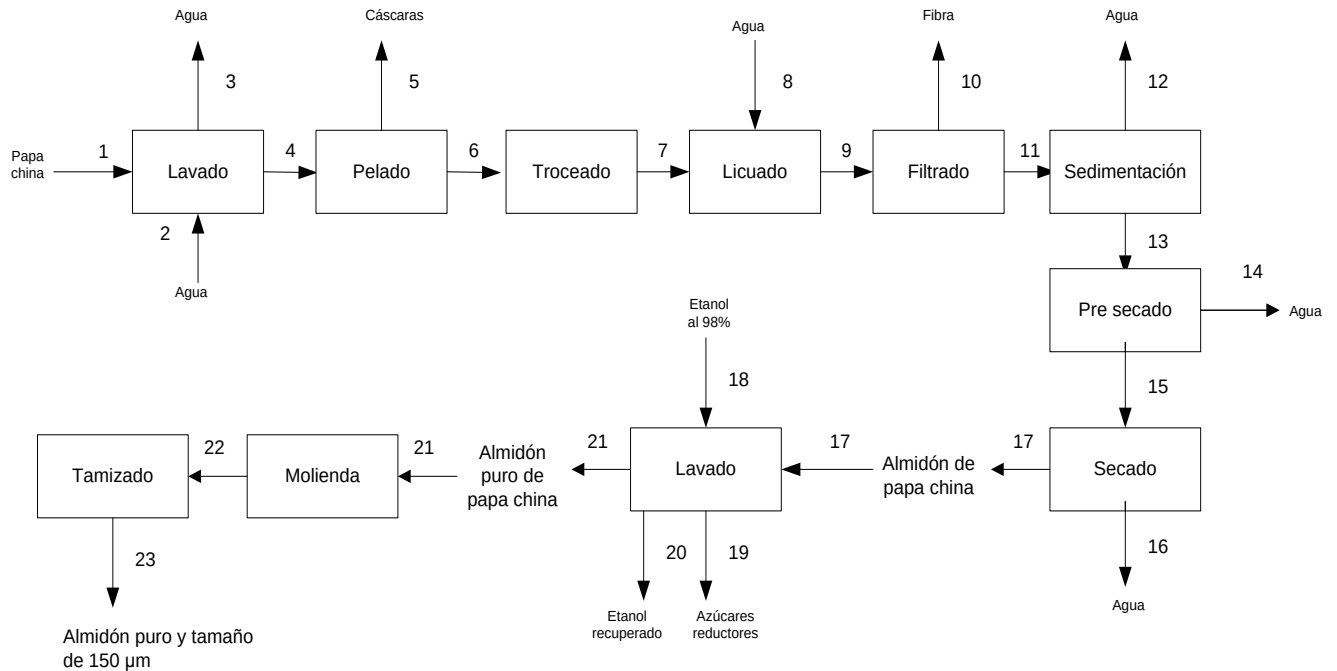


Figura 2. Diagrama de bloques de extracción de almidón de papa china

6.3. MODIFICACIÓN QUÍMICA POR ACETILACIÓN

Se acetiló el almidón con ligeras modificaciones a la metodología de Würzburg (1964). Se suspendieron 5 g de almidón (base seca) en 25 mL de agua destilada y se agitó constantemente durante 30 min en un matraz de reacción con cuatro bocas. El pH se ajustó a 8 usando NaOH 0.1 N. Se adicionaron lentamente 0.15, 0.25 y 0.35 g de anhídrido acético mientras se ajustaba el pH de 8 a 8.5 utilizando NaOH 6 N. La reacción se dejó completar hasta alcanzar tiempos de 7, 9 y 11 min, contando desde el inicio de la adición del anhídrido acético. Completado el tiempo, se paró la reacción adicionando HCl 0.4 N. El almidón se lavó con agua destilada y se centrifugó (15 min a 1500 rpm), lavando nuevamente con agua el residuo y repitiendo el procedimiento tres veces más.

6.3.1. Determinación del porcentaje de grupos acetilo

Se utilizó la metodología propuesta por Wurzburg (1986). Se suspendió 1 g de almidón modificado (base seca) en un vaso de precipitado de 250 mL con 50 mL de agua destilada y agitación constante durante 15 min. Se agregaron gotas de fenolftaleína y se neutralizó con NaOH 0.1 N hasta que se mantuvo permanentemente un color ligeramente rosado.

Se adicionaron 25 mL de NaOH 0.45 N y se agitó la suspensión con agitación magnética durante 30 min. Transcurrido el tiempo, la muestra saponificada se valoró con HCl 0.45 N usando fenolftaleína como indicador. Se valoró al mismo tiempo un blanco utilizando almidón nativo.

6.3.2. Determinación del grado de sustitución

Después de determinar el porcentaje de acetilos, se hace uso de la ecuación (2) para calcular los grados de sustitución (GS), definidos como el número promedio de grupos hidroxilos reemplazados por unidad de glucosa.

6.4. DISEÑO EXPERIMENTAL

Para evaluar el proceso modificación del almidón de papa china utilizando anhídrido acético, se usó un diseño factorial con 2 factores, cada uno con tres niveles. El tiempo de reacción y la concentración de anhídrido acético en la reacción fueron las variables estudiadas para determinar el comportamiento de estos factores sobre la variable respuesta, grado de sustitución. Los niveles se establecieron teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las pruebas preliminares.

Se hicieron 2 réplicas para cada tratamiento, formando un total de 18 corridas experimentales. La unidad experimental fue una suspensión de almidón en agua en relación 1:5. La Tabla 4 muestra el diseño de experimento utilizado.

El análisis de resultado de los efectos, las interacciones y el ANOVA se llevaron a cabo utilizando el software estadístico MINITAB 16.

Tabla 4. Variables del diseño factorial utilizado para el proceso de modificación química del almidón

Factor	Niveles	Variable de respuesta
Tiempo (min)	7, 9, 11	Grado de sustitución (%Acetilos)
Concentración (%)	3, 5, 7	

6.5. CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDÓN

6.5.1. Índice de solubilidad en Agua (ISA), índice de absorción en agua (IAA) y poder de hinchamiento (HP)

Se determinaron el índice de absorción de agua, el de solubilidad en agua y el poder de hinchamiento siguiendo la metodología de Anderson *et al.*, (1969) con algunas modificaciones.

Se pesaron 1.25 g de almidón (base seca) y se agregaron 30 mL de agua destilada, que fueron inmediatamente colocados en bañomaría Lauda LCK-4909, a 60°C con agitación constante, durante 30 min.

Finalizado el tiempo, se colocaron las muestras en tubos de centrifuga previamente pesados. Se centrifugo en una EPPENDORF CENTRIFUGE 5430 a 4900 rpm por 30 min. El volumen del sobrenadante se midió con la probeta y se sacó una alícuota de 10 mL que fue puesta en cajas petri y llevadas a estufa durante 24 h a 60°C. Además el gel retenido en los tubos se pesó.

6.5.2. Perfilamilográfico

Las propiedades de empastamiento fueron determinadas por el MICRO-VISCO- AMILOGRAFO-E de Brabender. Con cada una de las muestras de almidón se preparó, con agua destilada, una suspensión al 7%. La muestra se colocó en el recipiente del amilógrafo, el cual calentaba la muestra mientras se agitaba. Al llegar a los 30°C, se empezó a controlar el calentamiento a razón de 1,5°C/min hasta llegar los 90°C, a partir de ahí, se mantuvo por 30 min. Concluido el tiempo se controló el enfriamiento a razón de 1,5°C/min hasta llegar a la temperatura final de enfriamiento de 50°C. La temperatura de inicio de gelatinización, la viscosidad máxima, la temperatura de gelatinización, la viscosidad a los 90°C, la viscosidad al final del proceso y la estabilidad o “breakdown” se determinaron a partir de la gráfica arrojada por el equipo.

6.5.3. Viscosidad dinámica

Se determinó la viscosidad de suspensiones de almidón gelificadas en un viscosímetro capilar Oswald. Se prepararon suspensiones al 1% (p/v) y se gelificaron en bañomaría Lauda LCK-4909, a 80°C con agitación constante durante 30 min. Se dejó enfriar la dispersión hasta alcanzar 50 °C y luego se introdujo la dispersión en el viscosímetro Oswald que se encontraba en un baño termostático a 50°C. Se tomó el tiempo que se demoró en pasar la solución de almidón entre el aforo superior y el inferior.

6.5.4. Estabilidad de congelamiento y deshielo

Este parámetro se evaluó de acuerdo al método propuesto por Eliasson y Ryang (1992) con pequeñas modificaciones. Se prepararon dispersiones de almidón al 1% (p/p) y se gelificaron en bañomaría Lauda LCK-4909, a 80°C con agitación constante durante 30 min. Las muestras se colocaron en un congelador a -18°C durante 22 h. Pasado el tiempo de congelamiento, las muestras se descongelaron en un bañomaría Lauda LCK-4909, a 30°C durante 1.5 h. Se centrifugó a 4000 rpm durante 15 min y se determinó el porcentaje de agua liberada. Las mismas muestras fueron nuevamente congeladas a -18°C durante 22 horas y el procedimiento se repitió tres ciclos más. El porcentaje de agua liberada fue reportada para cada ciclo.

6.5.5. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

El análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, se realizó en un espectrofotómetro de infrarrojo Thermo Scientific Nicolet FTIR 6700 equipado con un sistema de pastilla de KBr y sistema de reflectancia total atenuada a $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ para cada muestra se realizaron 32 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} y se obtuvo un valor promedio, en la región de $400\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$.

6.5.6. Potencial Z

Se prepararon suspensiones de almidón al 0,1% (p/v) y se determinó el potencial Z de las muestras en un Zeta Meter System 3.0. Se utilizó una distancia full y 100 voltios para realizar la prueba.

6.5.7. Claridad de pastas

La claridad de pastas se evaluó de acuerdo a la Técnica propuesta por Craig *et al.*, (1989). Se suspendieron 50 mg de almidón en 5 mL de agua destilada en tubos de ensayo con tapa. Los tubos fueron colocados en un baño María Lauda LCK-4909 a ebullición durante 30 min y con agitación cada 5 min. Posteriormente, la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente y se leyó la transmitancia en un espectrofotómetro a 650 nm, empleado como blanco el agua destilada.

7. RESULTADOS Y ANÁLISIS

7.1. EXTRACCIÓN DE ALMIDÓN DE PAPA CHINA

Tabla 5. Rendimiento de la extracción de almidón de papa china

Papa china (g)	Cáscara Y partes en mal estado (g)	Fibra (g)	Muestra (g)	Almidón (g)	Agua (g)	Lechada sedimentada	Almidón seco	Eficiencia (%)	Rendimiento (g/100 g de papa china, bh)
4735	1123	966	2646	554,9	5292	2099,8	450,6	81,2	9,52

*El cálculo de la eficiencia se hizo en relación al valor teórico consignado en la Tabla 5

Tabla 6. Rendimiento de la extracción de almidón de diferentes tubérculos y raíces

Almidón	%Humedad	Rendimiento (g/ 100 g de materia prima en bh)
Ñame		6 a 13
Arracacha	11 al 13%	5 a 17
Yuca	12 al 13%	17 a 22
Papa china	10- 11%	9 a 10

Fuente: Corpoica, 2003.

En la Tabla 5, se puede observar que se extrajo 450,6 g de almidón en 4,735 Kg de papa china, lo cual indica un rendimiento de 9,52 g/100g de papa china en base húmeda. Este rendimiento obtenido en la extracción de almidón de papa china, comparado con los valores obtenidos en la investigación de Corpoica, está dentro del rango obtenido en la extracción de almidón de ñame y arracacha, como se muestra en la Tabla 6, pero está por debajo del rendimiento obtenido en la extracción de almidón de yuca, el cual es de 17 a 22 g/100g de materia prima en base húmeda.

7.2. MOLIENDA Y TAMIZADO

En esta etapa del proceso, se exigía que el almidón pasara por la malla 100 (150 μ m); con el fin de garantizar un tamaño homogéneo de la muestra, debido a que investigaciones reportan la obtención de almidones con bajo y alto grado de sustitución, dependiendo del tamaño de la muestra y tiene un mayor efecto sobre la reactividad cuando es modificado con anhídrido acético (reacciona rápidamente) (Huang, *et al.*, 2007a). Para lograr este tamaño fue necesario pasar varias veces por el molino, dando como resultado las pérdidas que se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Porcentaje de pérdida en las etapas de molienda y tamizado

Pérdida en el proceso de molienda (%)	Pérdidas en el proceso de tamizado (%)
3,70	5,25

7.3. LAVADO DE ALMIDÓN DE PAPA CHINA

En la Tabla 8, se muestra que con el procedimiento de lavado con etanol al 98% por medio de, se tuvieron pérdidas del 2,73%. Estas pérdidas son atribuidas principalmente a las cantidades de almidón que quedaron en el papel filtro y dedales, y solamente el 0,8% representan los azúcares reductores.

Tabla 8. Porcentaje de pérdidas en la etapa de lavado

Azúcares reductores presentes en el almidón (%)	Pérdidas de almidón en el procedimiento de lavado (%)
0,8%	2,73%

7.4. OBSERVACIONES EXPERIMENTALES

A continuación se muestra en la Tabla 9 las observaciones experimentales obtenidas para cada uno de los tratamientos del diseño experimental:

Tabla 9. Observaciones experimentales

	FACTORES		RESPUESTA EXPERIMENTAL		
	Concentración (%)	Tiempo (min)	%Acetilación	Grado de Sustitución	
NIVELES	3	7	0,880 ($\pm 0,244$)	0,033 ($\pm 0,009$)	A
		9	1,226 ($\pm 0,249$)	0,047 ($\pm 0,009$)	A
		11	1,313 ($\pm 0,122$)	0,050 ($\pm 0,005$)	B
	5	7	1,050 ($\pm 0,003$)	0,040 ($\pm 0,0001$)	C
		9	1,487 ($\pm 0,118$)	0,057 ($\pm 0,005$)	C
		11	2,276 ($\pm 0,006$)	0,088 ($\pm 0,0003$)	D
	7	7	1,754 ($\pm 0,001$)	0,067 ($\pm 2,76E-05$)	E
		9	1,886 ($\pm 0,558$)	0,072 ($\pm 0,022$)	E
		11	2,407 ($\pm 0,062$)	0,093 ($\pm 0,002$)	F

La Tabla 9 contiene en cada fila el número del tratamiento realizado, sus respectivos factores y niveles, así como la observación experimental obtenida para cada tratamiento del diseño experimental.

Las observaciones experimentales en la Tabla 9, son las que se analizaron estadísticamente, para conocer cuáles de los factores considerados en este estudio influyen significativamente en la respuesta experimental y poder encontrar las condiciones óptimas para obtener almidones modificados químicamente por acetilación.

7.4.1. Grado de sustitución

Se calcularon los grupos acetilo a diferentes tiempos y concentración, el valor máximo de grupos acetilo observados para el almidón de papa china, obtenido fue de 2,4% a los 11 min de reacción y 7% de concentración.

El resultado del contenido de grupos acetilos fue considerado para determinar el grado de sustitución (GS) que está representado en la Figura 3.

Se observa que el porcentaje de acetilos encontrados en el almidón de papa china, utilizando como agente anhídrido acético, alcanza entre 0,7 y 2,4 % de acetilación. Estos resultados guardan relación directa con el grado de sustitución (GS) que equivale al número promedio de grupos-OH que se reemplazaron por grupos $\text{CH}_3\text{-C=O}$ en la molécula de almidón en este caso.

El nivel de sustitución de los grupos hidroxilos a lo largo de la cadena de almidón, se expresa como GS. En la misma Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos durante el proceso acetilación del almidón nativo de papa china.

Se puede observar que el GS de los almidones obtenidos, después del tratamiento con 7% de anhídrido acético, a los diferentes tiempos (7, 9 y 11 min) es mayor, comparado con los tratamientos con 5% y 3% de anhídrido acético. De manera general durante la prueba, el almidón de papa china se acetiló en mayor proporción, al aumentar el tiempo y el porcentaje de concentración de anhídrido acético, en la reacción.

La modificación del almidón presentó un comportamiento inesperado debido a que en el primer paso del experimento (entre 7 y 9 min), el GS aumentó rápidamente para concentraciones de 3 y 5%, contrario a lo sucedido con 7% de concentración, para el cual fue lento. Esta diferencia pudiera deberse a diversos factores como la presencia de diversos compuestos tales como los polifenoles (Millán-Testa *et al.*, 2005) que están presentes en esta raíz; estos inicialmente reaccionan con el reactivo usado para la acetilación del almidón (Rutenberg y Solarek, 1984).

La sustitución se lleva a cabo en los grupos -OH de los carbonos 2, 3 y 6, que son los menos impedidos estéricamente a lo largo de la amilosa y que pueden ser sustituidos más fácilmente. El GS también se va a ver limitado por la disponibilidad de los grupos -OH dentro de la cadena de almidón, dado que la reacción siempre va a comenzar por el carbono que se encuentre más libre para reaccionar, en este caso el C_6 (Prieto-Méndez, y *col.*, 2010)

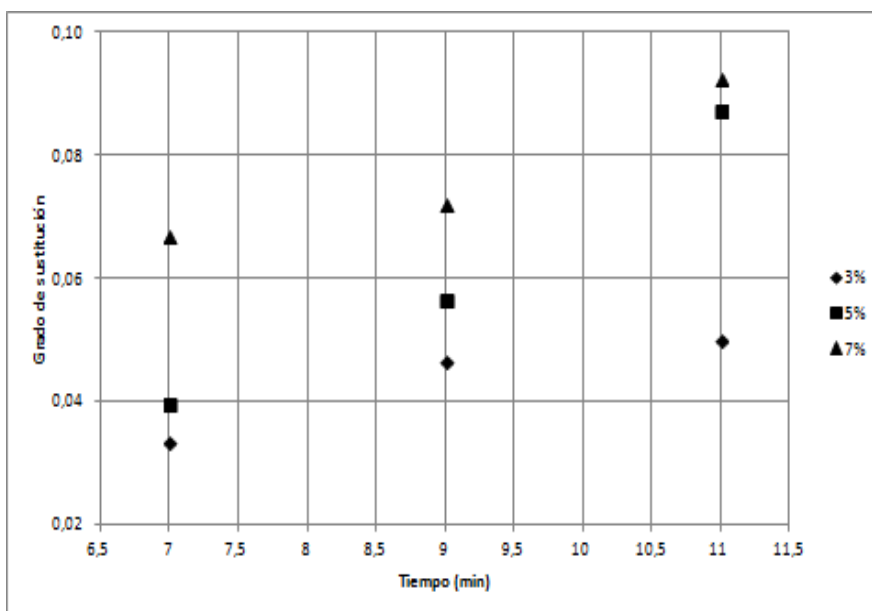


Figura 3 Grado de sustitución (GS) de acetatos de almidón en función del tiempo de reacción en almidón de papa china.

Los porcentajes de acetilación y los grados de sustitución alcanzados en almidón de papa china se asemejan a los reportados en almidones acetilados de maíz (2,71 a 4,44% y 0,11 a 0,17, respectivamente) utilizando anhídrido acético al 10% (Liu, *et al.*, 1997). También en almidón de *Canavalia ensiformis* acetilado con anhídrido acético al 8 % con diferentes condiciones, se cuantificó un contenido de grupos acetilos entre 1.5 y 2.3 % y un GS entre 0.057y 0.091 (Betancur-Ancona, *et al.*, 1997). Igual se ha reportado un GS de 0.04 para almidón acetilado de plátano macho (Bello-Pérez, y *col.*, 2002).

Así mismo, se han reportado estudios en almidones extraídos de leguminosas, el GS en los almidones de garbanzo tratado con anhídrido acético fue de 0.066, para los almidones de garbanzo fue de 0.059 y en los almidones extraídos de ejote (habichuelas) fue de 0.057 (Prieto-Méndez, y *col.*, 2010). También, se reportan valores bajos en el GS para cereales utilizando concentraciones de 6% y 8% en almidón de avena, obteniendo GS de 0.05 y 0.11 respectivamente (Mirmoghtadaie, *et al.*, 2009).

Contrario a los valores reportados por Liu, *et al.*, 1997 y Lawal (2004a) para el almidón de maíz con 10% un valor de GS de 0.03 y con 15% un valor de GS de 0.04. Estas diferencias se pueden explicar por emplear tiempos de reacción cortos (Guerra-Della, y *col.*, 2008).

Los datos de GS del presente estudio son bajos y son similares a los reportados por Betancur, *et al.*, 1997 en la leguminosa *Canavalia ensiformis*, pero menores a los encontrados en almidón acetilado de maíz (0.11-0.17) (Liu, *et al.*, 1997).

Las variaciones en el GS pueden deberse a la utilización de diferentes fuentes de almidón, que presentan contenidos diferentes de amilosa y amilopectina, tamaño y morfología del gránulo y a las condiciones en las que se lleven a cabo la reacción de acetilación, así como en la variación de diferentes parámetros como son el tiempo de reacción y temperatura (Singh, *et al.*, 2004). El bajo GS obtenido en estos almidones los hace aptos para su utilización en la industria de alimentos, ya que la FAO permite la utilización de almidones acetilados con bajo GS. Asimismo, la Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos (FDA) permite en alimentos, almidones con bajo GS, limitándolos a valores menores a 2.5% de grupos acetilos en almidones para uso en la industria (Rincón, y *col.*, 2007).

7.5. ESTIMACIÓN DE LOS EFECTOS, ANÁLISIS DE VARIANZA Y ANÁLISIS GRÁFICO DEL EXPERIMENTO

7.5.1. Comprobación de idoneidad del modelo

Se probó si los supuestos de normalidad, homogeneidad e independencia de los errores observacionales que se realizaron para la implantación del modelo del diseño experimental (factorial 3²) en estudio se cumplían. La prueba de análisis de varianza, se constituye en una herramienta apropiada para el contraste de hipótesis de igualdad de medias entre los tratamientos de los factores. La comprobación de los supuestos antes descritos, se los realiza a través de los residuos y las observaciones experimentales, las cuales son mostradas a continuación en la Tabla 10:

Tabla 10. Observaciones, estimaciones y residuos experimentales

Observaciones	Estimados	Residuos
1,22651	1,31278336	-0,08627461
1,04939	1,22569427	-0,17630573
1,04825	1,05044031	-0,00219031
1,40338	1,48702398	-0,08364401
2,28049	2,27574623	0,00474623
1,49096	1,88551906	-0,39455906
1,75454	1,7542269	0,0003169
2,36305	2,40714432	-0,04409355
1,05225	0,88005625	0,17219191
1,39906	1,31278336	0,08627461
1,40200	1,22569427	0,17630573
1,05263	1,05044031	0,00219031
1,57067	1,48702398	0,08364401
2,27100	2,27574623	-0,00474623
2,28008	1,88551906	0,39455906

1,75391	1,7542269	-0,0003169
2,45124	2,40714432	0,04409355

7.5.1.1. Comprobación del supuesto de normalidad

Mediante la aplicación de la prueba de Ryan-Joinier (similar a Shapiro-Wilk) a los residuos, se obtuvo un nivel de significancia de 0.956, es decir que los mencionados datos provienen de una distribución normal y la suposición del modelo se explica en un 95.6%.

El gráfico de probabilidad normal es una línea recta. Se puede observar que en la Figura 4 este principio se cumple.

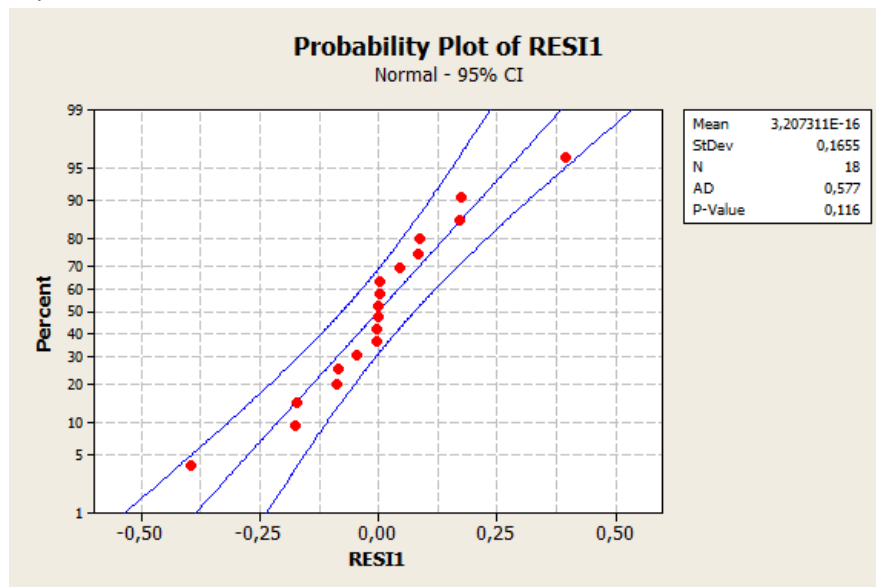


Figura 4. Probabilidad de normalidad

Como se puede ver en la Figura 4 los puntos se ajustan a una línea recta, además las observaciones están dentro de las bandas de los intervalos de confianza; por la tanto, puede decirse que los datos provienen de una distribución normal, pero teniendo en cuenta que en algunos casos, aunque los datos se ajusten a una línea recta puede que los datos no provengan de una distribución normal. Por ello, se planteo la hipótesis para tener una prueba de manera más formal:

H_0 : Los residuos se distribuyen normalmente.

H_1 : Los residuos no se distribuyen normalmente.

Según el valor P obtenido (0.116) mayor que α (0.05), se acepta la hipótesis nula, es decir, no existe suficiente evidencia para rechazar la hipótesis de normalidad de los errores.

1.5.1.2. Comprobación del supuesto de homogeneidad

De acuerdo a lo observado en la Figura 5, los residuales se encuentran centrados en el valor cero y se pueden encerrar en una banda horizontal, lo cual indica que la varianza es constante y no es función creciente de y .

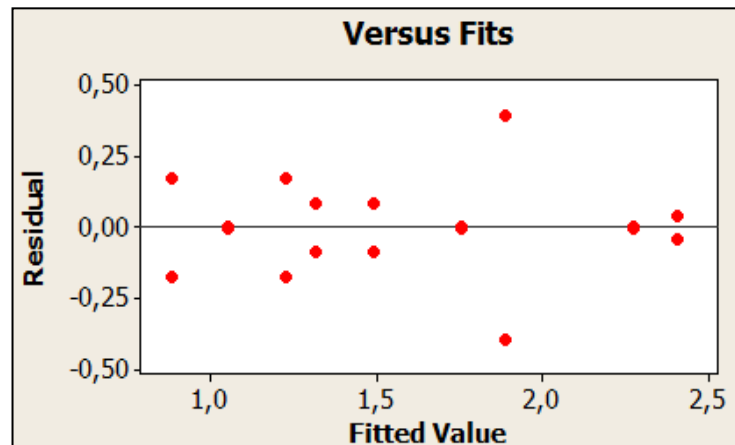


Figura 5. Residuales en función de los valores ajustados

Aplicando una prueba t para evaluar la hipótesis de que los residuales tienen media cero, se encontró que el p-valor es igual a 1, lo cual indica que no existe suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula que indica que los residuales tienen centramiento en cero. Además, la construcción de un intervalo de confianza del 95% para los residuales contiene el valor de cero, lo cual sustenta lo anteriormente dicho.

One-Sample T: RESI1

Test of $\mu = 0$ vs not = 0

Variable	N	Mean	StDev	SE Mean	95% CI	T	P
RESI1	18	0,0000	0,1655	0,0390	(-0,0823, 0,0823)	0,00	1,000

La hipótesis de homogeneidad de la varianza está dada por:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_k^2$$

$$H_1: \sigma_i^2 \neq \sigma_j^2; \forall i \neq j \text{ donde } i, j = 1, 2, 3, \dots, k$$

Como el error tiene aproximadamente una distribución normal, entonces la prueba de Levene tiene un buen desempeño. Según el valor p-valor obtenido, para tiempo (min) (Figura 6) y concentración (%) (Figura 7) de 0,127 y 0,178 respectivamente, mayor que el nivel de significancia α (0.05), se concluye que no hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula de que las varianzas son iguales.

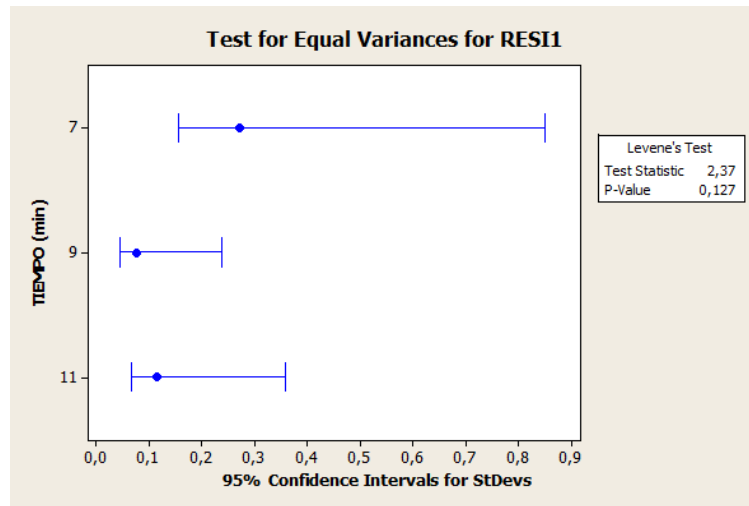


Figura 6. Prueba de Levene para valorar la homogeneidad de la varianza en el factor tiempo (minutos)

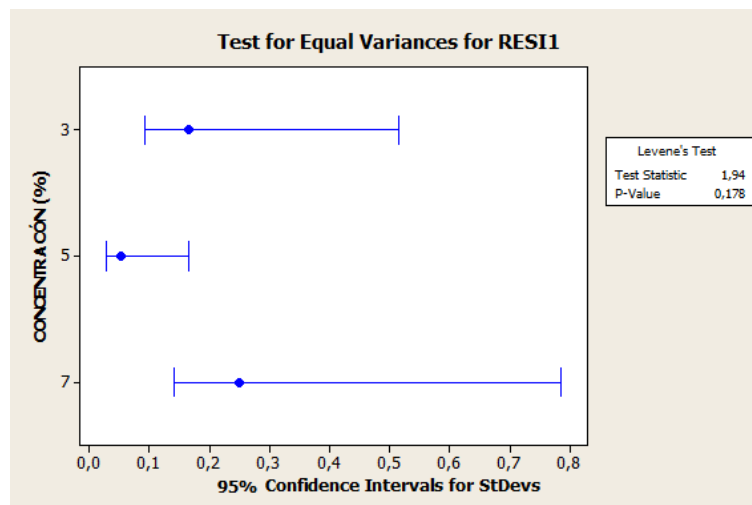


Figura 7. Prueba de Levene para valorar la homogeneidad de la varianza en el factor concentración (%)

1.5.1.3. Comprobación del supuesto de Independencia

La verificación del cumplimiento de independencia de los errores de las observaciones experimentales, se realiza a través de la gráfica entre los valores estimados y los residuos de las observaciones.

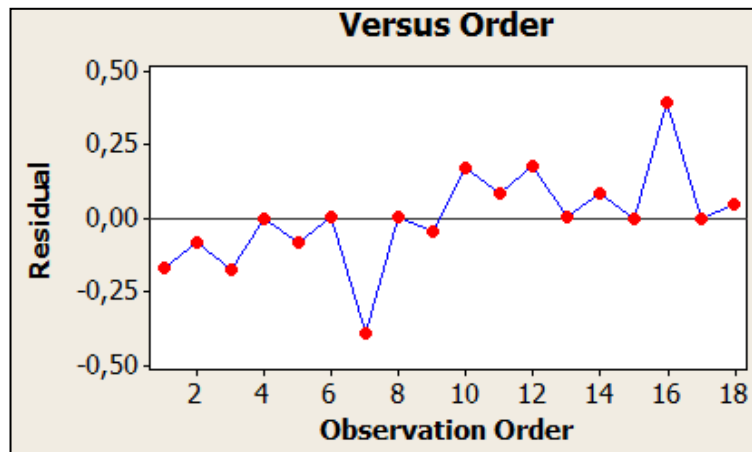


Figura 8. Gráfica prototipo de los residuales que muestran autocorrelación en los errores

De acuerdo con la Figura 8, no hay una clara evidencia de autocorrelación positiva o negativa de los residuales; por lo tanto, se puede concluir que los residuos no siguen ningún patrón, ni tienen una estructura de relación temporal. Numéricamente esto también fue comprobado, debido a que la correlación entre estas dos variables es cero, razones suficientes para concluir que el supuesto de independencia de los errores de las observaciones experimentales fue validado. Adicionalmente se realizó la prueba de rachas, la cual se muestra a continuación.

H0: Los errores son independientes

H1: Los errores no son independientes

Runs Test: RESI1

Runs test for RESI1

Runs above and below K = 0

The observed number of runs = 10

The expected number of runs = 10

9 observations above K. 9 below

* N is small, so the following approximation may be invalid.

P-value = 1,000

El valor P (1,00) es mayor que α (0.05); por tanto, se acepta la hipótesis nula de independencia de los errores.

7.6. ANÁLISIS DE VARIANZA

La tabla que se presenta a continuación se la denomina tabla de análisis de varianza, la cual es un compendio que contiene todos y cada uno de los resultados que se obtienen en dicho análisis.

Multilevel Factorial Design

Factors: 2 Replicates: 2
Base runs: 9 Total runs: 18
Base blocks: 1 Total blocks: 2
Number of levels: 3. 3

General Linear Model: %Acetilación versus CONCENTRACIÓN (%). TIEMPO (min)

Factor	Type	Levels	Values
CONCENTRACIÓN (%)	fixed	3	3. 5. 7
TIEMPO (min)	fixed	3	7. 9. 11

Analysis of Variance for %Acetilación, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
CONCENTRACIÓN (%)	2	2,30563	2,30563	1,15282	22,28	0,000
TIEMPO (min)				2 1,50185	1,50185	0,75092 14,51 0,002
CONCENTRACIÓN (%)*TIEMPO (min)	4	0,72748	0,72748	0,18187	3,52	0,054
Error	9	0,46564	0,46564	0,05174		
Total	17	5,00061				

S = 0,227460 R-Sq = 90,69% R-Sq(adj) = 82,41%

De la tabla ANOVA se puede observar que los factores CONCENTRACIÓN (%) Y TIEMPO (min) tienen efecto significativo sobre el porcentaje de acetilación, puesto que los valores P son menores a un nivel α (0.05); por lo tanto, existe suficiente evidencia para rechazar la hipótesis de igualdad de medias entre los tratamientos de esos factores, esto implica que a diferentes concentraciones y tiempos, el % de acetilación difiere.

Caso contrario ocurre con la interacción donde su Valor-P es superior al nivel de significancia ($\alpha=0.05$), donde se puede determinar que no existen un efecto de interacción entre los dos factores sino que estos actúan de manera independiente sobre el porcentaje de acetilación.

7.7. PRUEBAS DE COMPARACIÓN MULTIPLE

Las pruebas de comparación múltiple se realizaron para determinar entre cuales niveles de los factores de tiempo (min) y concentración (%) del agente, existía diferencia en cuanto al %acetilación. Para estas pruebas, se hizo uso de la prueba de Tukey de separación de medias, como se muestra a continuación:

Tukey Simultaneous Tests

Response Variable %Acetilación

All Pairwise Comparisons among Levels of CONCENTRACIÓN (%)

CONCENTRACIÓN	Difference	SE of	Adjusted
---------------	------------	-------	----------

(%)	of Means	Difference	T-Value	P-Value
5 - 3	0,4649	0,1313	3,540	0,0157
7 - 3	0,8761	0,1313	6,671	0,0002
7 - 5	0,4112	0,1313	3,131	0,0295

Mediante los anteriores resultados, se puede observar que existen diferencias significativas entre los tres niveles de concentración debido a que sus valores P son inferiores al nivel de significancia (5%), lo cual indica que a una concentración de 7% se encuentra el mayor % de acetilación promedio y a una concentración del 3%, se encuentra el menor % de acetilación.

Tukey Simultaneous Tests

Response Variable %Acetilación

All Pairwise Comparisons among Levels of TIEMPO (min)

TIEMPO (min)	Difference of Means	SE of Difference	Adjusted T-Value	P-Value
9 - 7	0,2460	0,1313	1,873	0,2017
11 - 7	0,6975	0,1313	5,311	0,0013
11 - 9	0,4515	0,1313	3,438	0,0183

De acuerdo a los anteriores resultados, se puede observar que no existe diferencia entre los niveles 9 y 7 minutos debido a que su valor P es superior al nivel de significancia (5%), lo cual indica que a un tiempo de reacción de 9 o 7 minutos se encuentra igual % de acetilación promedio.

7.7.1. Distribución de los datos

Con la Figura 9 se puede tener una idea de cómo se distribuyen las observaciones del experimento.

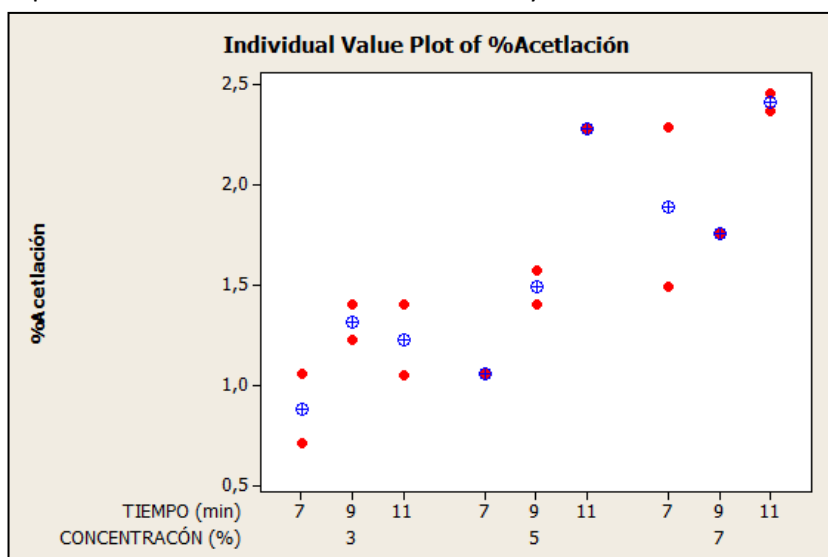


Figura 9. Distribución del porcentaje de acetilación

En la Figura 9 se observa que el mayor porcentaje de acetilación corresponde al tratamiento durante un tiempo de 11 minutos y 7% de concentración. Además, se puede ver que la mayor dispersión en los datos se encuentra en el tratamiento a un tiempo de 7 minutos y 7% de concentración.

7.7.2. Análisis descriptivo del porcentaje de acetilación

1.7.2.1. Efectos principales

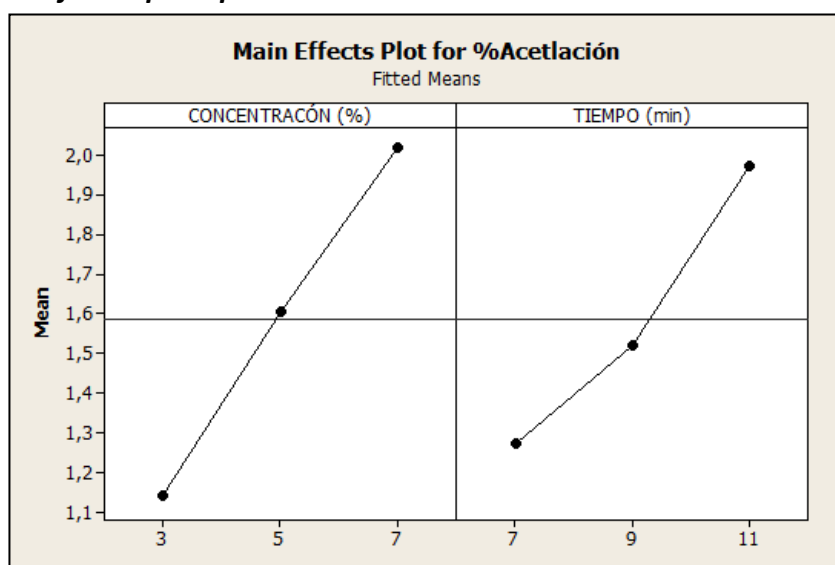


Figura 10. Efectos principales de cada factor

En la Figura 10, se puede observar que el porcentaje promedio de acetilos más altos se obtienen si se emplea una concentración (%) de 7% y un tiempo de 11 min.

7.8. CARACTERIZACIÓN DE LOS ALMIDONES OBTENIDOS

7.8.1. Índice de solubilidad en agua (ISA), índice de absorción en agua (IAA) y poder de hinchamiento (PH)

Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, debido a que su estructura es altamente organizada y que presentan una gran estabilidad por las múltiples interacciones que existen con sus dos polisacáridos constituyentes (amilosa y amilopectina). Sin embargo, cuando se calientan empieza un proceso lento de absorción de agua en las zonas intermicelares amorfas (causadas principalmente por la amilopectina), que son las menos organizadas y las más accesibles, ya que los puentes de hidrógeno no son numerosos ni rígidos como en las áreas más cristalinas (formadas principalmente por moléculas de amilosa). A medida que se incrementa la temperatura, se retiene más agua y el gránulo empieza a hincharse y a aumentar su volumen (Badui, 2006).

Al llegar a determinadas temperaturas, el gránulo alcanza su volumen máximo y pierde tanto su poder de difracción de rayos X como la propiedad de birrefringencia; si se administrara más calor, el gránulo hinchado, incapacitado para retener el líquido, se rompe parcialmente y la amilosa y la amilopectina, fuertemente hidratadas, se dispersan en el seno de la disolución. En este punto se pierden la estructura original y la birrefringencia del granulo; esto va asociado a un aumento de la viscosidad (Badui, 2006) hasta llegar a un máximo llamado pico de viscosidad. Cuando la temperatura de una suspensión acuosa de almidón es superior a la temperatura de gelatinización, los enlaces de hidrógeno se continúan destruyendo, las moléculas de agua empiezan a anexarse a los hidroxilos liberados y los gránulos se continúan hinchando (Aristizábal y Sánchez, 2007). Cuando se degradan los polímeros del almidón (amilosa y amilopectina), se forman fragmentos que generalmente son solubles en agua (Hevia, y col., 2002), esta degradación de los polímeros se ve reflejada en el índice de solubilidad en agua (ISA).

En la Tabla 11, se observa que los valores más altos para el índice de solubilidad en agua (ISA), índice de absorción de agua (IAA) y poder de hinchamiento (PH), se da en los almidones con mayor porcentaje de acetilación y los valores más bajos, para los almidones con menor porcentaje de acetilación.

Tabla 11. Índice de absorción de agua (IAA), índice de solubilidad en agua (ISA) y poder de hinchamiento (PH) determinado para los almidones modificados y nativo

Concentración (%)	Tiempo (min)	%Acetilación	ISA	IAA	PH
3	7	0,88 ^A	2,33	0,87	2,33
	9	1,22 ^A	2,37	0,87	2,38
	11	1,31 ^B	4,91	4,20	4,99
5	7	1,05 ^C	2,59	0,97	2,60
	9	1,49 ^C	3,10	2,72	3,13
	11	2,27 ^D	3,82	4,14	3,87
7	7	1,75 ^E	3,98	3,02	4,03
	9	1,88 ^E	5,01	5,73	5,12
	11	2,41 ^F	6,66	4,78	6,82
NATIVO			2,27	1,57	2,28

En la Tabla 11 se observa que, el ISA, el IAA y el PH son mayores en los almidones que han sido modificados con mayor concentración de anhídrido acético, 7%, y el periodo más extenso de reacción, 11 minutos. Esto debido a que se produce una pérdida paulatina del orden molecular del

almidón y tiene lugar un incremento de la entropía del sistema y por consiguiente, su energía cinética, facilitando el ingreso de las moléculas de agua al interior del gránulo.

Por otra parte, la reacción con anhídrido acético provocó la disrupción de las regiones amorfas, permitiendo así que el hinchamiento de los gránulos ocurriera libremente y aparecieron cargas negativas sobre las moléculas de almidón debido a la ionización de los grupos hidroxilo, generando un fenómeno de repulsión que facilitó la entrada del agua en el interior de los gránulos, con el subsiguiente incremento en tamaño y en volumen (Miles *et al.*, 1985; Karim, *et al.*, 2008). Por esta razón, el poder de hinchamiento como el índice de absorción de agua, se usaron como indicadores de la retención de agua (Hevia, y *col.*, 2002).

Los valores de solubilidad obtenidos para los almidones modificados químicamente a partir de 11min (a concentraciones de 3,5 y 7%), fueron superiores a los reportados para el almidón nativo, ya que los tratamientos, al reducir el grado de cristalinidad por disminución de la capacidad de asociación entre las moléculas almidón, debilitaron la estructura granular, facilitando la lixiviación de material amiláceo al exterior del gránulo, una vez ocurrida la gelatinización. Además, este tipo de modificaciones provocan el acortamiento de las cadenas de amilosa y de amilopectina (depolymerización), disminuyendo su peso molecular e incrementando su capacidad de dispersión en un medio acuoso (Adebawale y Lawal, 2003; Bello-Pérez, y *col.*, 2002; Chen y Jane, 1994).

7.8.2. Perfilamilográfico

Estos resultados se presentan en la Figura 11 y en la Tabla 12. El almidón con mayor porcentaje de acetilación presentó la menor temperatura de empastamiento frente a los almidones con menor porcentaje de acetilación y el almidón nativo, 71,6, 72,3, 72,5 y 76,0°C, respectivamente. Estos resultados sugieren que la introducción de grupos acetilos causó la desorganización de la estructura interna de los gránulos, provocando la disminución de los puentes de hidrógeno intra e inter molecularmente establecidos en las regiones amorfas de los gránulos de almidón. Los resultados obtenidos en este proyecto fueron similares a los resultados obtenidos en almidones modificados de plátano (Rincón, y *col.*, 2007), ñame (Pacheco y Techeira, 2009) y cebada (Bello-Pérez, *et al.*, 2010; Prieto-Méndez, y *col.*, 2010) y arroz (Singh, *et al.*, 2005).

El almidón nativo presentó el mayor valor de viscosidad máxima (1816 cP), seguido del almidón modificado con mayor porcentaje de acetilación (1694 cP). Este resultado sugiere que la disminución de la viscosidad por acetilación pudo ser causada por el desdoblamiento parcial de los enlaces glucosídicos dando como resultado una disminución de la longitud de las cadenas de las moléculas de almidón (Adebawale, *et al.*, 2005). Por otra parte, estudios en almidón de yuca, reportaron reducción en la viscosidad máxima y viscosidad de la pasta caliente por acetilación y por oxidación (Atichokudomchai, *et al.*, 2000). La red parcialmente degradada del gránulo pudo no ser resistente al

tratamiento y por ende, se infiere que no fue capaz de mantener la integridad del gránulo de almidón, de tal manera que se produjo una viscosidad menor.

En relación con la estabilidad (pico de viscosidad de *breakdown*), el almidón acetilado presentó un valor bajo de inestabilidad (773 cP), mientras que el almidón nativo presentó un valor alto de inestabilidad (906 cP). La estabilidad es un valor que da la idea de la fragilidad de los gránulos de almidón durante el calentamiento frente a determinadas fuerzas de corte; los gránulos muy frágiles producen un pico de viscosidad seguido por una caída bien definida de ésta, ya que se destruyen fácilmente con la pérdida de viscosidad. En este sentido, a menor valor de inestabilidad menor será la estabilidad frente a las fuerzas de corte durante el periodo de calentamiento (Lawal y Adebawale, 2005). Por lo tanto, la menor estabilidad presentada por el almidón acetilado, evidenció el efecto de la desorganización intragranular provocada por la introducción de grupos acetilos; los gránulos se destruyeron más fácilmente, por ser más susceptibles a las fuerzas térmicas o mecánicas aplicadas, indicando que las fuerzas de enlaces entre los gránulos de almidón no fueron tan fuertes.

El incremento gradual de la viscosidad durante el período de enfriamiento se debe al restablecimiento de los puentes hidrógeno entre las moléculas de amilosa y amilopectina, dando lugar a la consistencia tipo gel, por la pérdida de calor en el sistema y al proceso de retrogradación que se genera. Este incremento de la viscosidad indica la tendencia de varios constituyentes presentes en la pasta caliente (gránulos hinchados, fragmentos de gránulos hinchados, moléculas de almidón coloidal y dispersas) para asociarse o retrogradar mientras la temperatura de la pasta disminuye (Rincón, y col., 2007).

La viscosidad final del periodo de enfriamiento (a 50°C) y al final del proceso para cada una de las suspensiones de los almidones en estudio, fue 1205 cP y 1238 cP para el almidón modificado con mayor porcentaje de acetilación, 886 cP y 905 cP para el almidón con menor porcentaje de acetilación y 1389 cP y 1413 cP para el almidón nativo. Cuando se enfrían las pastas, el aumento en viscosidad es una propiedad de la tendencia a la reasociación de las moléculas de almidón (restablecimiento de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de amilosa y amilopectina, dando lugar a un gel). Los almidones modificados, sujetos a reordenamiento y al cambio de configuración, son menos propensos a tal reasociación. La introducción de los grupos funcionales para sustituir los grupos oxidrilos, agrupan la formación de los límites de tales fuerzas obligatorias (Lawal, 2004b).

En cuanto al asentamiento (pico de viscosidad de *setback*), reorganización o retrogradación, el almidón acetilado con menor porcentaje de acetilación, presentó un valor superior respecto al almidón acetilado con mayor porcentaje de acetilación (626 y 489 cP, respectivamente). Sin embargo, el almidón nativo presentó un menor valor (427 cP) comparado con los almidones modificados. Molecularmente esto puede explicarse por una mayor cantidad de cadenas lineales que se reorganizan durante el enfriamiento para producir una malla más estructurada que da la característica de un gel más fuerte (Kuakpetoon y Wang, 2001). El término *setback* está relacionado

con la tendencia de los elementos presentes en la pasta caliente a asociarse o retrogradar cuando la temperatura de pasta disminuye; es un índice que permite estimar el grado de retrogradación que ha sufrido la suspensión del almidón. Así, a mayor valor de este índice mayor tendencia del almidón a retrogradar. Cada almidón tiene una tendencia diferente a la retrogradación, la cual está relacionada con el contenido de amilosa, la longitud de la molécula y el estado de dispersión de las cadenas lineales (Bou Rached, y col., 2006), a mayor contenido de amilosa, mayor posibilidad de retrogradar.

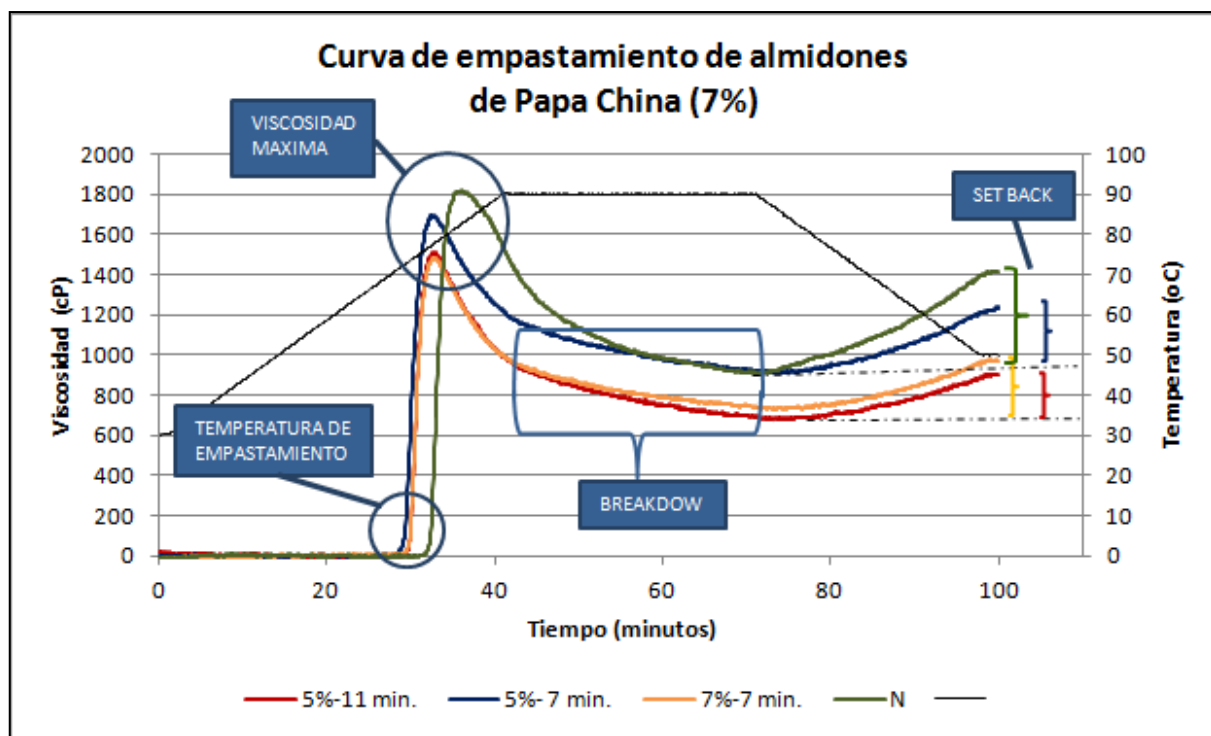


Figura 11. Curva de empastamiento de almidón de papa china (7%).

Tabla 12. Datos de la curva de empastamiento de almidones de papa china

Identificación	%Acetilación	Temperatura de empastamiento (°C)	VMax (cP)	VPC (cP)	VPF (cP)	VMin (cP)	VFinal (cP)	Inestabilidad del gel (cP)	Reorganización (cP)	Consistencia (cP)
[7min; 5%]	1.05	72,3	1512	695	886	678	905	817	626	191
[7min; 7%]	1.75	72,5	1481	742	960	728	970	739	521	218
[11min; 5%]	2.27	71,6	1694	921	1205	907	1238	773	489	284
Nativo	-	76,0	1816	910	1389	905	1413	906	427	479

7.8.3. Viscosidad dinámica

En la Figura 12, se observa cómo se incrementa la viscosidad dinámica a medida que aumenta el porcentaje de acetilos introducidos en las moléculas de almidón. Al aumentar los grados de sustitución (GS), el gel de almidón al 1% toma mayor tiempo para fluir por un tubo capilar. Este

aumento de la viscosidad puede darse debido a que se presentó un enfriamiento de la pasta desde 95°C a 50°C, temperatura a la cual se realizó la medición. Durante la fase de enfriamiento se presentó una reasociación de las cadenas de amilosa, lo cual se ve reflejado en un aumento de la viscosidad (Sodhi y Singh, 2005). En cuanto a la reacción de acetilación, puede suceder que al aumentar GS, la pasta de almidón a una concentración del 1%, se vuelva más estable y por ende, se aumente la viscosidad. Contrario a estos resultados, se ha observado que en almidón acetilado de plátano presenta menor viscosidad que el nativo dado que los grupos acetilos introducidos impiden la reorganización de las cadenas de almidón (Rivas-González, 2009).

En otros estudios realizados, el almidón de plátano acetilado presentó mayor viscosidad que el almidón nativo, mientras que el almidón de maíz acetilado presentó viscosidades menores que la del nativo. (Bello-Pérez, y *col.*, 2002). En cambio, los almidones acetilados de maíz ceroso y de aquellos altos en amilosa, mostraron viscosidades mayores al almidón nativo (Chen y Jane, 1994).

A porcentajes bajos de acetilación (Figura 11) se presentó un aumento mínimo de la viscosidad, mientras que para el valor de 1,31% de acetilos, la viscosidad aumentó considerablemente.

El almidón de papa china modificado a bajos grados de sustitución puede ser utilizado en la confección de caramelos y confites de textura gomosa ya que su pasta caliente es de baja viscosidad que permite utilizarse en concentraciones altas con una fluidez manejable y en el momento del enfriamiento, la retrogradación es mayor produciéndose geles rígidos. Los almidones modificados a porcentajes mayores a 1,31 pueden ser utilizados en la formulación de alimentos congelados ya que poseen mayor viscosidad y presentan menor retrogradación (Brumovsky, sin año).

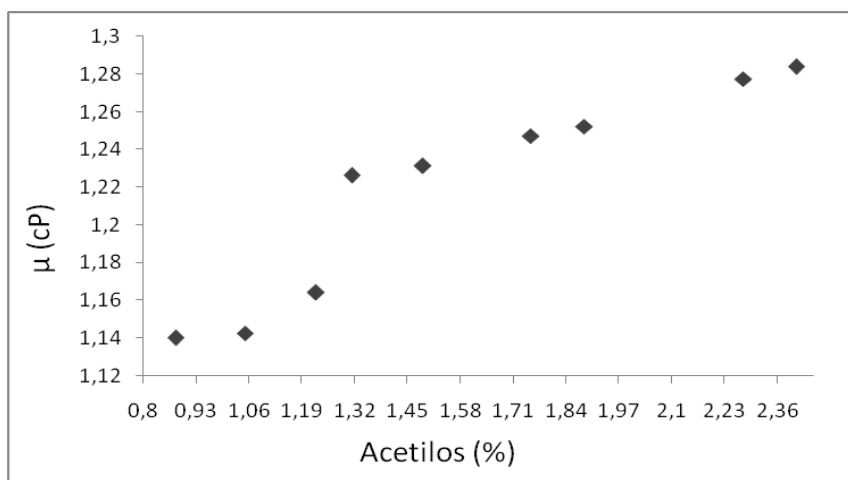


Figura 12. Relación de la viscosidad dinámica con el porcentaje de acetilos de una pasta de almidón de papa china al 1%.

7.8.4. Estabilidad de congelamiento y deshielo

La estabilidad al congelamiento-deshielo del almidón nativo de papa china se incrementó con las modificaciones realizadas (Figura 13), ya que el almidón nativo presentó una menor estabilidad, representada por una mayor cantidad de agua eliminada (44% en el cuarto ciclo de congelamiento).

Todas las modificaciones mejoraron la estabilidad de congelamiento y deshielo, con respecto al almidón nativo. Las modificaciones realizadas a 11 min al 3%, 5% y 7% de anhídrido acético, presentaron gran estabilidad, ya que en el tercer y cuarto ciclo de congelamiento, el porcentaje de agua separada fue bajo. Para el tratamiento a 11 min y 3% se separaron 1.53 y 1.66% de agua en el tercer y cuarto ciclo respectivamente. A 11 min y 5% se separaron 1.25 y 0.92% de agua y a 0.39 y 0.22% de agua. Estos resultados coinciden con los tratamientos que obtuvieron el mayor grado de modificación para cada concentración utilizada (11 min al 3%, 1.31% acetilos; 11 min al 5%, 2.27% acetilos y 11 min al 7%, 2.41%) por lo cual se puede argumentar que la modificación química mejora la estabilidad durante los procesos de congelamiento y deshielo. Esta mejora en la estabilidad confiere propiedades que permite que el almidón de papa china acetilado pueda ser utilizado en alimentos congelados listos para freír u hornear, como son las empanadas, dedos y diferentes pasabocas de este género.

En modificaciones realizadas al almidón de ñame (método alcalino), se presentó un comportamiento parecido al almidón modificado por acetilación; todas las modificaciones mejoraron la estabilidad con respecto al almidón nativo (Pacheco y Techeira, 2009). Para el almidón de plátano se realizaron estudios y se encontró que la acetilación no mejoro la estabilidad durante el primer y segundo ciclo, mientras que en el tercer y cuarto ciclo la estabilidad aumento en comparación con el almidón nativo. En el mismo estudio se determinó que el almidón de maíz acetilado no mejora en ninguno de los ciclos la estabilidad en comparación con el almidón nativo (Bello- Pérez, y *col.*, 2002).

En el almidón nativo de papa china se observó la formación de un gel suave de color blanco y opaco, mientras que en el almidón acetilado, se formó un gel suave y claro, con apariencia translúcida y brillante.

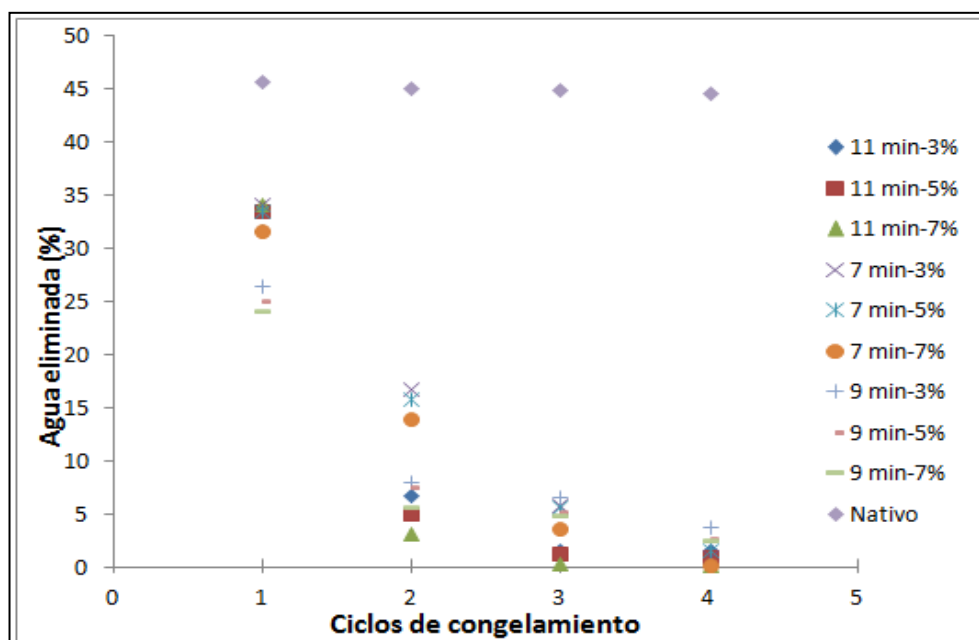


Figura 13. Estabilidad al congelamiento-deshielo para el almidón de papa china nativo y modificado por acetilación

7.8.5. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

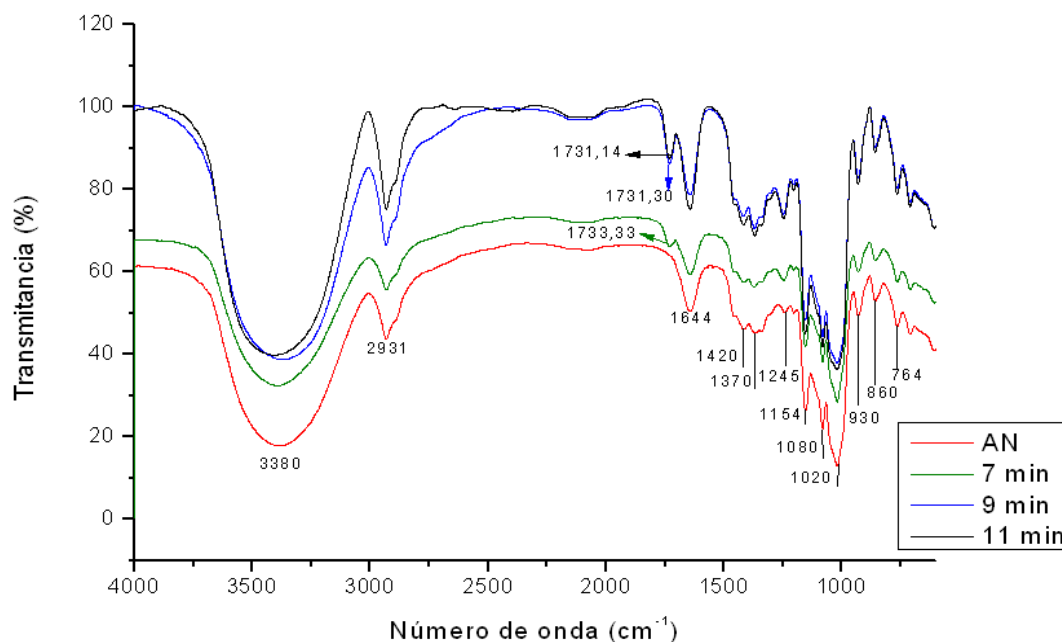


Figura 14. Análisis por FTIR para almidón modificado de papa china al 7% de concentración

Se realizó el análisis FT-IR para determinar los cambios debidos al proceso de acetilación con anhídrido acético. El almidón nativo presentó señales en las bandas que corresponden a las

moléculas de almidón (Mano, *et al.*, 2003). Se presentó una señal leve entre las bandas 930 y 1250 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del grupo C-O (Colthup, *et al.*, 1990). En las Figuras IA Y IB (Anexo I) y 14, se observa una señal leve en el número de onda correspondiente a 1245 cm^{-1} , el cual corresponde específicamente al estiramiento del enlace C-O de los grupos acetilos, este estiramiento ha sido visto en estudios realizados con almidón de plátano acetilado a 1226 cm^{-1} (Guerra-Della, y *col.*, 2008), en almidón de cebada acetilado 1255 cm^{-1} (Prieto-Méndez, y *col.*, 2010). Igualmente en estudios realizados sobre el efecto del tiempo de reacción en la acetilación de almidón de maíz y de plátano demostraron que la señal 1226 cm^{-1} aumenta a medida que el tiempo de reacción aumenta (Guerra-Della, y *col.*, 2008). En este estudio se observa que para 3% (Figura IA) la señal para este número de onda es igual para los tres tiempos, para 5% (Figura IB) a 9 min hay un leve aumento de la señal en comparación con el tiempo 7 min, caso contrario sucedió en el tiempo de 11 min, donde se presentó una disminución de la señal. En 7% (Figura 14) la señal 9 y 11 min es igual y mayor que a 7 min.

En los almidones modificados se presentó una disminución en las señales correspondientes a las vibraciones por tensión (3000-3900 cm^{-1}) y a las vibraciones por flexión (1650 cm^{-1}), este efecto se debe a la introducción del grupo acetilo, corroborando que se realizó la acetilación del almidón de papa china.

Además, se presentó que a medida que se aumenta el tiempo de reacción existe un aumento en la señal en 1730 cm^{-1} , la cual es característica solo del almidón acetilado. En diferentes estudios esta señal aparece, corroborando lo expuesto en este trabajo (Prieto-Méndez, y *col.*, 2010 y Guerra, *et al.*, 2008) y representa las vibraciones en los grupos carboxilo presentes en el almidón acetilado (Xu y Hanna, 2005; Adebajo y Frost, 2004; Aziz, *et al.*, 2004; Xu, *et al.*, 2004 y Colthup, *et al.*, 1990)

En los picos presentados alrededor de la señal 1730 cm^{-1} se observa que para la concentración 3% (Ver Anexo I, Figura IA), los picos poseen la misma intensidad, mientras que para la concentración de 5% (Ver Anexo I, Figura IB) la muestra acetilada a 9 min tiene un pico más pronunciado. En la Figura 15 las muestras acetiladas a 9 y 11 min presentan un estiramiento de la señal más pronunciada para la concentración de 7%. Los picos en la señal 1730 cm^{-1} corroboran que hubo una modificación química por el proceso de acetilación y es prueba irrefutable de la introducción de grupos acetilos dentro de la molécula de almidón de papa china.

7.8.6. Potencial Z

En las Figuras IIA, IIB, IIC y IID (Anexo II), se observa la distribución normal de los datos correspondientes al potencial Z para cada una de las muestras desarrolladas. Cada uno de los resultados presentó un p-valor mayor a 0.05, por lo cual se acepta la hipótesis nula y se concluye que tienen una distribución normal.

Además en la Figura 15 se muestra que el almidón nativo tiene un potencial Z más negativo que las muestras modificadas a 7 min para cada una de las concentraciones. En general para los minutos 9 y 11 de reacción, el potencial Z va disminuyendo, con lo cual se puede decir que se va estabilizando la suspensión de almidón y agua. Según datos bibliográficos presentados en la Tabla 13, el almidón nativo, la modificación a 3% , 5% a 7 min y 7% a 7 y 9 min, presenta un umbral de leve dispersión con lo cual se explica que una parte de almidón se sedimenta y la otra quede dispersa en el agua. Para la modificación realizada 5% a 9 min y 7% a 11 min, la estabilidad de la solución es moderada. El mejor de los tratamientos en cuanto a estabilidad de la solución es 11 min al 5%, este tratamiento logró un valor de potencial Z que lo cataloga como una solución con buena estabilidad.

La mejora en la estabilidad permite que el almidón acetilado con este tratamiento, pueda ser utilizado en helados, debido a que es necesario mantener en suspensión grasa, proteínas y sales. La Tabla 14 muestra cada uno de los valores de potencial Z para cada una de las muestras estudiadas.

En la Figura 16 se muestra la relación del potencial Z con el porcentaje de acetilos introducidos en la molécula de almidón. No existe una relación directa entre los grados de sustitución y el potencial Z, sin embargo se puede decir que para todas las concentraciones a medida que los grados de sustitución aumentaron, el valor absoluto del potencial Z aumentó. El tratamiento a 3% de concentración posee los más bajos grados de sustitución y también poco efecto en el potencial Z, mientras que el tratamiento con 5% tiene un mayor efecto y el tratamiento con 7% vuelve a disminuir este potencial. Éste comportamiento puede explicarse dado que a medida que se aumenta la concentración del anhídrido fue necesario agregar mayor cantidad de NaOH para mantener la reacción, es decir se aumentaron las cargas negativas de los OH^- y por ende, el potencial Z se volvió más negativo. Cuando el potencial Z disminuyó a la concentración 7%, pudo deberse a que así como aumentó la cantidad de base, también se aumentó la cantidad de ácido HCl para terminar la reacción. El ácido aumentó la carga H^+ y por ende disminuyó la negatividad del potencial.

La ionización se puede presentar en grupos funcionales como el $-\text{OH}$, en el caso del almidón, la ionización se puede presentar en el $-\text{OH}$ y por ende, producir cambios en el potencial Z dependiendo de la cantidad de ácido o base adicionada. A bajo pH prevalece la carga positiva (adición de HCl) y a alto pH la carga negativa (mayor adición de NaOH) (Ciencia Abierta, 2001).

En un estudio realizado a lodos, se determinó que cuando se adiciona un agente desestabilizante como el sulfato de aluminio, el potencial Z del agua cruda cambia de -19.68 mV a cero. Al volverse el potencia Z cero, se destabilizaron las cargas de las partículas permitiendo su aglomeración y por lo tanto la eliminación total del agua. Estos resultados sugieren que el potencial Z puede ser como una herramienta para ayudar a la sedimentación rápida o la buena dispersión de partículas dentro de una suspensión (Montellano, y col., 2000).

Tabla 13. Relación entre la estabilidad de una solución y su potencial Z
Fuente: Teheran, 2010.

Estabilidad	PotencialZ (mv)
Muy buena. Dispersión extrema	-100 -60 mv
Buena	-60 -40 mv
Moderada	-40 -30 mv
Umbral de leve dispersión	-30 -15 mv
Umbral de aglomeración	-15 -10 mv
Fuerte aglomeración y precipitación	-5 +5 mv

Tabla 14. Valores de potencial Z para cada uno de los tratamientos

Concentración (%)	Tiempo (min)	% Acetilación	Potencial z (mV)
Almidón nativo			-25,72±0,09
3%	7	0,88	-24,84 ±0,21
	9	1,23	-27,36±0,17
	11	1,31	-29,77±0,15
5%	7	1,05	-21,37±0,79
	9	1,49	-32,11±1,57
	11	2,28	-41,78±2,48
7%	7	1,75	-24,90±1,05
	9	1,89	-27,71±0,30
	11	2,41	-31,32±0,27



Figura 15. Relación del potencial Z y el tiempo de reacción (●) Almidón nativo; (x) 3%; (■) 5%; (▲) 7%.

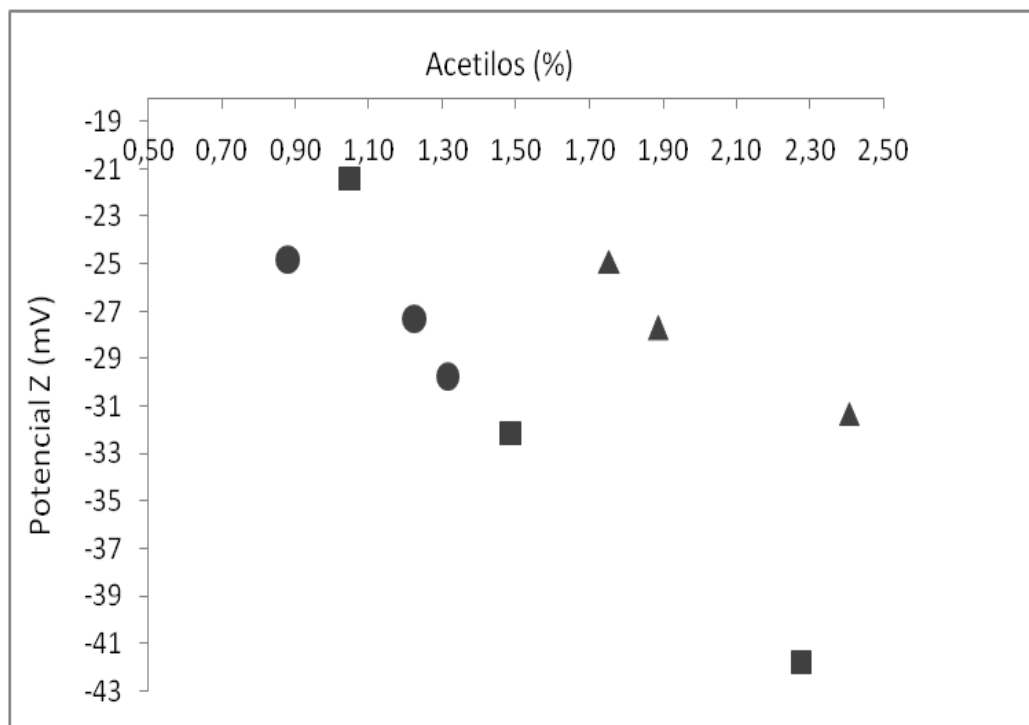


Figura 16. Relación del potencial Z y el porcentaje de acetilos (●) 3%; (■) 5%; (▲) 7%

El estudio del potencial Z permite determinar la estabilidad de una solución de almidón y agua y por ende, decidir su uso dentro de la industria de alimentos, ya sea como aditivo y mejorador de la estabilidad en productos líquidos o de pastelería.

7.8.7. Estabilidad y claridad de pastas

La tabla 15 muestra el porcentaje de transmitancia (%T) para cada una de las muestras acetiladas y el almidón nativo. Todas las muestras acetiladas arrojaron %T mayores que el almidón nativo, con lo cual se puede decir que la modificación química mejoró las propiedades de claridad de pasta. El tratamiento a 7 min y una concentración de 3% de anhídrido acético, obtuvo el valor más bajo de % de Acetilos pero también obtuvo el valor más alto de % T, este resultado nos muestra que una modificación baja produce almidones con una mayor claridad de pasta. Los tratamientos que obtuvieron mayor % de acetilos, arrojaron valores de %T menores a los de las muestras con menor % de acetilos.

Tabla 15 Porcentaje de transmitancia para almidones de papa china modificados y nativo

Concentración (%)	Tiempo (min)	%Acetilación	%Transmitancia
3	7	0,88	28,67
	9	1,22	23,78
	11	1,31	20,83
5	7	1,05	23,22
	9	1,49	23,63
	11	2,27	20,78
7	7	1,75	22,12
	9	1,88	22,00
	11	2,41	21,42
Nativo		-	17,85

En estudios realizados a almidón de makal, camote, yuca y sagú, se encontró que los valores de transmitancia para el camote fueron parecidos al almidón de maíz normal (24,6 y 22,6%); estos valores son similares a los encontrados en el almidón de papa china acetilado para todos los tratamientos excepto el de 3% a 7 min de reacción. Las características de brillantez y opacidad del color de los productos puede verse afectada por la transparencia u opacidad presentada por las pastas de almidón que se emplean como espesantes (Betancur et al., 2001). Los almidones que presentan elevado %T pueden ser utilizados en alimentos como mermeladas, gelatinas y en la elaboración de gomitas en la industria de confitería. Los almidones más opacos pueden ser utilizados en productos poco transparentes, como las mayonesas, los productos cárnicos, las bebidas concentradas tipo néctar o los productos de panificación. El almidón nativo de papa china presenta una baja claridad y puede ser utilizado en productos que no necesiten brillantez o mucha claridad, como los mencionados anteriormente. El almidón acetilado a 7min y 3% de anhídrido acético posee una mayor claridad y puede ser ingrediente de un producto brillante (Betancur-Ancona, *et al.*, 1997).

8. CONCLUSIONES

1. Se demostró que a mayor tiempo y concentración del agente en la reacción, mayor fue el grado de sustitución (GS).
2. La modificación química por el método de acetilación aumentó el índice de absorción de agua (IAA), índice de solubilidad en agua (IAA) y el poder de hinchamiento (PH), dado a que la acetilación incrementó la capacidad de dispersión en medio acuoso y la retención de agua del almidón de papa china.
3. Las variables térmicas y el perfil amilográfico en los almidones modificados, indicaron disminución de la temperatura inicial de gelatinización y el pico de viscosidad máxima, y aumento de la inestabilidad de la pasta. El efecto fue mayor cuando se incrementó el grado de acetilación

afectándose la retrogradación y formándose pastas con menor viscosidad de pico y geles con menor consistencia. Esta disminución en la temperatura de gelatinización y viscosidad pico sugiere un ahorro energético y monetario a la hora de procesar el almidón de papa china como un aditivo.

4. La viscosidad dinámica aumenta a medida que aumenta los grados de sustitución.
5. La modificación aumentó la estabilidad de congelamiento y deshielo, lo que permitiría que el almidón de papa china pudiera ser utilizado en productos congelados listos para hornear.
6. La técnica de espectroscopía de infrarrojo con Transformada de Fourier, corroboró la introducción de grupos acetilos en la molécula de almidón de papa china.
7. El potencial Z demostró que la modificación química puede influir positivamente en la estabilidad de una suspensión y catalogarlo como un aditivo o ingrediente para mejorar las condiciones de suspensión en un alimento.
8. El porcentaje de transmitancia (% T) tuvo un mayor aumento cuando los grados de sustitución (GS) fueron bajos. Esta disminución en la opacidad de la pasta permitiría que el almidón pudiera ser utilizado como un aditivo en productos de apariencia brillante y transparente.
9. De acuerdo a los niveles escogidos para ambos factores se obtuvo almidón de papa china con bajo grado de sustitución, lo que demuestra que estos almidones acetilados pueden ser utilizados en la industria alimentaria como aditivos, ya que se encuentran dentro del rango permitido por la FDA.

9. RECOMENDACIONES

- Hacer estudios de estabilidad, en el tiempo, en productos en los que se haga uso de almidón modificado.
- Llevar a cabo la misma metodología de modificación, pero con el uso de otros agentes, que permita conocer la relación entre el agente acetilante y el porcentaje de acetilos en el almidón modificado de papa china.
- Estudiar las interacciones del agente con el almidón a nivel químico, para comprender el porqué y el cómo modifica algunas propiedades nutricionales del almidón y morfológicas del gránulo de almidón de papa china.
- Buscar alternativas para modificar el almidón de papa china, que permitan obtener cambios más marcados en las propiedades del almidón.

10.BIBLIOGRAFÍA

1. Aboubakar, Njintang, N., Scher, J. and Mbofung, C. (2008). Physicochemical, thermal properties and microstructure of six varieties of taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) flours and starches. ENSAI, University of Ngaoundere, Ngaoundere, Cameroon. *Journal of Food Engineering* 86:294–305.
2. Aboubakar, Njintang, N., Scher, J. and Mbofung, C. (2009). Texture, microstructure and physicochemical characteristics of taro (*Colocasia esculenta*) as influenced by cooking conditions. National School of Agro-Industrial Sciences (ENSAI), University of Ngaoundere, Adamaoua, Cameroon. *Journal of Food Engineering* 91:373–379.
3. Adamson, A.W. and Gast, A. P. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons, New York.
4. Adebawale, K. and Lawal, O. (2003). Functional properties and retrogradation behaviour of native and chemically modified starch of mucuna bean (*Mucuna pruriens*). *J. Sci. Food Agric.* **83**: 1541-1546.
5. Adebawale, K.; Olu-Owolabi, B.; Olawumi, E. and Lawal, O. (2005). Functional properties of native, physically and chemically modified breadfruit (*Artocarpus altilis*) starch. *Ind Crops Prod.* **21**: 343-351.
6. Adebajo, M. O. and Frost, R.L. (2004). Acetylation of raw cotton for oil spill cleanup application: an FTIR and ¹³C MAS NMR spectroscopic investigation. *Spectrochim Acta A* 60, 2315-2321.
7. Alarcón, F. and Dufour, D. (1998). Almidón Agrio de yuca en Colombia. Producción y recomendaciones. Centro Internacional de Agricultura Tropical. Cali, Colombia. **1**: 9-19.
8. Amin, E. S. (1955). The polysaccharides of *Colocasia antiquorum*. *J. Chem. Soc. (Lond.)* Pp. 2411.
9. Amani, N.; Kamenan, A.; Rolland- Sabate, A. and Colonna, P. (2005). Stability of yam starch gels during processing. *Afr. J. Biotechnol.* **4**: 94-101.
10. Anderson, R.; Conway, H. F.; Pheiser, V. F. and Griffin E. L. L. (1969). Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cooking. *Cereal Sci. Today* **14**: 4-12.
11. Aristizábal, J. y Sánchez, T. (2007). Guía técnica para producción y análisis de almidón de yuca. Servicio de Tecnologías de Ingeniería agrícola y Alimentaria. Boletín n°163, Roma: FAO. Pp. 71.
12. Atichokudomchai, N.; Shobsngob, C. and Padvaravinit, S. (2000). Morphological properties of acid-modified tapioca starch. *Starch/ Starke* **52**: 283-289.

13. Aziz, A.; Daik, R.; Ghani, M. A.; Daud, N. I. N. and Yamin, B. M. (2004). Hydroxypropylation and acetylation of sago starch. *Malaysian Journal of Chemistry*. 6. 48-54.
14. Badui, D. S. (2006). *Química de los alimentos*. Cuarta Edición. Editorial Pearson Educación. pp. 81-82.
15. Baidoo, E.A. (sin año). Influence of pre-treatments and storage condition of taro (*Colocasia esculenta* L. Schott.) on functional properties of its flours. Food Research Institute, Okponglo-Accra, Ghana. Pp. 1-8.
16. Bello-Pérez, L.; Contreras, S.; Romero, R.; Solorza, J. y Jiménez, A. (2002) Propiedades químicas y funcionales del almidón modificado de plátano (*Musa paradisiaca* L. var. Macho). *Agrociencia*. **36**:169-180.
17. Bello-Pérez, L.; Agama-Acevedo, E.; Zamudio-Flores, P.; Méndez-Montealvo, G. and Rodríguez-Ambríz, S. (2010). Effect of low and high acetylation degree in the morphological, physicochemical and structural characteristics of barley starch. Centro de Desarrollo de Productos Bióticos, Yautepec, Morelos, México. *Food Science and Technology*. **43**: 1434-1440.
18. Betancur-Ancona, D.; Chel-Guerrero, L. Camelo-Matos, R. and Dávila-Ortiz, G. (2001). Physicochemical and Functional Characterization of Baby Lima Bean (*Phaseolus lunatus*) Starch. *Starch/Stärke*, v. 53, n. 5, p. 219-226.
19. Betancur-Ancona, D.; Chel-Guerrero, L. and Cañizares-Hernández, E. (1997). Acetylated and characterization of Canavalia ensiforme Starch. *J Agric Food Chem*. **45**: 362-378.
20. Betancur-Ancona, D.; Chel-Guerrero, L. Hernández-Medina, M. and Torruco-Uco, J. (2001). Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. [En línea]. Scientific electronic library online, Scielo, 2008, [ref. de 2012-12-10], v. 28, n. 3, Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612008000300031>, ISSN 1678-457X.
21. Bou Rached, L.; Vizcarrondo, C.; Rincón, A. y Padilla F. (2006). Evaluación de harinas y almidones de mapuey (*Dioscorea trifida* L.), variedades blanco y morado. *Arch Latinoamer Nutr*. **56**:375-383.
22. Braverman, J. y Berk, Z. (1967). *Introducción a la bioquímica de los alimentos*. Barcelona, España, Omega S.A.
23. Brumovsky, Lui. Maíz (Zeamays). (sin año). En: Aula Virtual. Universidad Nacional de Misiones. [En línea]. [ref. de 2012-11-18] Disponible en Internet: <http://www.aulavirtual-exactas.dyndns.org/claroline/backends/download.php?url=L01haXoyMDA5LnBkZg%3D%3D&cidReset=true&cidReq=RICIONUTRI>
24. Castro, S. y García, J. (1980). *Flotación, fundamentos y aplicaciones*. Universidad de Concepción Facultad de Ingeniería. Departamento ingeniería metalurgia.

25. Chang, Y-H. and Lii, C-Y. (1992). Preparation of starch phosphate by extrusion. *J. Food Sci.* **57**:203-205.
26. Chen, J. and Jane, J. (1994). Preparation of granular cold-water-soluble starches prepared by alcoholic- alkaline treatment. *CerealChem.* **71**: 618-622.
27. Chen, Z.; Schols, H. and Voragen, A. (2004). Differently sized granules from acetylated potato and sweet potato starches differ in the acetyl substitution pattern of their amylose populations. Laboratory of Food Chemistry, Department of Agrotechnology and Food Sciences, Wageningen University, Bomenweg 2, Wageningen, The Netherlands. *Carbohydrate Polymers*. **56**: 219–226.
28. Chen, Z.; Huang, J.; Suurs, P.; Schols, H. and Voragen, A. (2005). Granule size affects the acetyl substitution on amylopectin populations in potato and sweet potato starches. Laboratory of Food Chemistry, Department of Agrotechnology and Food Sciences, Wageningen University and Research Center, Bomenweg 2, Wageningen, The Netherlands *Carbohydrate Polymers*. **62**: 333–337.
29. Cheng, Y.; Tsai, M. and Tseng, K. (1996). Effect of amylose content on the rheological property of rice starch. *Cereal chemistry*. **73** (4): 415-420.
30. Ciencia Abierta. (2001). Coagulación y Floculación de Contaminantes del Agua.vol. 15.
31. Colthup, N.; Daly, L. H. and Wiberley, S. E. (1990). Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. *Academic Press*, New York, USA.
32. CORPOICA. (2003). Concepción de un modelo de agroindustria rural para la elaboración de harina y almidón a partir de raíces y tubérculos promisorios, con énfasis en los casos de achira, arracacha y ñame. Tibaitatá.
33. Cousidine, D. M. (1982). *Foods and Food Production Encyclopedia*. John Wiley Inc., New York, p.142.
34. Craig, S.A.S.; Maningat, C.C.; Seib, P.A. and Hosney, R.C. (1989). Starch paste clarity. *Cereal Chemistry*. **66**:173-182.
35. De Graaf, R. A.; Broekwoelofs, A. and Janssen, L.P.B.M. (1998). The acetylation of starch by reactive extrusion. *Starch*. **50**(5):198-205.
36. Della, V.D. (2007). Efecto del nivel de acetilación en las características morfológicas y moleculares del almidón de plátano (*Musa paradisiaca L.*). Tesis de maestría del Centro de Desarrollo de Productos Bióticos de Yautepec, Morelos.
37. Eliasson, A. C. and Ryang, H. K. (1992). Changes in rheological properties of hydroxipropyl potato starch paste during freeze-thaw treatments. *Journal of Texture Studies*. **23**: 279-296.

38. Englberger, L.; Schierle, J.; Marks, G. and Fitzgerald, M. (2003). Micronesian banana, taro, and other foods: newly recognized sources of provitamin A and other carotenoids. Nutrition Program, Division of International Health, School of Population Health, University of Queensland. *Journal of Food Composition and Analysis*. **16**: 3–19.
39. Espín, S.; Villacrés, E. y Brito, B. (2003). Caracterización físico - química, nutricional y funcional de raíces y tubérculos andinos. *Revista Centro Internacional de la Papa*: Pp. 101-107.
40. Fellows, P. y Sala, J.F. (2000). *Tecnología del proceso de los alimentos: principios y prácticas. Ciencia y tecnología de alimentos*. Acribia, pp. 97-124. Colombia. Pp. 1-2.
41. Gidley, M.J. (1987). Factors affecting the crystalline type (A-C) of native starches and model compounds: A rationalization of observed effects in terms of polymorphic structures. *CarbohydratesResearch*. **161**: 301-304.
42. Gómez, N. (1983). Rendimiento de la papa china (*Colocasia esculenta* Schott) en el trópico perhúmedo en función de sistemas y distancias de siembra. Colciencias. Universidad del Valle. Facultad de Ingeniería. Departamentos de procesos químicos y Biológicos-Sección de alimentos. Cali.
43. González-Soto, R.; Vega, B.; García-Suarez, F.; Agama-Acevedo, E. and Bello-Pérez, L. (2011). Preparation of spherical aggregates of taro starch granules. Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del IPN, Yau-tepec, Morelos, México. *Food Science and Technology*. **44**: 2064-2069.
44. Graaf, R. A.; Broekroelofs, G. A.; Janssen, L. P. B. M. and Beenackers, A. A. C. M. (1995). The kinetics of the acetylation of gelatinized potato starch. *Carbohydrate Polymers*. **28**: 137-144.
45. Graaf, R.A.; Broekroelofs, A. and Janssen, L.P.M. (1988). The acetylation of starch by reactive extrusion. *Starch/Stärke*. **50(5)**: 198-205.
46. Guerra-Della, D.; Rivas-González, M.; González-Soto, R. A.; Solorza-Feria, J. y Bello-Pérez L. A. (2007). Obtención de Almidón Acetilado de Plátano con Alto Grado de Sustitución. Centro de Desarrollo de Productos Bióticos. IX Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos y V Foro de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Guanajuato, Guanajuato, México.
47. Guerra-Della, D.; Bello-Pérez, L.; González-Soto, R. A.; Solorza-Feria, J. y Arámbula-Villa, G. (2008). Efecto del tiempo de reacción en la acetilación de almidón de plátano. *Revista mexicana de Ingeniería Química*, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, México. **7** (3): 283-291.
48. Hevia, F.; Berti, M.; Wilckens, R. y Yévenes, C. (2002). Contenido de proteína y algunas características del almidón en semillas de amaranto (*amaranthus spp.*). Cultivado en Chillan, Chile. Facultad de Ingeniería Agrícola, Universidad de Concepción, Casilla, Chillán, Chile. **30** (1).
49. Hong, G. P. and Nip, W. K. (1990). *Functional properties of precooked taro flour in sorbets*. Food Chem. **36**: 261.

50. Huang, A. S.; Titchenal, C. A. and Meilleur, B. A. (2000). Nutrient Composition of Taro Corms and Breadfruit. Department of Food Science and Human Nutrition, University of Hawaii, Honolulu. *Journal of food composition and analysis*. **13**: 859-864.
51. Huang, C.; Chen, W. and Wang, C. (2007). Comparison of Taiwan paddy- and upland-cultivated taro (*Colocasia esculenta* L.) cultivars for nutritive values. Food and Nutrition Department, Providence University, Shalu, Taichung 43301, Taiwan. Pp. 250-256.
52. Huang, J.; Schols, H.; Jin, Z.; Sulmann, E. and Voragen, A. (2007a). Characterization of differently sized granule fractions of yellow pea, cowpea and chickpea starches after modification with acetic anhydride and vinyl. Laboratory of Food Chemistry, Department of Agrotechnology and Food Sciences, Wageningen University, Bomenweg. *Carbohydrate Polymers*. **67**: 11–20.
53. Huang, J.; Schols, H.; Klaver, R.; Jin, Z. and Voragen, A. (2007b). Acetyl substitution patterns of amylose and amylopectin populations in cowpea starch modified with acetic anhydride and vinyl. Laboratory of Food Chemistry, Department of Agrotechnology and Food Sciences, Wageningen University, Bomenweg 2, The Netherlands. *Carbohydrate Polymers*. **67**: 542–550.
54. Huang, J.; Schols, H.; Jin, Z.; Sulmann, E. and Voragen, A. (2007c). Pasting properties and (chemical) fine structure of acetylated yellow pea starch is affected by acetylation reagent type and granule. School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, 170 Huihe Road, Wuxi 214036, Jiangsu Province, People's Republic of China. *Carbohydrate Polymers*. **68**: 397-406.
55. Huang, J.; Zhang, P.; Chen, Z. and Li, H. (2010). Characterization of remaining granules of acetylated starch after chemical surface gelatinization. College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Weiyang District, Xi'an, Shaanxi Province, China. *Carbohydrate Polymers*. **80**: 215–221.
56. Hunter, R. J. (1981). Zeta Potentia in Colloid Science. Principles and Applications. Academic Press.
57. Hurtado, J. (1997). Valorización de las amiláceas "no – cereales" cultivadas en los países andinos: Estudio de las propiedades fisicoquímicas y funcionales de sus almidones y de la resistencia a diferentes tratamientos estresantes. Trabajo de grado (Ingeniería de Alimentos). Universidad Jorge Tadeo Lozano. Facultad de Ingeniería de Alimentos, Santafé de Bogotá. 164 p.
58. Jane, J.; Shen, L.; Chen, J.; Lim, S.; Kasemsuwan, T. and Nip, W. K.. (1992). Physical and Chemical Studies of Taro Starches and Flours. *Cereal Chem*. **69**(5):528-535.
59. Jane, J. L.; Kasemsuwan, T.; Leas, S.; Zobel, H. and Robyt, J. F. (1994). Anthology of starch granule morphology by scanning electron microscopy. *Starch/Stärke*. **46**:121-129.
60. Jarowenko, W. (1986). Acetylated starch and miscellaneous organic esters. *Modified Starches: Properties and Uses*, (O. B. Wurzburg, Ed.). CRC Press, Boca Raton, FL., USA. pp. 64–73.

61. Karim, A.; Nadiha, M.; Chen, F.; Phuah, Y.; Chui, Y. and Fazilah, A. (2008). Pasting and retrogradation properties of alkali-treated sago (*Metroxylonsagu*) starch. *Food Hydrocol.* **22**: 1044-1053.
62. Kaur, L.; Singh, J. and Singh, N. (2004). Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. *Carbohydr. Polym.* **55**: 211-223.
63. Kaur, L.; Singh, J. and Singh, N. (2006). Effect of crosslinking on some properties of potato (*Solanum tuberosum* L.) starches. *Journal of Science Food and Agriculture*. **86**: 1945-1954.
64. Kim, Ch-T.; Kyonggi, D.; Shin, F. F.; Champagne, E. T. and Diagle, K. (1999). Effects of phosphorylating salts and temperature on the preparation of rice starch phosphates by extrusion. *Starch*. **51**(8-9): 260-286.
65. Kuakpetoon, D. and Wang, Y. J. (2001). Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. *Starch/Starke*. **53**: 211-218.
66. Lawal, O. (2004b). Composition, physicochemical properties and retrogradation characteristics of native, oxidized, acetylated and acid-thinned new cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) starch. *Food Chem.* **87**: 204-218.
67. Lawal, O. (2004a). Succinyl and acetyl starch derivatives of a hybrid maize: physicochemical characteristics and retrogradation properties monitored by differential scanning calorimetry. Department of Chemical Sciences, Olabisi Onabanjo University, Ago-Iwoye, Ogun State, Nigeria. *Carbohydrate Research*. **339**: 2673-2682.
68. Lawal, O. and Adebawale, K. (2005). Physicochemical characteristics and thermal properties of chemically modified jack bean (*Canavalia ensiformis*) starch. *Carbohydr. Polym.* **60**: 331-341.
69. Lee, D.; Liu, H.; Pan, D. and Corke, H. (1999). General Application of Raman Spectroscopy for the Determination of Level of Acetylation in Modified Starches. *American Association of Cereal Chemists*. **76** (3): 439-443.
70. Lewis, M.; Zapico, J. y Barrio, J. (1993). Propiedades físicas de los alimentos y de los sistemas de procesado. *Ciencia y tecnología de los alimentos*. Zaragoza, España, Editorial Acribia.
71. Lineback, D. R. (1984). The starch granule organization and properties. *Bakers Digest*. **13**: 16-21.
72. Liu, H.; Ramsden, L. and Corke, H. (1997). Physical properties and enzymatic digestibility of acetylated ae, wx, and normal corn starch. *Carbohydr. Polym.* **34**: 283-289.
73. Liu, H.; Ramsden, L. and Corke, H. (1998). Physical properties of crosslinked and acetylated normal and waxy rice starch. *Starch/Stärke*. **51**(7): 249-252.

74. Mano, J. F.;Koniarova, D. and Reis, R. L. (2003). Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *Journal of MaterialsScience*.**14**, 127-135.
75. Mantilla, C.; Pedraza, J. y Laverde, D. (2008). Utilización de Estudios de Potencial zeta en el Desarrollo de un Proceso Alternativo de Flotación de Mineral Feldespático. Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente. Universidad Industrial de Santander,.Bucaramanga. *Revista Dyna*. 154, pp. 65-71.
76. Mark, A. M. y Mehlretter, C. L. (1972). Facile preparation of starch triacetates.*Starch/Stärke*.**24**:73-76.
77. Meza, K.; Bello, L.; Contreras, S. and Paredes, O. (2001). Functional proper ties of corn, banana and potato starch blends. *ActaCient. Venez*. **52**: 62-67.
78. Millán-Testa, C. E.; Méndez-Montealvo, M. G.; Ottenhof, M. A.;Farhat, I. A. y Bello-Pérez, L. A. (2005). Determination of the molecular and structural characteristics of okenia, mango, and banana starches. *Journal ofAgricultural and Food Chemistry (ACS)*. **53**:495-501.
79. Miles M, Morris V, Orford P, Ring S. (1985). The roles of amylose and amylopectin in gelation and retrogradation of starch. *Carbohydr. Res*. **135**: 271-281.
80. Mirmoghtadaie, L., Kadivar M. and Shahedi, M. (2009). Effects of cross-linking and acetylation on oat starch properties. Department of Food Science and Technology, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran. *FoodChemistry***116**: 709–713.
81. Montellano, L., Piña, M., Sánchez, L. and Sandoval, L. (2000). Potencial Zeta como una herramienta para determinar la aglomeración de las partículas en la reducción del volumen del lodo a disponer. Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales; AIDIS. Ciencia y conciencia compromiso nacional con el medio ambiente: memorias técnicas. México, D.F, p.1-15.
82. Morales, R. (1969). Características físicas, químicas y organolépticas del almidón de “achira”. In Revista de la Academia Colombiana de Ciencias exactas, físicas y naturales. Bogotá, Colombia.**13** (51): 357-368.
83. Moy, J. H. and Nip, W. K. (1983). Processed food. Page 261 in: Taro: A Review of *Colocasiaesculenta*and Its Potentials. J.-K. Wang, ed. University of Hawaii Press: Honolulu.
84. Njintang, Y.N. and Mbofung, C. M. F. (2003). Development of taro (*Colocasiaesculenta* (L.) Schott) flour as an ingredient for food processing: effect of gelatinisation and drying temperature on the dehydration kinetics and colour of flour. Department of Biological Sciences, Department of Food Science and Nutrition, Faculty of Sciences, University of Ngaoundere, Ngaoundere, Cameroon. *Journal of Food Engineering*. **58**: 259-265.
85. Njintang, Y.N.; Mbofung, C.M.F.; Moates, G.K.; Parker, M.L.; Craig, F.; Smith, A.C. and Waldron, W.K. (2007). Functional properties of five varieties of taro flour, and relationship to creep

recovery and sensory characteristics of achu (taro based paste). Department of Biological Sciences, Faculty of Sciences, Higher School of Agro Industrial Sciences, ENSAI, University of Ngaoundere, Adamaoua, Cameroon. *Journal of Food Engineering*. **82**: 114-120.

86. Njintang, Y.N.; Mbofung, C.M.F.; Abdou, A.; Aboubakar; Parker, M.; Faulk, C.; Smith, A.; Graham, M.; Bennett, R. and Waldron, W.K. Major constraints associated with the use of taro (*Colocasia esculenta*) flour as raw material for the preparation of achu. (1997). Department of Biological Sciences, Department of Food Science and Nutrition, School of Agro-industrial Sciences, University of Ngaoundéré, Cameroon. *Agro-Food Enterprises*. Pp. 1-7.
87. Pacheco de Delahaye, E. y Techeira, N. (2009). Propiedades químicas y funcionales del almidón nativo y modificado de ñame (*Dioscorea alata*). *Asociación Interciencia, Venezuela*. **34** (4): 280-285.
88. Palomino, C.; Molina, Y. y Pérez, E. (2010). Atributos físicos y composición química de harinas y almidones de los tubérculos de *Colocasia esculenta* L. *Schottia Xanthosomas agittifolium* L. Schott. Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. **36** (2): 58-66.
89. Payne, J. H.; Ley, G. J. and Akau, F. (1938). Processing and chemical investigations of taro. *Hawaii Agric. Exp. Stn. Bull.* 86.
90. Pérez, E. y Pacheco, E. (2005). Características químicas, físicas y reológicas de la harina y el almidón nativo aislado de *Ipomoea batata*. *Acta Cient. Venez.* **56**: 12-20.
91. Pérez, E.; Schultz, F. y Pacheco, E. (2005). Characterization of some properties of starches isolated from *Xanthosomas agittifolium* (tannia) and *Colocasia esculenta* (taro). Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Los Chaguaramos Caracas, Venezuela. **60**: 139-145.
92. Piedrahita, C.A. y Gómez, N. (1985). Producción, valor nutritivo e industrialización de la papa china (*Colocasia esculenta* L. Schott) en Colombia. Universidad del Valle. Facultad de Ingeniería. Departamentos de procesos químicos y Biológicos-Sección de Alimentos. Cali, Colombia. Pp. 1-4.
93. Plucknett, D.L.; De la Pena, R.S. and Obrero, F. (1970). Taro (*Colocasia esculenta*). *Field Crop Abstr.* **23**: 413– 426.
94. Prieto-Méndez, J.; Trejo-Cárdenas, C.; Prieto-García F.; Méndez-Marzo, M.; Bello-Pérez, L. y Román-Gutiérrez, A. (2010). Acetilación y caracterización del almidón de cebada. Centro de Investigaciones Químicas. Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo–México. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*. **6**(1): 32-43.
95. Proaño y Estrada. (1992). Estudio de la papa china y sus posibles usos industriales. Revista de información Técnico-Científica. *Politecnica*. Vol XVII, n.1.

96. Rincón, A.; Bou, L.; Aragoza, L. y Padilla, F. (2007). Efecto de la acetilación y oxidación sobre algunas propiedades del almidón de semillas de Fruto de pan (*Artocarpusaltilis*). Unidad de Análisis de Alimentos, Facultad de Farmacia, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. *Archivos latinoamericanos de nutrición*. **57** (3): 1-8.
97. Rivas-González, M.; Zamudio-Flores, P. y Bello-Pérez, L. (2009). Efecto del grado de acetilación en las características morfológicas y fisicoquímicas del almidón de plátano. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Distrito Federal, México. **8** (3): 291-297.
98. Rodríguez, E.; Fernández, A.; Alcalá, L. y Ospina, B. (2006). Reología de suspensiones preparadas con harina precocida de yuca. *Ingeniería & Desarrollo*. Universidad del Norte. **19**: 17-30.
99. Rutenberg, M.W. and Solarek, D. (1984). Starch derivatives: Production and uses. *Starch Chemistry and Technology*, 2nd Ed. Wistler, R. L.; BeMiller, J. N.; Paschall E. F. (Eds.). Academic Press, New York. pp. 311-366.
100. Sánchez-Rivera, M.M.; García-Suárez, F.J.L.; Velásquez del Valle, M.; BuierezMeraz, F. and Bello-Pérez, L.A. (2005). Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *CarbohydratePolymers*. **62**, 50-56.
101. San Martín-Martínez, E.; Aguilar-Méndez, M. A.; Espinosa-Solares, T.; Pless, R. C. and Quintana, Z. D. (2004). Starch phosphate produced by extrusion: Physical properties and influence on yogurt stability. *Starch*. **56**: 199-207.
102. Singh, J.; Kaur, L. and Singh, N. (2004). Effect of acetylation on some properties of corn and potato starches. *Starch/Starke*. **56**: 586-601.
103. Singh, J.; Kaur, L. and McCarthy, O.J. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications. *Food Hydrocoll.* **21**, 1-22.
104. Singh, S. N. and Singh, N. (2005). Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. Department of Food Science and Technology, Guru Nanak Dev University, Amritsar, India. *Journal of Food Engineering*. **70**: 117-127.
105. Sodhi, N., S. and Singh, N. (2005). Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. *Journal of Food Engineering*. **70**: 117-127.
106. Sugimoto, Y.; Nishihara, K. and Fuwa, H. (1986). Some properties of taro (*Ishikawa-wase and Takenokoimo*) and yam (*Iseimo and Nagaimo*) starch. *J. Jpn. Soc. Starch Sci.* **33**: 169.
107. Teheran, J. (2010). El potencial Zeta y la salud. Quisoma. Centro Bioenergético. Disponible en: <http://qisomamedicina.blogspot.com/2010/12/el-potencial-zeta-y-la-salud.html>

108. Thomas, D.J. and Atwell, W A. (1999). Starch structure. *Starches. Practical guide for the food industry*. Eagan Press Handbook Series. St. Paul, MN. pp. 1-12.
109. Tu, C. C.; Nip, W. K. and Nakayama, T. O. M. (1979). Starch and flour from taro. *Small-Scale Processing and Storage of tropical Root Crops*. D. L. Plucknett, ed. Westview Press: Boulder, CO. Pp. 249.
110. Wilkins, M.R.; Wang. P.; Xu, L.; Niu, Y.;Tumbleson, M.E. and Rausch, D. (2003). Viariability in starch acetylation efficiency from commercial waxy corn hybrids. *Cereal Chemistry*. **80**(1):68-71.
111. Wurzburg, O. B. (1964). Acetylation. *Methods in Carbohydrate Chemistry*,(R.L.Whistler, R.J. Smith y M.L. Wolf from eds.). Academic Press, NewYork, USA. pp4: 240-241.
112. Wurzburg, B. (1986). Forty years of industrial starch research. *CerealFood World* **31**: 897-903.
113. Xu, Y. y Hanna, M. A. (2005). Preparation and properties of biodegradable foams from starch acetate and poly (tetramethyleneadipate-coterephthalate). *Carbohydrate Polymers* **59**, 521-529.
114. Xu, Y.; Miladinov, V. and Hanna, M. A. (2004). Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution. *Cereal Chemistry*.**81** (6): 735-740.
115. Zamudio-Flores, P.; Vargas-Torres, A.; Gutiérrez-Meraz, F. y Bello- Pérez, L. (2010). Caracterización fisicoquímica de almidones doblemente modificados de plátano. *Agrociencia, Colegio de Postgraduados Texcoco, México*. **44** (3): 283-295.
116. Zeta-Meter, Inc. (Sin año). Potencial Zeta: *Un Curso Completo en 5 Minutos*.

11.ANEXO I (Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier)

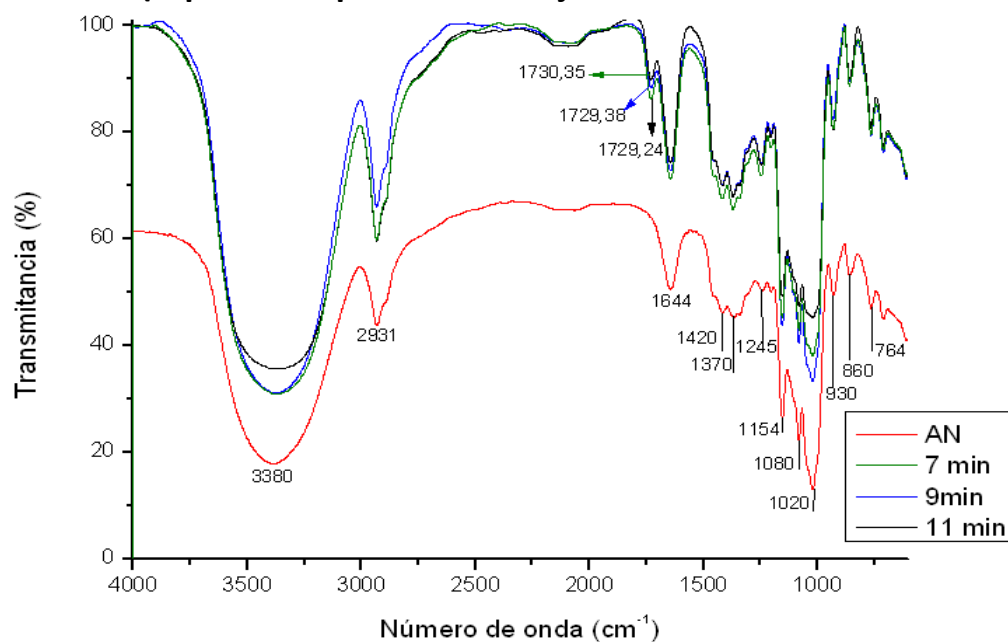


Figura IA. Análisis por FTIR para almidón modificado al 3% de concentración

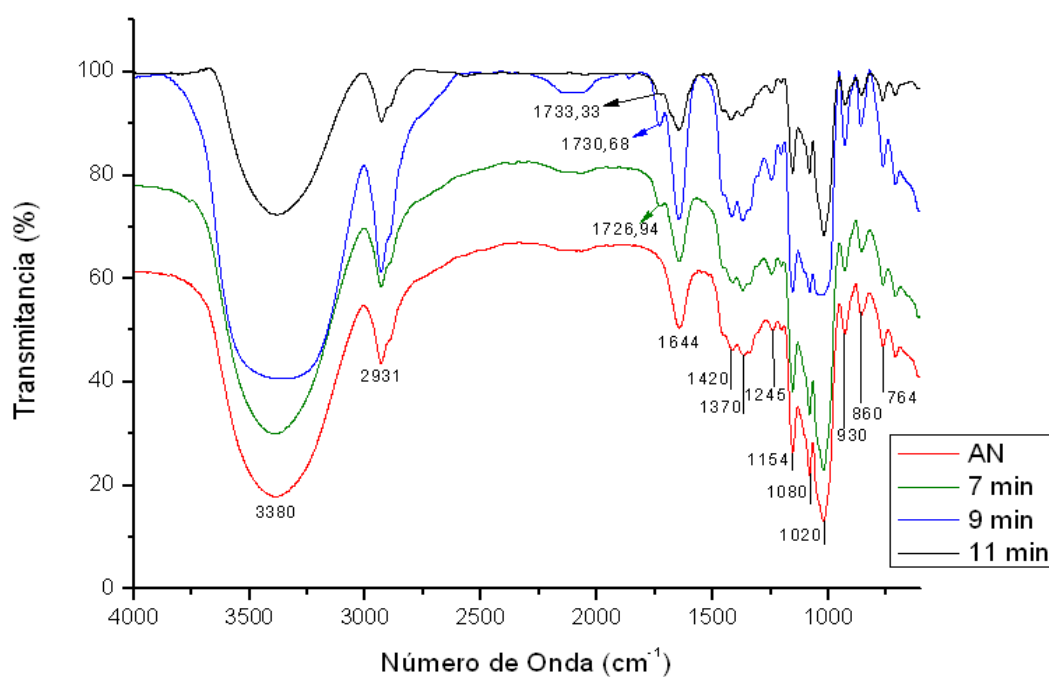


Figura IB. Análisis por FTIR para almidón modificado al 5% de concentración.

12.ANEXOS II (Potencial Z)

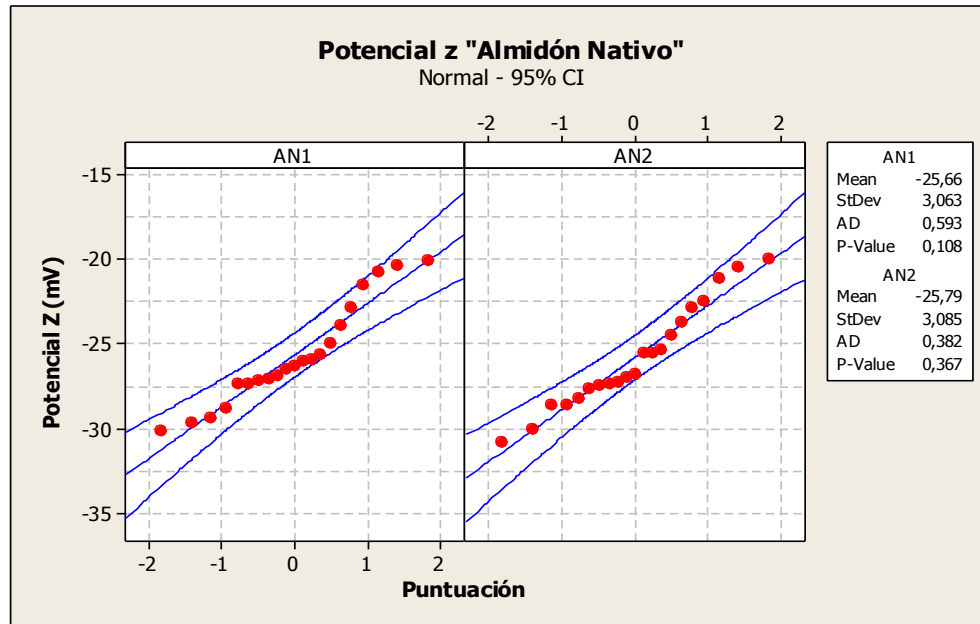


Figura IIA. Probabilidad normal para los datos del potencial Z en el almidón nativo.

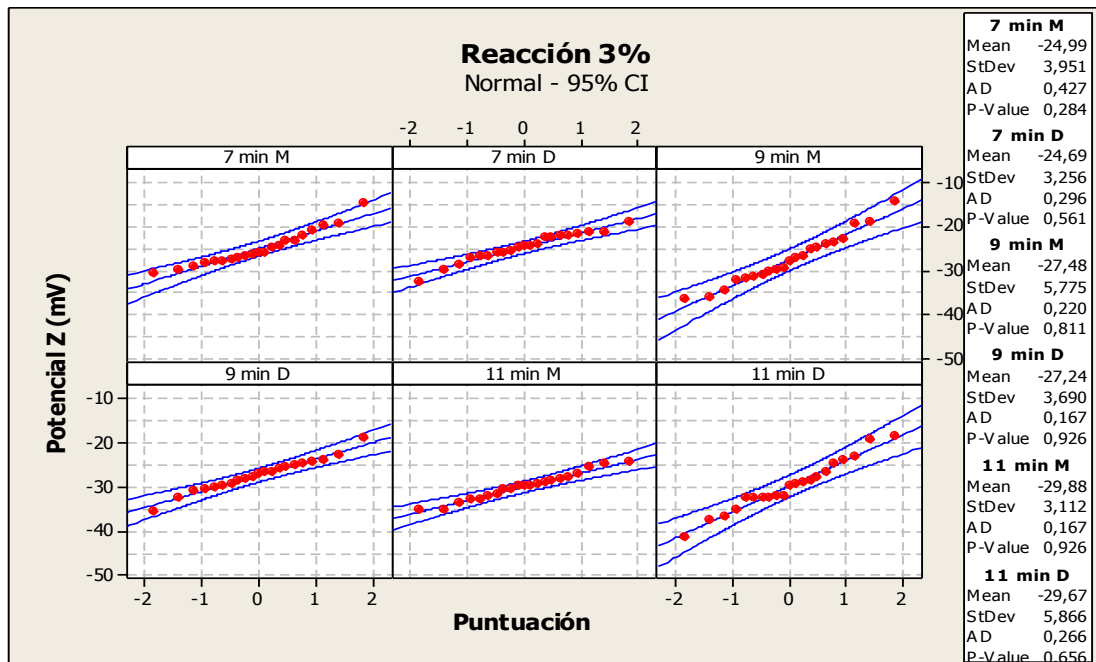


Figura IIB. Probabilidad normal para los datos del potencial Z en el almidón modificado con 3% de concentración.

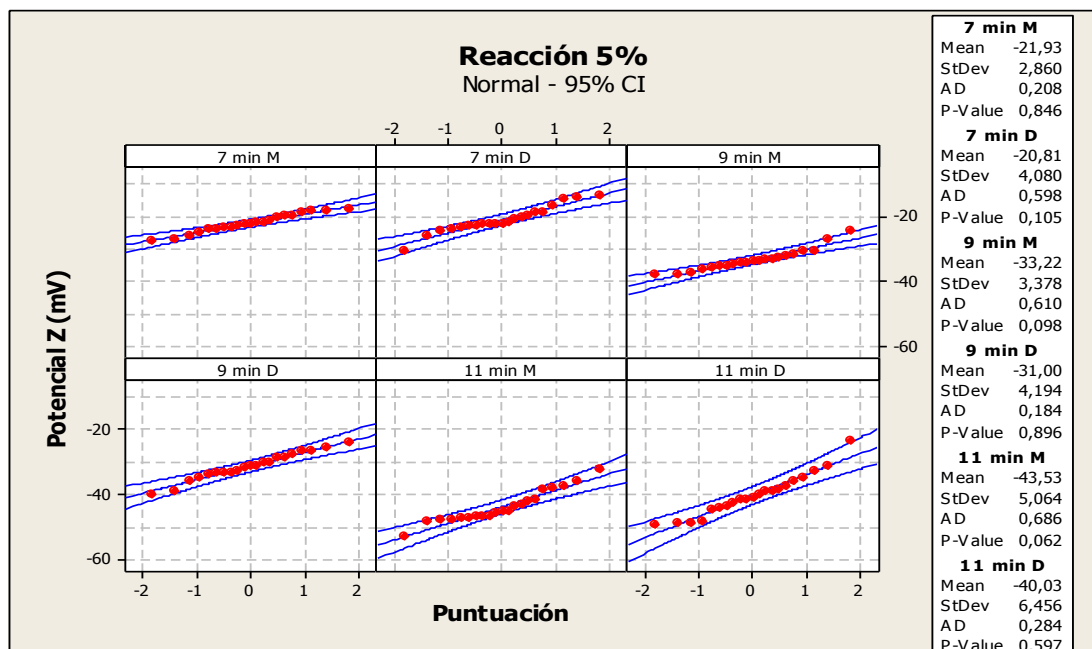


Figura IIC. Probabilidad normal para los datos del potencial Z en el almidón modificado con 5% de concentración.

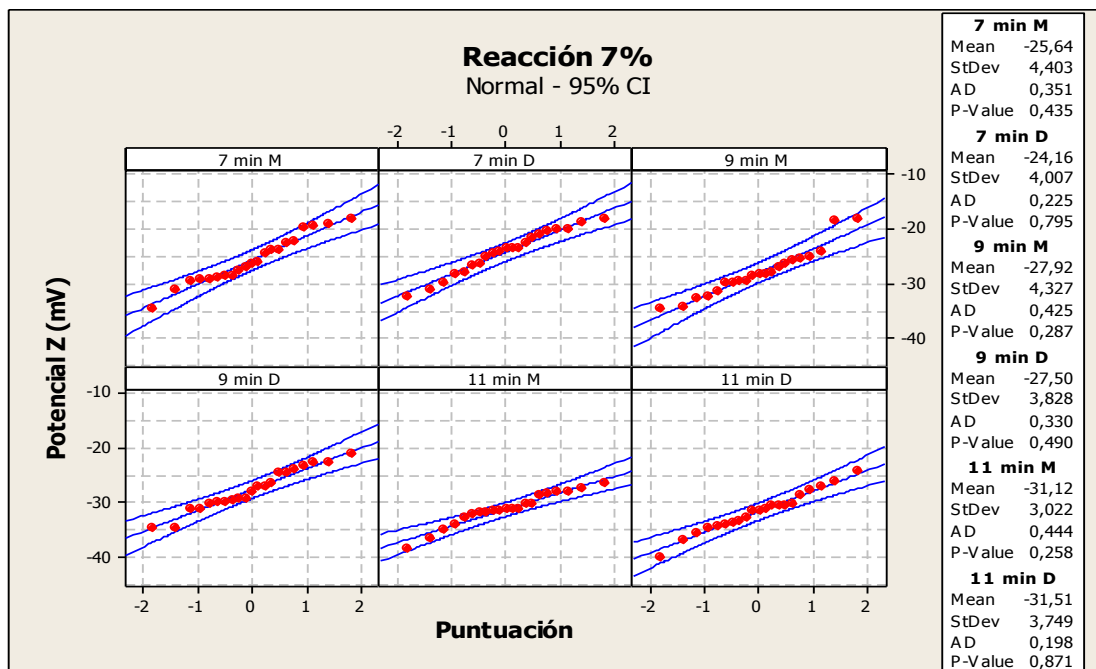


Figura IID. Probabilidad normal para los datos del potencial Z en el almidón modificado con 7% de concentración.