

**OBTENCIÓN DE ALMIDONES MODIFICADOS DE ACHIRA (*CANNA EDULIS*
KER) Y CARACTERIZACIÓN DE SUS PROPIEDADES DE INTERÉS EN LA
INDUSTRIA DE ALIMENTOS.**

LORENA PAOLA JARAMILLO MONTENEGRO

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE ALIMENTOS
CALI - COLOMBIA
2013**

**OBTENCIÓN DE ALMIDONES MODIFICADOS DE ACHIRA (*CANNA EDULIS*
KER) Y CARACTERIZACIÓN DE SUS PROPIEDADES DE INTERÉS EN LA
INDUSTRIA DE ALIMENTOS.**

LORENA PAOLA JARAMILLO MONTENEGRO

**Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al
título de:
Magíster en Ingeniería de Alimentos**

**Director:
ALEJANDRO FERNANDEZ QUINTERO, Ph. D.
Profesor Titular Universidad del Valle**

**Codirector:
ANGELICA SANDOVAL ALDANA Ph. D
Investigador Asistente CORPOICA Nataima**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE ALIMENTOS
CALI - COLOMBIA
2013**

DEDICATORIA

A mi esposo Edwin, por su apoyo, su amor, su alegría y por haberme acompañado siempre en este largo camino.

A mis queridos padres Carlos y Gloria por su amor incondicional, por confiar siempre en mí y por darme la fuerza para seguir adelante.

A mi hermana Alexandra quien aún en la distancia ha estado ahí con sus palabras de aliento y de cariño.

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Alejandro Fernández, por compartir sus conocimientos conmigo y ofrecerme su guía, confianza y ayuda incondicional en la ejecución de este trabajo de investigación

A la doctora Angélica Sandoval, por brindarme la oportunidad de trabajar en este proyecto, por su asesoría, paciencia y dedicación.

A todo el cuerpo docente y demás integrantes de la Escuela de Ingeniería de Alimentos por su inmensa colaboración.

A los compañeros y amigos que conocí durante este tiempo, Cristina, Sandra y Carlos Julián quienes contribuyeron con sus conocimientos y ayuda a la elaboración de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

	pág
LISTA DE TABLAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
RESUMEN	xi
OBJETIVOS	xiii
1. INTRODUCCIÓN GENERAL	1
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
3. MARCO TEÓRICO	5
3.1 Generalidades sobre la achira	5
3.1.1 Variedad Nativa	8
3.2 Almidón y su estructura	8
3.3 Procesos de modificación de almidón	9
3.4 Pregelatinización	12
3.5 Hidroxipropilación	14
4. MATERIALES Y MÉTODOS	18
4.1 Materia prima	18
4.1.1 Rizomas de achira	18
4.2 Extracción del almidón de achira	18
4.3 Pregelatinización	22
4.3.1 Secador de rodillos	22
4.3.2 Factores de experimentación	23
4.3.3 Metodología	24
4.4 Hidroxipropilación	24
4.4.1 Factores de experimentación	25
4.4.2 Metodología	25
4.4.2.1 Determinación de iones de sulfato	26
4.4.2.2 Determinación del grado de sustitución molar	26

4.5 Técnicas analíticas	29
4.5.1 Perfil de viscosidad de empastamiento de los almidones mediante Micro Visco Amilógrafo	29
4.5.2 Desarrollo de la retrogradación y claridad de las pastas de almidón	30
4.5.2.1 Medida cualitativa	30
4.5.2.2 Medida cuantitativa	30
4.5.3 Resistencia de los geles de almidón a ciclos de congelamiento-descongelamiento	31
4.5.4 Índices de absorción y solubilidad en agua de los almidones	31
4.5.5 Estudio reológico de las pastas de almidón	32
4.5.5.1 Comportamiento viscoelástico	32
4.5.5.2 Comportamiento de flujo	34
4.5.6 Calorimetría diferencial de barrido de los almidones	35
4.5.7 Microscopía electrónica de barrido de los almidones	36
4.6 Análisis estadístico	36
 5. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS ALMIDONES PREGELATINIZADOS DE ACHIRA Y EFECTO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO	37
5.1 Humedad	37
5.2 Perfil de viscosidad de empastamiento de los almidones mediante Micro Visco Amilógrafo	39
5.3 Índices de absorción y solubilidad en agua de los almidones	41
5.4 Estudio reológico de las pastas de almidón	46
5.4.1 Comportamiento viscoelástico	46
5.4.2 Comportamiento de flujo	48
5.5 Calorimetría diferencial de barrido de los almidones	51
5.6 Microscopía electrónica de barrido de los almidones	53
5.7 Conclusiones	55

6. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS ALMIDONES HIDROXIPROPILADOS DE ACHIRA Y EFECTO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO	57
6.1 Grado de sustitución	57
6.2 Perfil de viscosidad de empastamiento de los almidones mediante Micro Visco Amilógrafo	59
6.3 Desarrollo de la retrogradación y claridad de las pastas de almidón	61
6.3.1 Medida cualitativa	61
6.3.2 Medida cuantitativa	63
6.4 Resistencia de los geles de almidón a ciclos de congelamiento-descongelamiento	65
6.5 Índices de absorción y solubilidad en agua de los almidones	67
6.6 Estudio reológico de las pastas de almidón	69
6.6.1 Comportamiento viscoelástico	69
6.7 Calorimetría diferencial de barrido de los almidones	73
6.8 Microscopía electrónica de barrido de los almidones	75
6.9 Conclusiones	78
7. CONCLUSIONES GENERALES	80
8. RECOMENDACIONES	83
9. BIBLIOGRAFÍA	84

LISTA DE TABLAS

	pág
Tabla 3.1. Características de distintos tipos de almidones	7
Tabla 3.2. Propiedades y aplicaciones de los almidones modificados	10
Tabla 4.1. Factores y rangos de operación del secador de rodillos	23
Tabla 4.2. Factores y niveles de experimentación en el secador de rodillos	23
Tabla 4.3. Factor y niveles de experimentación en la hidroxipropilación	25
Tabla 5.1. Humedad de los almidones nativo y pregelatinizados	37
Tabla 5.2. Propiedades de empastamiento de almidones nativo y pregelatinizados	40
Tabla 5.3. Índices de solubilidad (ISA) y absorción de agua (IAA) de almidón nativo y pregelatinizados de achira	42
Tabla 5.4. Parámetros de modelación para módulos de almacenamiento y pérdida de almidones nativo y pregelatinizados	48
Tabla 5.5. Parámetros del modelo reológico de Herschel-Bulkley en geles de almidones pregelatinizados	49
Tabla 5.6. Comparación de propiedades térmicas de almidón nativo de distintas variedades de achira	52
Tabla 6.1. Condiciones de reacción y grado de sustitución molar (MS) para almidones hidroxipropilados	58
Tabla 6.2. Propiedades de empastamiento de almidones nativo e hidroxipropilados	59
Tabla 6.3. Parámetros de modelación para módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'')	71
Tabla 6.4. Diferencias en la temperatura de gelatinización determinada por Micro Visco Amilógrafo y por reología dinámica	73
Tabla 6.5. Parámetros térmicos para almidones nativo e hidroxipropilados de achira	74
Tabla 6.6. Comparación de la temperatura de gelatinización estimada mediante distintas técnicas analíticas para almidones nativo e hidroxipropilados de achira	75

LISTA DE FIGURAS

	pág
Figura 3.1. Clasificación botánica de la achira	5
Figura 3.2. Planta de achira	6
Figura 3.3. Reacción de hidroxipropilación	15
Figura 4.1. Diagrama de flujo de extracción de almidón de achira	18
Figura 4.2. Equipo de lavado	19
Figura 4.3. Rizomas de achira lavados.	20
Figura 4.4. Equipo de separación de afrecho y almidón	21
Figura 4.5. Etapa de sedimentación del almidón	21
Figura 4.6. Etapa de lavado del almidón	22
Figura 5.1. Variación de la humedad con la concentración de la suspensión y la separación entre rodillos	38
Figura 5.2. Curvas de empastamiento para almidones nativo y pregelatinizados	40
Figura 5.3. Relación entre el IAA e ISA para los almidones pregelatinizados de achira	43
Figura 5.4. Variación del ISA con la concentración de la suspensión y la separación entre rodillos	44
Figura 5.5. Variación del IAA con la concentración de la suspensión y la separación entre rodillos	44
Figura 5.6. Variación del módulo de almacenamiento (G') con la velocidad angular de almidones nativo y pregelatinizados	47
Figura 5.7. Variación del módulo de pérdida (G'') con la la velocidad angular de almidones nativo y pregelatinizados	47
Figura 5.8. Curvas de flujo de almidones nativo y pregelatinizados	49
Figura 5.9. Termogramas de almidón nativo y pregelatinizados	51
Figura 5.10. Microfotografías de almidón nativo de achira	54
Figura 5.11. Microfotografías de almidón pregelatinizado de achira	54
Figura 6.1. Curva de calibración para determinación de grado de sustitución molar (MS)	57
Figura 6.2. Curvas de empastamiento para almidones nativo e hidroxipropilados	60
Figura 6.3. Desarrollo de la retrogradación en geles de almidón hidroxipropilado en el tiempo	62
Figura 6.4. Variación de la absorbancia a 650 nm en geles de almidón hidroxipropilados	64
Figura 6.5. Variación de la absorbancia de geles de almidón hidroxipropilado de achira en el tiempo	65
Figura 6.6. Efecto de la hidroxipropilación sobre la estabilidad al congelamiento-descongelamiento de almidón de achira	66
Figura 6.7. Sinéresis en geles de almidón hidroxipropilado de achira en el tiempo	67

Figura 6.8. Índice de solubilidad y de absorción de agua en función del tratamiento de hidroxipropilación	68
Figura 6.9. Variación del módulo de almacenamiento (G') con la velocidad angular de almidones nativo e hidroxipropilados	69
Figura 6.10. Variación del módulo de pérdida (G'') con la velocidad angular de almidones nativo e hidroxipropilados	70
Figura 6.11. Variación del módulo de almacenamiento (G') con la temperatura para suspensiones de almidones nativo e hidroxipropilados	71
Figura 6.12. Termogramas de almidones nativo e hidroxipropilados	74
Figura 6.13. Microfotografías de almidón nativo de achira	76
Figura 6.14. Microfotografías de almidón hidroxipropilado de achira HP1	77
Figura 6.15. Microfotografías de almidón hidroxipropilado de achira HP10	77
Figura 6.16. Microfotografías de almidón hidroxipropilado de achira HP20	77

RESUMEN

La achira (*Canna Edulis Ker*) es una planta herbácea, propia de la región andina que pertenece a la familia botánica de las cannaceas y se caracteriza por tener grandes rizomas que se usan para la extracción de su almidón. Algunos estudios preliminares han mostrado que el almidón de achira posee propiedades fisicoquímicas y de resistencia mejores comparadas con aquellos provenientes de fuentes cereales tradicionales tales como el maíz y el trigo. Sin embargo, dada la alta tendencia a la retrogradación del almidón de achira, se requiere someterlo a procesos de modificación que lo hagan más apto para su aplicación en la industria alimenticia.

Por lo anterior, se seleccionó almidón de achira de la variedad Nativa, el cual fue modificado mediante una técnica física (pregelatinización) y una química (hidroxipropilación) con el fin de evaluar las nuevas propiedades que dichos procedimientos le añaden y potencializar su uso en el desarrollo de productos con un mayor valor agregado.

El almidón pregelatinizado en un secador de rodillos demostró mejor capacidad de absorción de agua y solubilidad a temperatura ambiente respecto al almidón nativo; los geles preparados no exhibieron un pico de viscosidad máxima, ni se observaron en los termogramas picos de gelatinización para los distintos tratamientos. Así mismo, la morfología del gránulo de almidón cambió drásticamente, con un producto de apariencia similar a la de una hojuela y se encontraron fuertes indicios de pérdida total de la integridad granular.

Respecto a la modificación química, se encontró que el almidón hidroxipropilado mostró un aumento en la viscosidad y menor grado de retrogradación, obteniéndose geles más suaves y estables, altamente resistentes a ciclos de congelamiento-descongelamiento y con menor grado de sinéresis en el tiempo, no obstante, el estudio morfológico mostró que la integridad granular permaneció prácticamente intacta.

En general, ambas modificaciones le otorgaron al almidón de achira características propias y de interés sobre las cuales se puede trabajar a futuro para el desarrollo de nuevas aplicaciones dentro de la industria de alimentos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar dos técnicas de modificación de almidón de achira y su efecto en las propiedades funcionales de los mismos.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Establecer rangos de condiciones de operación para los procesos de obtención de almidón pregelatinizado e hidroxipropilado de achira.
- Caracterizar los almidones modificados obtenidos mediante la evaluación de sus propiedades físicas, reológicas, térmicas y estructurales.
- Determinar el efecto de los parámetros operacionales en las propiedades de los almidones modificados obtenidos.

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

La Achira (*Canna edulis ker*), es una planta de origen andino que en Colombia se cultiva esencialmente para la extracción del almidón de sus rizomas, el cual en la actualidad está destinado prácticamente a la fabricación artesanal de productos de panadería (Rodríguez *et al.*, 2003).

Sin embargo, las propiedades funcionales de este almidón han hecho que su uso se haya generalizado en países orientales y por lo tanto se posibilita ampliar su utilización en aplicaciones dentro de la industria de los alimentos, lo cual sugiere que existe potencial para este cultivo como fuente alternativa a los almidones tradicionales provenientes del maíz, trigo y papa.

En la industria de alimentos, el almidón, tanto en su estado nativo como modificado, es considerado como una materia prima por excelencia, bien sea como estabilizante, ayudante en la emulsificación, mejorador de textura, entre otros, siendo sus propiedades reológicas determinantes en la calidad del producto final.

El término almidón derivado ó modificado incluye tratamientos de naturaleza física (hidrotérmicos) y procesos donde ocurren cambios en la estructura química de algunas de las unidades de D-glucopiranososa en la molécula; éstas modificaciones involucran la pregelatinización, calentamiento por microondas, oxidación, esterificación, eterificación, entre otras (Badui, 1999).

Por lo anterior, se planteó este estudio para modificar almidón de achira de una variedad colombiana (Nativa) mediante dos tratamientos, uno físico de pregelatinización en secador de rodillos y uno químico con diferentes grados de hidroxipropilación.y evaluar el efecto de los mismos en las propiedades de los almidones modificados obtenidos.

En el Capítulo 2 se plantea el problema y se describe la justificación de esta investigación.

En el Capítulo 3, se encuentra el marco teórico que soporta el estudio, características generales de la achira y su almidón, los métodos de modificación, los factores a considerar en cada método y una revisión del estado del arte.

El Capítulo 4 corresponde a los materiales y métodos involucrados en el estudio y se describen de manera detallada las diferentes técnicas utilizadas tanto en la obtención del almidón nativo, como en la caracterización del mismo y de los almidones modificados.

En el Capítulo 5 y 6 se muestran los resultados obtenidos durante la pregelatinización e hidroxipropilación y se realiza el análisis de la caracterización de cada uno mediante las técnicas fisicoquímicas, reológicas y térmicas utilizadas, además se evalúa y comenta el efecto de los distintos factores de cada proceso sobre las propiedades resultantes de los almidones modificados.

El estudio cierra con las conclusiones generales en el Capítulo 7 y las recomendaciones en el Capítulo 8.

El objetivo de este trabajo de investigación fue examinar dos procesos de modificación -física y química- del almidón de achira mediante el establecimiento de parámetros operacionales, su efecto en los productos obtenidos y la caracterización de las propiedades de interés de los almidones (reológicas, de resistencia y estabilidad, entre otras).

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En Colombia el cultivo de la planta de achira y la extracción de su almidón son actividades importantes para la economía de algunas regiones, tales como el oriente de Cundinamarca, el sur del Huila y en forma más aislada algunos municipios de los departamentos de Nariño, Cauca y Tolima. Tradicionalmente la achira ha sido un cultivo de minifundio y de huerta familiar, con extensiones promedias inferiores a una hectárea y cosechada con el propósito de extraer el almidón de sus rizomas, el cual es utilizado en su gran mayoría como materia prima en la fabricación de bizcochos y de otros productos autóctonos de consumo local y regional (Corpoica, 2003).

Durante los últimos 20 años este cultivo se ha ido extinguiendo paulatinamente de las zonas productoras por las dificultades que implica su procesamiento, las perspectivas económicas frente a otros cultivos, la falta de tecnificación y de estrategias de comercialización, sin embargo, a diferencia de los países andinos, en otros como China, Taiwan y Vietnam se ha incrementado la siembra en pocos años; particularmente en el último, donde se han alcanzado las 30.000 hectáreas y se está usando la harina para elaborar fideos transparentes, alimento popular en todo el sudeste asiático, a un menor costo y produciendo una pasta de extraordinaria calidad (Arbaiza, 1994).

En estudios recientes se ha encontrado que el almidón de achira presenta características de particular interés en el ámbito industrial como alta resistencia a procesos de esterilización, desarrollo de viscosidad considerable y el mayor tamaño de gránulo de todos los almidones. Sin embargo, este almidón también tiene algunas desventajas como la fuerte tendencia a la retrogradación causada por su alto contenido de amilosa (Van Hung *et al.*, 2005).

Por lo anterior, se hace necesario evaluar algunos procesos de modificación de almidón de achira tanto físicos como químicos, con el fin de contribuir al mejor y mayor conocimiento de sus propiedades funcionales resultantes, lo que a su vez puede permitir el desarrollo de nuevos productos con aplicaciones interesantes

para la industria alimenticia y adicionalmente agregar valor y posibilitar la generación de una agrocadena que desarrolle regiones específicas del país.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Generalidades sobre la achira

La achira es una planta herbácea, perenne, propia de la región andina que pertenece a la familia de las cannáceas; en la Figura 3.1 se encuentra su clasificación botánica.

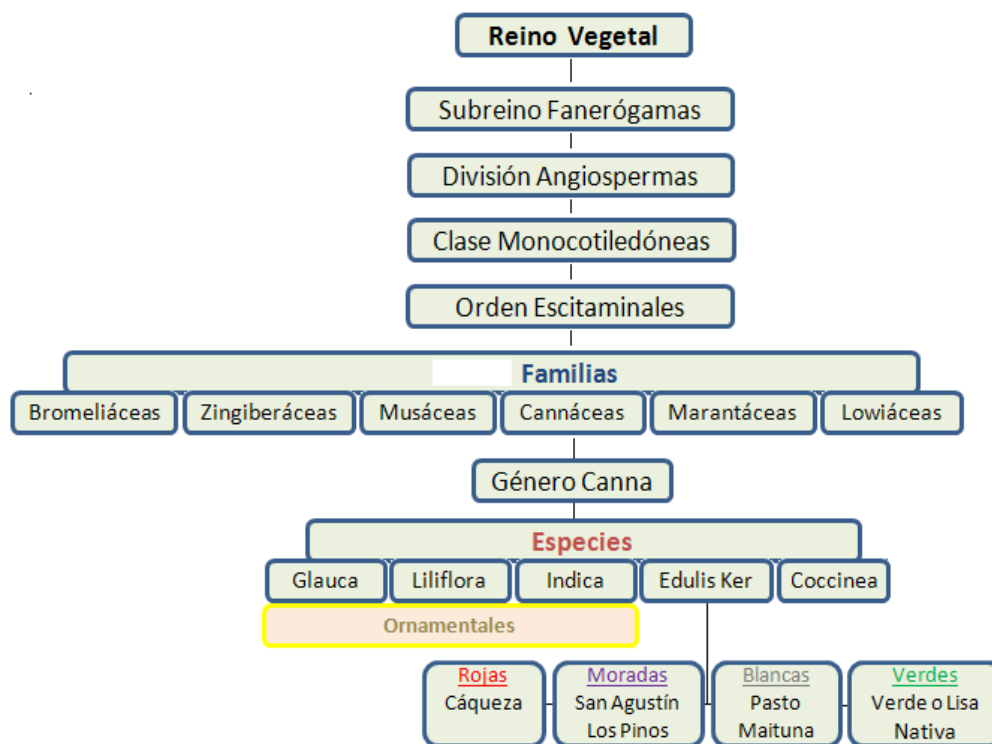


Figura 3.1. Clasificación botánica de la achira

Se considera que la planta utilizada para la extracción de almidón en el ámbito nacional e internacional es la especie *Canna edulis* Ker. Las especies *Canna indica*, *Canna glauca* y *Canna liliflora* agrupan los principales genotipos ornamentales y la achirilla que se encuentra como maleza, se identifica como *Canna coccinea*, la cual produce abundantes semillas que los indígenas utilizaban como munición en las cerbatanas por su dureza y consistencia (Caicedo *et al.*, 2003).

La planta (Figura 3.2) presenta rizomas abundantes, esféricos, cilíndricos o en forma de trompo, que cuando están en pleno desarrollo miden entre 5 y 20 cm de largo por 3 a 12 cm de ancho, mientras que en especies silvestres son más grandes, los tallos son de 0.40 a 2.5 metros de altura y están cubiertos por las vainas envolventes de las hojas, las flores tienen racimos laxos, simples o bifurcados de color amarillo o rojo, son rojas por dentro y por fuera anaranjadas, los frutos son cápsulas de tres celdas con semillas esféricas de color negro (Caicedo, 2004).



Figura 3.2. Planta de achira

La achira se adapta a una gran variedad de climas, se puede cultivar desde el nivel del mar hasta los 2700 msnm, en regiones con lluvias desde 250 hasta 4000 mm al año y entre 16 y 32 °C de temperatura. Los mayores rendimientos se han obtenido entre los 18 a 24 °C y entre los 500 y 1700 msnm. Requiere temperaturas tropicales, áreas libres de heladas durante el periodo de maduración de los rizomas y gran luminosidad para realizar la fotosíntesis y obtener buena producción de almidón (Rodríguez *et al.*, 2003).

El almidón de achira se caracteriza por tener el tamaño de gránulo más grande (entre 30 y 100 micras de diámetro) de todas las especies vegetales conocidas,

por lo que es digerido fácilmente por el organismo, también posee un alto porcentaje de proteína, tiene mejores propiedades fisicoquímicas y resiste más a los procesos estresantes propios de los procesos industriales que los almidones provenientes de fuentes cereales tales como el maíz y el trigo; además, por no utilizarse insecticidas para el manejo de plagas en el cultivo, se considera un producto orgánico. (<http://achirasdecolombia.com>)

Según algunos estudios, el almidón de achira presenta propiedades interesantes, especialmente las de empastamiento, tales como temperatura de gelatinización relativamente baja, alta viscosidad y producción de pastas claras; de acuerdo con pruebas realizadas, también exhibe una alta resistencia a las condiciones de esterilización, con cambios bruscos de temperatura y su comportamiento para este fin es mejor que el de los cereales, lo cual le permite ser utilizado como aditivo en productos que requieren este proceso, como es el caso de los alimentos infantiles (Thitipraphunkul *et al.*, 2003); sin embargo, este almidón también tiene algunas desventajas como su alta tendencia a la retrogradación la cual es significativamente mayor que la de otras raíces (papa, yuca y batata) y se atribuye a su alto contenido de amilosa (Van Hung *et al.*, 2005).

En la Tabla 3.1 se puede observar una comparación de algunas propiedades del almidón de achira frente a los de otras fuentes tradicionales.

Tabla 3.1. Características de distintos tipos de almidones

Tipo de almidón	Nombre científico	Amilosa %	Tamaño (µm)	Temperatura gel (°C)
Achira	<i>Canna edulis ker</i>	31-38	25-45	64-72
Papa	<i>Solanum tuberosum</i>	16-28	23-31	58-67
Yuca	<i>Manihot esculenta</i>	13-15	11-12	62-68
Maíz	<i>Zea mays</i>	2-25	12-15	62-72
Trigo	<i>Triticum aestivum</i>	17-32	13-19	52-68

Fuente: <http://achirasdecolombia.com>

3.1.1 Variedad Nativa

Pertenece a la especie *Canna edulis ker*; el pseudo tallo puede alcanzar de 1,30 a 1,77 m, cuenta con 13-14 entrenudos de color verde claro, 13 a 14 hojas grandes con vainas envolventes de color verde biche en el haz y claro en el envés, de 37 a 60 cm de longitud y de 18 a 40 cm de ancho según las condiciones de desarrollo. Presenta rizomas de buen tamaño y de hasta 750 gramos de peso, son los más grandes entre todos los ecotipos estudiados, esféricos, cónicos, con raicillas blancas cilíndricas de un metro de longitud según las condiciones de suelo, pocas raicillas comparándolas con el mayor número de otros cultivares. Rizomas con el 16.05% de almidón, al realizarle un corte transversal presentan un color azulado, lo cual es un indicativo de buen contenido de almidón según su edad fisiológica. Se cuenta entre las variedades con buen potencial de rendimiento para la producción de almidón (Caicedo *et al.*, 2003), (Caicedo, 2004).

3.2 Almidón y su estructura

Es un polímero de α -glucosa en el que los monómeros se encuentran enlazados por enlaces 1-4 y ocasionalmente se ramifican formando un enlace adicional en posición 1-6; está conformado principalmente por dos polisacáridos principales: amilosa y amilopectina, el primero esencialmente lineal mientras que el segundo está altamente ramificado (Parker, 2001).

El almidón es el carbohidrato principal almacenado por las plantas, está depositado en los tejidos (granos, tubérculos, raíces) en forma de gránulos semicristalinos, insolubles. El contenido de humedad de los gránulos de almidón nativo está usualmente cercano al 10%, la amilosa y la amilopectina representan el 98-99% del peso seco del gránulo, mientras que el resto está constituido por pequeñas cantidades de lípidos, minerales y fósforo en forma de fosfatos.

Los gránulos de almidón varían en tamaño (desde 1 hasta 100 μm de diámetro) y en forma (poligonal, esférico, lenticular) y puede variar mucho con relación a contenido, estructura y organización de las moléculas de amilosa y amilopectina y el grado de cristalinidad Lindeboom *et al.*, (2004) citado por Copeland, (2009).

Amilosa: Polímero compuesto por unión de unidades de α glucosa (OH del carbono anomérico en posición axial). Sólo aparecen enlaces 1-4, por lo que su estructura es lineal (esto no significa que las cadenas sean rectas, sino que se enrollan formando una hélice). En general corresponde al 20-25% del almidón total aunque con algunas excepciones.

Amilopectina: Polímero compuesto por unión de unidades de α glucosa mediante enlaces 1-4, pero ramificado con uniones 1-6 cada 20 a 25 restos de glucosa. Es la fracción responsable de estructura cristalina del almidón debido a que en ella se forman puentes de hidrógeno entre las ramificaciones dando lugar a una estructura muy estable que se puede considerar como cristalina. Se puede decir que la amilopectina es la parte insoluble mientras que la amilosa es la parte soluble (Fernandez, 2005).

3.3 Procesos de modificación de almidón

El almidón contribuye en gran medida a las propiedades texturales de muchos alimentos y es ampliamente usado en aplicaciones industriales como espesante, estabilizante, agente gelificante y retenedor de humedad, sin embargo, limitaciones como la resistencia al esfuerzo, alta tendencia a la retrogradación y resistencia o descomposición térmica limitan su uso en algunas aplicaciones industriales en alimentos (Singh, 2007); por esta razón, se han desarrollado modificaciones físicas, químicas y bioquímicas para obtener almidones con numerosas aplicaciones funcionales que amplían su espectro de uso en nuevas tecnologías de procesamiento (Knill, 2005).

El término almidón derivado ó modificado incluye aquellas modificaciones con cambios en la estructura química de algunas de las unidades de D-glucopiranososa en la molécula o procesos hidrotérmicos. Estas modificaciones involucran la oxidación, esterificación, eterificación, pregelatinización, entre otras. (Badui, 1999)

La modificación del almidón se realiza con el objetivo de cambiar las características de gelatinización y cocción del almidón granular, para disminuir la retrogradación y la tendencia de los almidones con alto contenido de amilosa a gelificar, para incrementar la capacidad de retención de agua de las suspensiones de almidón y reducir la sinéresis, mejorar el carácter hidrofílico ó introducir grupos sustituyentes (Rutenberg, 1984). Muchos tratamientos pueden ser empleados para obtener la combinación deseada de propiedades, algunos de ellos y sus aplicaciones se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Propiedades y aplicaciones de los almidones modificados

Tipos	Propiedades	Aplicaciones
Pregelatinización	Dispersabilidad en agua fría	Alimentos instantáneos
Hidrólisis enzimática	Polímeros de peso molecular reducido, incremento en la retrogradación.	Confitería, recubrimientos para alimentos.
Oxidación	Baja viscosidad, alta claridad	Texturizante para industria láctea, formador de película en confitería
Dextrinización	Baja viscosidad, alto contenido de azúcares reductores	Material de recubrimiento, capacidad de formar películas
Eterificación	Alta claridad de pasta, aumento de la viscosidad	Amplio rango de aplicaciones, salsas, relleno de pasteles, pudines
Entrecruzamiento	Alta estabilidad ante esfuerzos, temperatura y ambientes ácidos.	Texturizante en sopas, salsas, panadería y lácteos.
Esterificación	Baja temperatura de gelatinización, alta claridad de pasta, baja retrogradación	Alimentos refrigerados y congelados, estabilizante de emulsiones

Fuente: Singh (2007)

En la literatura se pueden encontrar muchos estudios relacionados con la modificación física y química de almidones en general.

En lo que concierne a la achira, Watcharatewinkul *et al.* (2009) evaluaron el efecto del contenido de humedad en almidón nativo cuando es modificado mediante un tratamiento térmico, ellos encontraron que el tratamiento no modificó la forma o el tamaño del almidón pero si las propiedades de empastamiento obteniendo pastas de viscosidad más baja, más estables y con menor tendencia a la retrogradación, además confirmaron que el efecto de las modificaciones fue mayor a medida que se incrementó el porcentaje de humedad en el almidón tratado.

Saartrat *et al.* (2005) modificaron dos variedades de achira mediante acetilación variando la cantidad de ácido acético, este estudio determinó los efectos del tratamiento en las propiedades de empastamiento (disminución en la temperatura de gelatinización, en la viscosidad máxima y en la tendencia a la retrogradación), se observaron mejores propiedades de estabilidad y se confirmó que la composición química del almidón depende fuertemente del origen y que esto influye en las características obtenidas luego de la modificación.

Pascual y Gonzáles (2003), pregelatinizaron almidón proveniente de dos variedades de achira mediante secado en rodillos y encontraron que las variables concentración de suspensión y temperatura ejercen un fuerte efecto sobre las propiedades del almidón modificado obtenido, las pastas evaluadas mostraron mayor estabilidad en medio ácido, pero menor estabilidad a congelamiento.

Zhang y Wang (2009) optimizaron el proceso de fosforilización mediante la metodología de superficie de respuesta, ellos evaluaron el efecto de temperatura, tiempo y relación de cantidad de reactivos sobre la producción de almidón resistente y almidón fosforilado, en este estudio encontraron que el tratamiento se favorece a tiempos de reacción altos, temperaturas bajas y relación másica de reactivos alta, además determinaron que los gránulos de almidón no sufrieron ningún tipo de ruptura debido a la reacción.

Chuenkamol *et al.* (2007) modificaron almidón de achira por hidroxipropilación utilizando óxido de propileno y encontraron que el almidón modificado presentó similar forma, tamaño de granulo y patrón de difracción de rayos X que el almidón

nativo, además posterior al tratamiento, el almidón exhibió diferencias en su comportamiento de empastamiento, presentó un menor valor de temperatura de empastamiento y una menor viscosidad final, mientras que la temperatura máxima se incrementó. La estabilidad del almidón de achira a bajos pH y alta fricción se mejoró ampliamente con la hidroxipropilación.

A continuación se revisarán algunos conceptos sobre dos tipos de modificación de interés en este estudio.

3.4 Pregelatinización

Los almidones pregelatinizados son productos precocidos y secados, el proceso está diseñado para evitar la cocción y obtener un amplio rango de almidones que fácilmente son reconstituidos en agua para obtener pastas viscosas.

El almidón pregelatinizado es producido por secado en rodillos, extrusión o secado por aspersión.

En el secador de rodillos, una suspensión acuosa de almidón se alimenta a la superficie de dos rodillos que giran en sentidos contrarios y son calentados mediante inyección de vapor en su interior, el gel de almidón rápidamente se seca y se remueve como una delgada película mediante unas cuchillas, luego el producto es molido y tamizado, los almidones así obtenidos alcanzan viscosidades levemente menores que las de sus nativos. Quizás los cambios más significativos que ocurren en el almidón después de este proceso son la dispersabilidad y la textura, las cuales son usualmente función del tamaño de partícula, en general, almidones pregelatinizados finamente molidos tienen una textura más suave pero son difíciles de dispersar (Thomas *et al*, 1999).

El producto obtenido se hincha rápidamente en agua fría y forma una pasta estable, es un buen agente espesante y se emplea en alimentos que no requieren

calentamiento para su consumo. Este método se emplea normalmente en forma conjunta con otro de naturaleza química para obtener los beneficios de ambos (Badui, 1999).

Estos almidones necesitan de tiempo de procesamiento mínimo, tienen una importancia práctica como constituyentes de mezclas empacadas instantáneas y como agentes de espesamiento en pudines, salsas y rellenos para pasteles.

El efecto del procesamiento del almidón en un secador de rodillos ha sido estudiado extensamente usando almidones de diversas fuentes, Anastasiades *et al.* (2002) pregelatinizaron almidón de maíz en un secador de rodillos y evaluaron el impacto del tratamiento en la morfología, textura, humedad y color de las hojuelas obtenidas, ellos concluyeron que el secado por rodillos imparte una cantidad de características morfológicas y texturales al almidón modificado, de igual forma, el tiempo de residencia del material en la piscina de gelatinización tiene un efecto sobre las propiedades finales del material y los gránulos de almidón contribuyen principalmente a la reología de las pastas con relación al efecto de las macromoléculas de almidón solubilizadas.

Vallous *et al.* (2002) presentaron un análisis teórico para evaluar el efecto de las variables de proceso sobre la humedad y el espesor del producto y calcularon los coeficientes de transferencia de calor para el proceso, como conclusión establecen que todas las variables afectan seriamente la temperatura del rodillo, sin embargo, la que tiene el más profundo efecto sobre el desempeño total del tratamiento es la velocidad de giro de los rodillos y el espesor del material es prácticamente dependiente sólo de la separación entre rodillos.

González y Pérez (2003), compararon las propiedades de los almidones de yuca pregelatinizados obtenidos mediante secador de rodillos y secado en microondas. El almidón pregelatinizado por secador de rodillos presentó los mayores cambios en sus propiedades como la pérdida de la integridad granular, un aumento en la

absorción de agua, la solubilidad y en el poder de hinchamiento y en una disminución de la tendencia a retrogradar.

Karapantsios *et al.* (2002) evaluaron el efecto de la concentración del alimento en la humedad del producto, la carga específica, el flujo másico, además del efecto de calentar la muestra previamente al tratamiento. Entre las variables de entrada examinadas, la concentración fue la de mayor efecto en el desempeño del secador, mientras que el precalentamiento no influyó, además se determinó que las propiedades reológicas del material son las que gobiernan el mecanismo de pregelatinización y secado en forma de película en el equipo.

3.5 Hidroxipropilación

La eterificación de almidones con compuestos monofuncionales se usa para sustituir grupos en la molécula de almidón con el fin de impedir estéricamente cualquier tendencia a que las cadenas de almidón se alineen de manera apropiada durante la agregación y cristalización, de tal forma que se impida la retrogradación. (Knill, 2005)

El método de eterificación de almidón usado a mayor escala para la industria de alimentos es el de hidroxipropilación, en el cual se hace reaccionar el almidón con óxido de propileno en presencia de un catalizador alcalino, como se ilustra en la Figura 3.3.

La eficiencia de la reacción depende de la difusión o penetración del catalizador y el agente eterificante dentro de los gránulos de almidón y la probabilidad de reactividad entre el nucleófilo alcoholato y la molécula de óxido de propileno, además es necesario llevar a cabo la reacción en presencia de una sal inhibidora de hinchamiento para proteger los gránulos de la gelatinización bajo condiciones de alto pH y temperatura elevada, el sulfato de sodio se usa a menudo para este

propósito debido a que suministra un buen balance entre protección y eficiencia de la reacción. (Lawal, 2009)

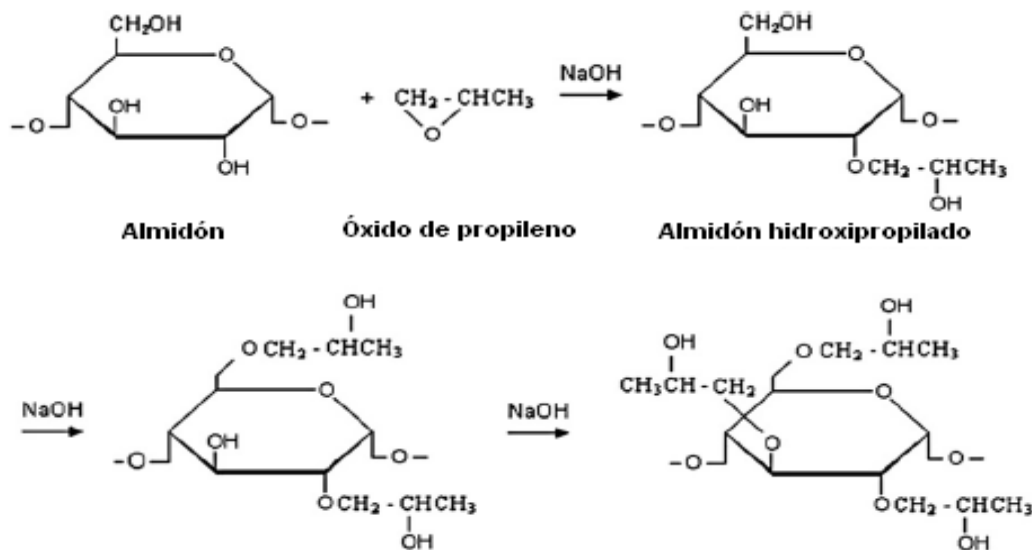


Figura 3.3. Reacción de hidroxipropilación (Miyazaki, 2006)

Los grupos hidroxipropil son hidrofílicos por naturaleza y cuando se introducen en los gránulos de almidón suavizan la estructura enlazante del gránulo y evitan la sinéresis, es decir, la separación del agua en la pasta de almidón, esta reducción en la fuerza de enlace también se ve reflejada en la temperatura de empastamiento. Los grupos hidroxipropil también previenen la retrogradación de tal forma que se producen pastas más fluidas con mayor claridad. (Miyazaki *et al*, 2006)

Esta modificación le proporciona al almidón un aumento en la vida útil, buena estabilidad al almacenamiento en frío y a los ciclos de congelamiento-descongelamiento y permite obtener pastas claras y con buenas propiedades texturales.

El proceso de hidroxipropilación ha sido aplicado a almidones de diversas fuentes tales como maíz (Islam & Azemi, 1997), achira (Chuenkamol *et al*, 2007), gandul (Lawal, 2008a), papa (Perera *et al*, 1997), mijo (Lawal, 2009).

Lawal *et al.* (2008b) caracterizaron el almidón de plátano hidroxipropilado usando técnicas como difracción de rayos X, SEM, perfil de viscosidad y lo compararon con el almidón nativo, ellos encontraron que los gránulos no cambian su forma drásticamente pero sí presentan una erosión parcial, lo cual fue confirmado por rayos X, además se observó correlación entre la estabilidad al almacenamiento y el poder de hinchamiento con el grado de sustitución de grupos hidroxipropil en el almidón.

Kaur *et al.* (2004) estudiaron el efecto de la hidroxipropilación en las distintas propiedades de los almidones de diferentes variedades de papa y encontraron que en estos casos los gránulos sufren modificaciones estructurales las cuales se atribuyen a que los grupos hidroxipropil son introducidos en la región amorfa del gránulo y producen unas hendiduras observadas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido SEM, además concluyeron que la variación en el contenido de amilosa en las diferentes variedades condujo a la obtención de distintos grados de sustitución molar, el efecto del tratamiento sobre otras propiedades examinadas fue acorde con lo obtenido en otros estudios.

Pal *et al.* (2000) optimizaron las condiciones para la hidroxipropilación de almidones de maíz y amaranto mediante un método de eliminación, en este estudio se evaluó el efecto del tiempo, relación agua-almidón, cantidad de Na_2SO_4 y volumen de óxido de propileno y se encontró que el tiempo de reacción puede reducirse a 12 horas con respecto a lo reportado en la literatura (24 horas) y que la cantidad de catalizador alcalino influye sobre el grado de sustitución por encima de un nivel determinado, finalmente concluyeron que cada tipo de almidón nativo es único debido a las diferencias en sus propiedades y que la modificación amplía estas diferencias en los productos obtenidos.

Perera *et al.* (1997) evaluaron los efectos de la hidroxipropilación de almidón de papa el cual había sido previamente modificado por un tratamiento hidrotérmico y por un proceso de desengrasado, el estudio mostró que la acción de los reactivos alcalinos durante la hidroxipropilación rompe la doble hélice dentro de la región

amorfa alterando la orientación cristalina del gránulo de almidón y que el tratamiento hidrotérmico mejoró el acceso de los grupos hidroxipropil a dicha región.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Materia prima

4.1.1 Rizomas de achira

Los rizomas usados en este estudio pertenecen a la variedad Nativa y fueron cultivados en el municipio de Palermo, departamento del Huila a 550 msnm y fueron cosechados a los 9 meses de edad.

4.2 Extracción del almidón de achira

Los rizomas de achira se procesaron en una planta a pequeña escala propiedad del Ing. Guillermo Daza, en el municipio de El Espinal, departamento del Tolima.

El proceso de extracción se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 4.1.

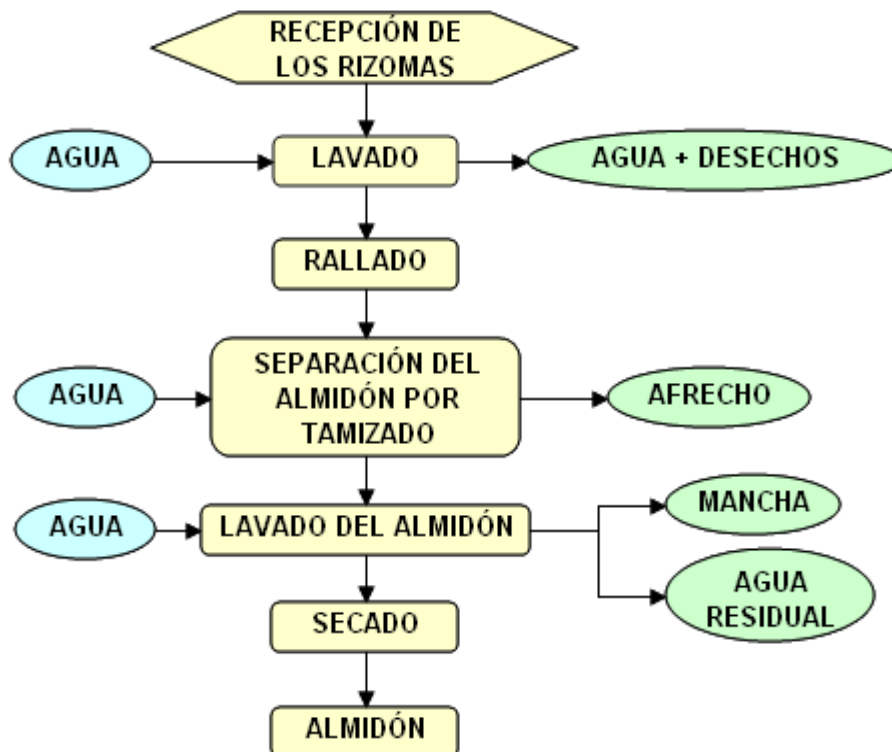


Figura 4.1. Diagrama de flujo de extracción de almidón de achira.

Lavado-Rallado

El lavado tiene por objetivo retirar elementos extraños que vienen adheridos a los rizomas de achira, los cuales pueden afectar la calidad final del almidón.

Esta operación se realizó en un lavador continuo que contaba con adición de agua para el reblandecimiento, en el cual por acción del golpe y la abrasión retira el material no deseado y adicionalmente se produce el corte de las raicillas por el efecto abrasivo de la malla (Ver Figuras 4.2 y 4.3).

Con la operación de rallado se busca romper las estructuras celulares (amiloplastos) para que sea liberado el almidón.

Después del rallado, la mezcla de almidón, afrecho y agua se bombea hacia el equipo de separación y tamizado.



Figura 4.2. Equipo de lavado.



Figura 4.3. Rizomas de achira lavados.

Tamizado

En esta operación se busca separar el almidón de la fibra mediante la adición de agua y tiene lugar en un equipo que consta de un cilindro al cual le llega por bombeo la suspensión de almidón y afrecho y que separa el material fibroso mediante la acción de la fuerza centrífuga, tal y como se observa en la Figura 4.4, adicionalmente cuenta con un sistema de inyección de agua para facilitar la separación

Tanto el lavador como la tamizadora son accionadas por un motor que están conectados entre sí por un sistema de correas.

Lavado del almidón

En esta etapa se busca retirar las impurezas que se mantienen adheridas al almidón (en general proteínas).

El lavado se realizó en primera instancia haciendo pasar el almidón por una malla para retirarle cualquier material fibroso que no se separó en la etapa anterior y luego se llevó por gravedad a un tanque de almacenamiento donde se deja reposar para que el almidón sedimente.



Figura 4.4. Equipo de separación de afrecho y almidón.

Posteriormente se realizaron lavados continuos con agua hasta obtener un almidón de color claro sin impureza alguna (ver Figuras 4.5 y 4.6).



Figura 4.5. Etapa de sedimentación del almidón

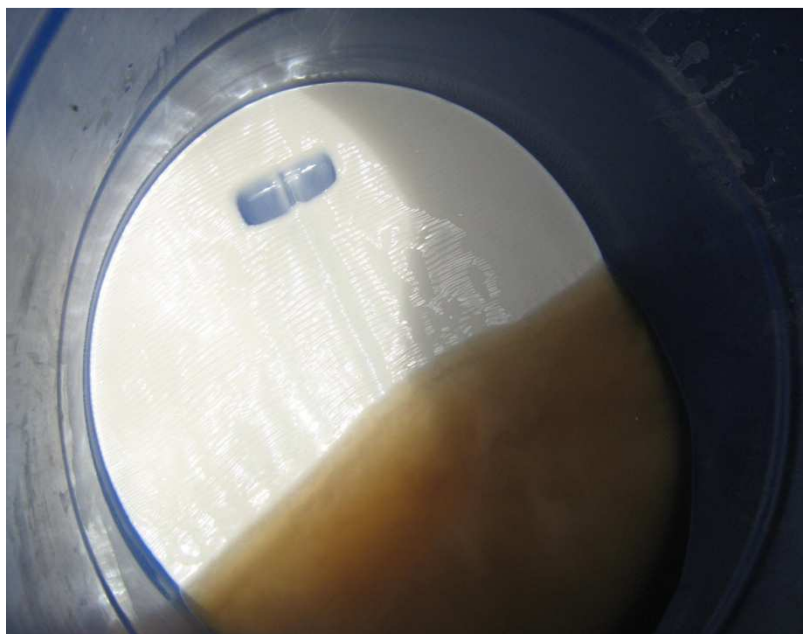


Figura 4.6. Etapa de lavado del almidón

Secado

Después del lavado se realiza la operación de secado, el almidón fue distribuido en bandejas de aluminio y sometido a la acción del calor en una estufa a 60 °C durante 24 horas hasta alcanzar una humedad del 16,5%.

4.3 Pregelatinización

4.3.1 Secador de rodillos

El proceso de pregelatinización se llevó a cabo en el equipo secador de rodillos modelo AL-5 (Buflovak, USA), el cual se encuentra en la planta piloto de la Escuela de Ingeniería de Alimentos de la Universidad del Valle.

El secador cuenta con dos rodillos metálicos de 0.3 m de diámetro por 0.3 m de largo los cuales giran en sentido contrario a una velocidad constante y la cual se puede controlar con la acción de una perilla. Los rodillos internamente son calentados por un sistema de alimentación de vapor generado en un calderín,

mientras que la separación entre los rodillos (GAP) se puede regular mediante el accionamiento de dos tornillos y utilizando una serie de láminas calibradas.

4.3.2 Factores de experimentación

De acuerdo con ensayos preliminares realizados se determinó que la velocidad debe mantenerse constante e igual a 1 rpm, la temperatura es una variable que no se puede controlar en este equipo y se determina que es aproximadamente igual a 110 °C.

Por lo anterior, los factores a considerar fueron la concentración de la suspensión y la separación de rodillos, los rangos a trabajar también fueron determinados en la etapa de ensayos preliminares tal y como se observa en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Factores y rangos de operación del secador de rodillos

Factor	Unidades	Límite inferior	Límite superior	Observaciones
Temperatura	°C	110		No es posible controlar esta variable.
Velocidad	rpm	1		Un nivel
Concentración	% p/v	30	50	Tres niveles
Separación entre rodillos	mm	0.5	0.9	Tres niveles

Para este estudio se eligió un modelo experimental de tipo factorial n^k , con $n=3$ niveles y $k=2$ factores, tal y como se muestra en la Tabla 4.2.

Las pruebas se realizaron por duplicado.

Tabla 4.2. Factores y niveles de experimentación en el secador de rodillos

Factor	Unidades	Factor natural			Factor codificado		
		Nivel bajo	Nivel medio	Nivel alto	Nivel bajo	Nivel medio	Nivel alto
Concentración de suspensión	% p/v	30	40	50	C ₁	C ₂	C ₃
Separación entre rodillos	mm	0.5	0.7	0.9	S ₁	S ₂	S ₃

4.3.3 Metodología

El proceso de obtención de almidón pregelatinizado se dividió en tres etapas:

Preparación

Las suspensiones usadas se prepararon por separado en recipientes de plástico con concentraciones de 30, 40 y 50% (p/v) y a temperatura ambiente.

Pregelatinización y secado

Después de preparada la suspensión, se fijaron las condiciones en el equipo ajustando la velocidad de rotación de los rodillos mediante un variador y la separación o GAP con un calibrador métrico.

La temperatura de los rodillos fue aproximadamente constante e igual a 110 °C.

La suspensión se vertió a lo largo de los dos rodillos en el punto donde ambos confluyen y después de casi $\frac{3}{4}$ de vuelta el producto seco fue removido por las cuchillas que cada cilindro tiene en la parte superior (Kalogianni, 2002).

Molienda

Las hojuelas de almidón obtenidas se redujeron de tamaño en un molino de cuchillas modelo A11 Basic S1 (IKA, Alemania).

Tamizado

El material molido se tamizó en un equipo RoTap Modelo B (W.S Tyler, USA).

De acuerdo con ensayos preliminares se concluyó que el tamaño de partícula óptimo para trabajar era el comprendido entre 106 y 212 μm , correspondiente a malla Mesh 150 y 65 respectivamente.

4.4 Hidroxipropilación

4.4.1 Factores de experimentación

El grado de modificación química del almidón depende principalmente de la cantidad de óxido de propileno adicionado a la suspensión, otras variables como pH, concentración de la suspensión, cantidad de catalizador y temperatura ya se han normalizado y permanecieron constantes.

De ensayos preliminares se logró determinar las cantidades mínima y máxima de reactivo para asegurar que se está dentro del límite permitido por la FDA que establece como máximo límite permisible para grupos hidroxipropil en alimentos un valor de sustitución molar de 0.2.

Así, el efecto de la cantidad de óxido de propileno se analiza mediante el modelo de análisis de varianza con un solo factor. En la Tabla 4.3 se muestra el diseño experimental

Tabla 4.3. Factor y niveles de experimentación en la hidroxipropilación

Factor	Und	Factor natural					Factor codificada				
		Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5
Volumen de reactivo a adicionar	ml	1	5	10	15	20	HP1	HP5	HP10	HP15	HP20

Las pruebas se hicieron por triplicado.

4.4.2 Metodología

El almidón de achira se hidroxipropiló mediante un método modificado de los encontrados en la literatura (Chuenkamol *et al*, 2007), (Perera y Hoover, 1999).

Todos los reactivos químicos utilizados fueron grado analítico.

Una muestra de 150 g (base seca) de almidón de achira se pesó en un frasco de 1000 ml y se adicionó una solución preparada con 2.7 g de NaOH y 31 g de Na₂SO₄ en 250 ml de agua destilada, a temperatura ambiente.

Este frasco se colocó en un baño de agua a 40 °C y se adicionó una cantidad específica de óxido de propileno (1, 5, 10, 15 y 20 ml). La suspensión se agitó completamente y la reacción continuó durante 24 horas a 40 °C y con agitación de 180 rpm en una incubadora Shaker MaxQ6000 (Thermo Scientific, USA).

A continuación la suspensión de almidón se neutralizó a pH 5.5 mediante la adición de H₂SO₄ 1M.

La torta de almidón se lavó con agua destilada hasta que la prueba de iones sulfato con BaCl₂ dio resultado negativo y luego la torta resultante se secó a 40 °C hasta que el contenido de humedad alcanzó valores entre 12 y 15%.

El almidón de control se preparó siguiendo el mismo método explicado anteriormente pero obviando la adición de óxido de propileno.

4.4.2.1 Determinación de iones sulfato

Como técnica para determinar si el almidón modificado estaba libre de sulfatos se realizó una prueba cualitativa donde se colocaron 5 ml de suspensión de almidón en un tubo de ensayo y se añadieron 10 gotas de cloruro de bario al 10% (p/v), en este punto se observa la formación de un precipitado que indica la presencia de cloruros-carbonatos e hidrógeno-carbonatos, luego se añadieron 10 gotas de ácido clorhídrico 0.1 N, y se determinó la presencia o ausencia de sulfatos de acuerdo a si el precipitado permaneció o desapareció.

4.4.2.2 Determinación del grado de sustitución molar (MS)

La sustitución molar obtenida en cada ensayo se determinó a través del contenido de grupos hidroxipropil en el almidón.

Este contenido se calcula mediante el método de Joint FAO/WHO Expert Comite on Food Additives JECFA (2003), que es a su vez es una modificación del método reportado por Jones & Riddick, (1957)

Preparación de la curva de calibración

Se preparó una solución estándar de propilenglicol en agua que contenía 1 mg por ml, luego se transfirió 0, 0.5, 1, 3 y 5 ml de ésta solución a un beaker de 100 ml y se diluyó cada volumen con agua.

Se tomó 1 ml de cada solución diluida en un tubo de ensayo de 25 ml, se adicionaron cuidadosamente 8 ml de ácido sulfúrico concentrado y se mezcló.

Se tapó el tubo y luego se sumergió en un baño de agua en ebullición durante 20 minutos, luego se removió y se dejó enfriar en un baño de hielo hasta temperatura ambiente.

Reactivo de ninhidrina (0.6 ml de solución 3% ninhidrina en solución 5% de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) se adicionó y el tubo fue bien agitado antes de ponerlo en un baño de agua a 25 °C durante 1 hora. La solución fue diluida hasta llevarla a 25 ml con ácido sulfúrico concentrado, se mezcló y se transfirió a una celda de 1cm donde se dejó reposar 10 minutos para desarrollar total intensidad del color.

NOTA: La intensidad de color aumenta rápidamente cuando se adiciona el ácido, alcanzando un máximo después de los 5 minutos y es estable por lo menos durante 30 minutos)

El blanco se preparó mediante el procedimiento anteriormente explicado usando agua en este caso. Se trabajó con un espectrofotómetro modelo A160 (Shimadzu, Japón) y se determinó la absorbancia a 590 nm.

Preparación de las muestras de almidón

Una muestra de 100 mg de almidón se pesó en un vaso de 100 ml al cual se le agregaron 25 ml de H₂SO₄ 0.5M. La mezcla se digestó en un baño de agua en ebullición hasta que se obtuvo una solución clara, posteriormente se enfrió y se diluyó hasta completar los 100 ml con agua destilada. Un mililitro de la solución se transfirió a un tubo de ensayo graduado de 25 ml, se sumergió en un baño de agua fría y se le adicionaron gota a gota 8 ml de ácido sulfúrico concentrado, después de estar totalmente agitado, el tubo se puso en un baño de agua en ebullición durante 20 minutos. Se permitió que el tubo se enfríe y se trató de la misma manera que la solución estándar. Para el blanco se preparó una solución con almidón de manera similar.

La concentración de propilenglicol en el almidón se calcula de la curva estándar y se convierte a grupos hidroxipropil equivalente usando la siguiente ecuación:

$$\text{Grupos hidroxipropil (\%)} = \frac{C \times 0.7763 \times 10 \times f}{w} \quad [4.1]$$

Donde C es la cantidad de propilenglicol en la solución de muestra (µg/ml), f es el factor de dilución (si es necesaria una dilución adicional) y w es el peso de la muestra.

La sustitución molar se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$SM = \frac{162W}{100M - (M - 1)W} \quad [4.2]$$

Donde SM es la sustitución molar, W es la cantidad de grupos hidroxipropil equivalentes en 100 g de almidón y M es el peso molecular del C₃H₆O.

4.5 Técnicas analíticas

4.5.1 Perfil de viscosidad de empastamiento de los almidones mediante Micro Visco Amilógrafo

Se utilizó un Micro Visco Amilógrafo (Brabender, Alemania) para medir la viscosidad en suspensión acuosa de los almidones nativos y modificados bajo una rampa de calentamiento, sostenimiento y enfriamiento determinada.

En principio, una muestra de 10 g (base seca) de almidón nativo e hidroxipropilado y 5 g (base seca) de material pregelatinizado se colocaron en un beaker, donde se adicionó agua destilada hasta completar un porcentaje de 10% y 5% (p/p) para almidones nativo e hidroxipropilado y pregelatinizado, respectivamente.

Esta suspensión se vertió en un vaso de acero inoxidable el cual cuenta con agitación para garantizar la completa homogenización de la muestra y un sistema de resistencias para realizar el calentamiento.

La caracterización de la viscosidad se realizó con el siguiente perfil temperatura - tiempo:

- Calentamiento desde 30 hasta 95 °C a una velocidad de 6 °C/min.
- Mantenimiento a 95 °C durante 3 minutos.
- Enfriamiento desde 95 hasta 50 °C a una velocidad de 6 °C/min.

A partir de la curva de viscosidad contra tiempo/temperatura que se genera, se pudo determinar:

- Temperatura de inicio de la gelatinización (T_0): Es la temperatura a la cual se inicia el aumento en la viscosidad de la suspensión.

- Viscosidad máxima ($V_{\max}$): Es la máxima viscosidad alcanzada por la suspensión.
- Facilidad de cocción: Es el tiempo que tarda la suspensión en alcanzar la viscosidad máxima desde la temperatura de inicio de la gelatinización.
- Inestabilidad del gel: Es la diferencia de viscosidad entre la viscosidad máxima y la viscosidad después de 3 minutos a 90 °C.
- Índice de gelificación: Diferencia entre los valores de viscosidad a 50 °C y viscosidad después de 5 minutos a 95 °C.

4.5.2 Desarrollo de la retrogradación y claridad de las pastas de almidón

4.5.2.1 Medida cualitativa

Se realizó una prueba cualitativa para seguir el desarrollo de la retrogradación del almidón hidroxipropilado, para ello se prepararon geles de almidón nativo y modificado usando suspensiones al 5% (p/v), las cuales se calentaron durante 10 minutos a baño María con agitación constante hasta obtener el gel.

Dicho gel se vertió en cajas Petri y se almacenó a 4°C, se observó su apariencia 1, 3, 4, 7, 11 y 14 días después (Chuenkamol *et al*, 2007).

4.5.2.2 Medida cuantitativa

Se calentó una suspensión al 2% (p/p) de almidón de achira nativo e hidroxipropilado en un baño de agua hirviente durante 30 minutos a agitación constante, luego la suspensión se enfrió hasta 25 °C durante una hora y se determinó la turbidez mediante la medida de absorbancia a 640 nm con un blanco de agua en un espectrofotómetro A160 (Shimadzu, Japón).

El desarrollo de la turbidez se siguió durante los cuatro días siguientes

almacenando muestras a 4 °C las cuales antes de la medida se mantuvieron en un baño de agua a 25 °C (Perera y Hoover, 1999).

4.5.3 Resistencia de los geles de almidón a ciclos de congelamiento-descongelamiento

Para algunas aplicaciones alimenticias es importante determinar la estabilidad del almidón a condiciones de almacenamiento en frío.

Una suspensión acuosa de almidón al 5% (p/p) se calentó a 95 °C bajo agitación constante durante 10 minutos y 8 mililitros de la gel se transfirieron a tubos de centrífuga de 15 ml previamente pesados. Las muestras en cada tubo se pesaron antes de ser puestas a -14°C en un congelador y después de 2 días, se removieron y se mantuvieron a 30 °C durante 4 horas. Tres tubos de cada muestra se centrifugaron a 3000g durante 10 minutos en una centrífuga Sigma Modelo 203 (Sigma, Alemania) y la pasta remanente después de la decantación libre del líquido se pesó.

La sinéresis se calculó como la relación entre el peso del líquido decantado y el peso total de la pasta. Los tubos restantes se devolvieron al congelador para continuar con los ciclos (Schmitz *et al*, 2006), (Bello-Pérez *et al*, 1999).

4.5.4 Índices de absorción y solubilidad en agua de los almidones

Los índices de solubilidad y absorción de agua (ISA y IAA), por sus siglas en español respectivamente) se pueden utilizar como indicativos del grado de modificación del almidón nativo sometido a procesos termomecánicos.

Una muestra de 300 mg (base seca) de almidón nativo y modificado se diluyó cuidadosamente en 10 ml de agua destilada y se agitó vigorosamente en un

vórtex, posteriormente la muestra se dejó decantar durante 18 h. La muestra se centrifugó a 1250g durante 10 minutos, el material decantado se pesó y se utilizó para calcular el índice de absorción de agua (IAA). El sobrenadante se colocó en un recipiente de aluminio previamente pesado y se secó a 105°C hasta peso constante para calcular el ISA (Sriburi *et al*, 1999).

A partir de lo anterior se determinó:

- Índice de absorción de agua (IAA): Corresponde al peso del material decantado por peso de materia seca.

$$IAA = \frac{\text{Peso del gel (decantado)}}{\text{Peso muestra seca}} \quad [4.3]$$

- Índice de solubilidad de agua (%) (ISA): Se calculó como peso de los solubles en el sobrenadante por gramo del total de materia seca, multiplicado por 100.

$$ISA = \frac{\text{Peso del sobrenadante seco}}{\text{Peso muestra seca}} \times 100 \quad [4.4]$$

4.5.5 Estudio reológico de las pastas de almidón

4.5.5.1 Comportamiento viscoelástico

Para caracterizar el comportamiento viscoelástico de los almidones se realizaron ensayos dinámicos en un reómetro Bohlin CVO100 (Malvern, UK) usando una geometría plato-plato de 40 mm de diámetro (PP40).

En principio, se preparó una suspensión de 5% (p/p) de almidón nativo y modificado y se calentó en un baño en ebullición durante 15 minutos con agitación constante, luego se vertió en un tubo de ensayo el cual se dejó reposar por dos horas, la muestra se cargó en el reómetro y se dejó durante 5 minutos antes de comenzar las mediciones. Para este ensayo se usó una separación de la geometría al plato del reómetro (GAP) de 1 mm.

El gel se sometió a dos pruebas, primero un barrido de esfuerzo entre 0.1 y 10 Pa a frecuencias constantes de 1 y 10 Hz para determinar el rango de viscoelasticidad lineal y de éste se seleccionó el esfuerzo constante de 3 Pa para realizar el barrido de frecuencia entre 1 y 10 Hz (Santacruz *et al*, 2003).

A partir de los ensayos dinámicos se obtuvieron el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') y se registraron los espectros mecánicos (G' y G'') en función de la frecuencia.

Las curvas experimentales se aproximaron mediante una función de potencia:

$$G' = K' \omega^{n'} \quad [4.5]$$

$$G'' = K'' \omega^{n''} \quad [4.6]$$

Donde ω es la velocidad angular en rad/s y la cual se calcula a partir de la frecuencia así:

$$\omega = 2\pi F \quad [4.7]$$

Perfil de temperatura

Se preparó una suspensión al 5% (p/p) de almidón nativo y modificado, la cual se sometió a una rampa de temperatura con el siguiente perfil:

- Incremento de temperatura de 30 a 95 °C en 150 segundos.

- Mantenimiento a 95 °C durante 60 segundos.
- Disminución de temperatura de 95 a 50 °C en 150 segundos.

En esta prueba se utilizó la geometría plato-plato con una separación de 0.5 mm y para una frecuencia de 1 Hz y un esfuerzo de 5 Pa, asegurándose previamente que la muestra se mantuvo en la zona viscoelástica lineal.

4.5.5.2 Comportamiento de flujo

Los almidones que han tenido previamente un tratamiento hidrotérmico tienen la capacidad de absorber agua e hincharse en suspensiones acuosas a temperatura ambiente. La viscosidad que se desarrolla en suspensiones con este tipo de materiales se conoce como viscosidad aparente. La viscosidad aparente fue un parámetro utilizado para determinar el comportamiento reológico de las suspensiones de almidón de achira pregelatinizado y así evaluar la influencia que tienen diferentes condiciones de proceso en las características del almidón obtenido.

Se preparó una suspensión al 5% (p/p) de almidón nativo y pregelatinizado la cual se calentó en un baño de agua en ebullición durante 15 minutos con agitación constante, luego se vertió en un tubo de ensayo y se dejó reposar por dos horas, la muestra se cargó en el reómetro y se dejó durante 5 minutos antes de comenzar las mediciones. Para este ensayo se usó una geometría plato-plato con una separación (GAP) de 0.5 mm. Se realizaron ensayos rotacionales para determinar el comportamiento de flujo de las suspensiones, registrando las curvas de esfuerzo de corte (σ) en función de velocidad de corte ($\dot{\gamma}$), los datos experimentales fueron modelados con la ecuación de Herschley-Bulkley.

$$\sigma = \sigma_o + K \dot{\gamma}^n \quad [4.8]$$

Donde σ es el esfuerzo de corte, σ_0 es el esfuerzo inicial, n es el índice de comportamiento de flujo, K es el índice de consistencia y ϕ es la velocidad de corte.

Además se determinó la viscosidad aparente de las suspensiones a una velocidad de corte constante de 100 s^{-1} durante 5 minutos, a la cual se denotará como μ_{100} .

4.5.6 Calorimetría de barrido diferencial de los almidones

Las propiedades de gelatinización de los diferentes almidones fueron analizadas en un calorímetro Modelo DSC/1(Mettler Toledo, USA).

La calibración fue realizada con zinc e indio y se usó como referencia una cápsula de aluminio vacía.

Una muestra de 3 mg de almidón (base seca) se pesó en una cápsula de aluminio y se le agregó agua de tal forma que se alcanzara una relación 1:2.5 almidón/agua, el recipiente se selló herméticamente con una prensa y se dejó en reposo por 24 horas en un rodillo de agitación.

Las muestras se calentaron desde 25 hasta 90 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min usando como referencia una cápsula vacía (Kaur *et al*, 2004).

De los termogramas se estimaron los valores de temperatura de iniciación (T_0), temperatura de pico (T_p), temperatura de finalización (T_c) y cambio en la entalpía (ΔH), con este último se calculó el porcentaje de gelatinización mediante la siguiente expresión:

$$\text{Gelatinización (\%)} = \frac{(\Delta H_G \text{ almidón nativo} - \Delta H_G \text{ almidón tratado})}{\Delta H_G \text{ almidón tratado}} \times 100 \quad [4.9]$$

4.5.7 Microscopía electrónica de barrido de los almidones

La técnica de Microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) permite observar la apariencia de los gránulos de almidón nativos y el efecto de las modificaciones en su estructura.

Este análisis fue realizado por el Ingeniero Cristian Olaya en el Laboratorio de Virología del Centro Internacional de Agricultura Tropical CIAT en un Microscopio Electrónico Modelo JSM-820. (JEOL)

4.6 Análisis estadístico

Con el fin de evaluar el efecto de los factores en los procesos de pregelatinización e hidroxipropilación del almidón nativo de achira se utilizó el programa estadístico MINITAB Versión 14 (Minitab Inc, EUA).

Las diferencias significativas entre tratamientos se determinaron mediante un análisis de varianza ANOVA y algunas superficies de respuesta se generaron para considerar la influencia de dos efectos sobre alguna característica particular.

5. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS ALMIDONES PREGELATINIZADOS DE ACHIRA Y EFECTO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO

5.1 Humedad

En la Tabla 5.1 se encuentran resumidas las condiciones bajo las cuales se obtuvieron los almidones pregelatinizados evaluados en este estudio y los valores de humedad medidos después de someter las hojuelas al proceso de molienda.

Tabla 5.1. Humedad de los almidones nativo y pregelatinizados

Muestra	Concentración del alimento (% p/p)	Separación entre rodillos (mm)	Humedad (%)
Nativo	-	-	16,50
C ₁ S ₁	30	0.5	12,30
C ₁ S ₂	30	0.7	12,65
C ₁ S ₃	30	0.9	11,83
C ₂ S ₁	40	0.5	11,74
C ₂ S ₂	40	0.7	11,69
C ₂ S ₃	40	0.9	12,42
C ₃ S ₁	50	0.5	11,68
C ₃ S ₂	50	0.7	12,20
C ₃ S ₃	50	0.9	12,77

Como se aprecia, el valor de humedad para todos los almidones modificados no varía de manera sustancial entre ellos (la diferencia no excede el 1,1%), pero sí hay reducción con relación al almidón nativo, lo cual se debe a lo drástico del tratamiento térmico al que fueron sometidos, estos resultados coinciden con los obtenidos por González & Pérez (2003) cuando evaluaron la humedad de almidón de yuca pregelatinizado mediante secador de tambor.

La humedad resultó no ser afectada de manera significativa por la concentración de la suspensión ($p = 0,662$), separación entre rodillos ($p = 0,508$), ni la interacción

de ambos ($p = 0,356$), Daud & Armstrong, (1987) observaron que el contenido de humedad del producto está relacionado directamente a la temperatura de la superficie del tambor, factor que para este estudio es constante, por su parte Kalogianni *et al*, (2002) encontraron una relación directa entre la humedad de la hojuela con la concentración del alimento, siendo así, que a mayor concentración de la suspensión el almidón obtenido contiene mayor porcentaje de agua, sin embargo, en este último la temperatura del tambor no se considera constante sino una variable mas del proceso, lo cual no permite comparar.

Evaluando la superficie de respuesta de la Figura 5.1, se puede apreciar la variación de la humedad con las condiciones durante el proceso de secado, donde a altas concentraciones (mayores a 40%) la humedad del almidón tiende a elevarse cuando la separación entre los rodillos aumenta, lo cual puede deberse a que a medida que los rodillos están más distantes, se disminuye la intensidad de calor que recibe la suspensión que se está procesando y por lo tanto menos cantidad de agua se evapora de la misma, además de acuerdo con lo reportado en la literatura la humedad del producto es mayor para un alto contenido de sólidos en la suspensión debido al efecto que tiene la viscosidad que se genera en ella durante el proceso de evaporación del agua (Kalogianni *et al*, 2002).

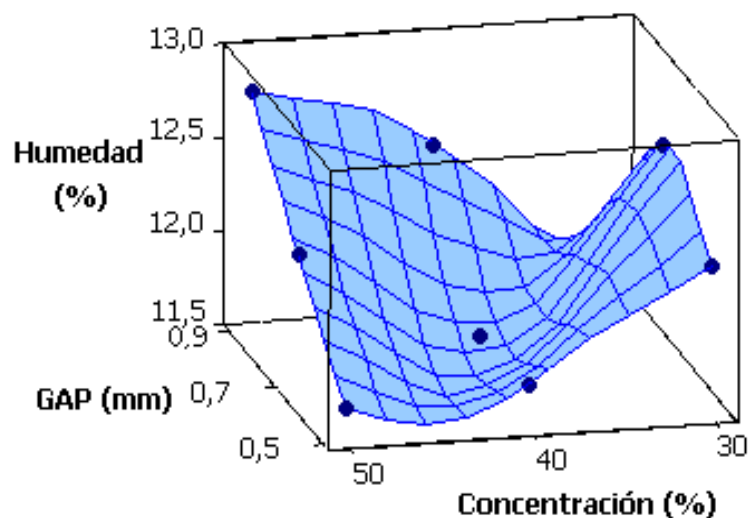


Figura 5.1. Variación de la humedad con la concentración de la suspensión y la separación entre rodillos

5.2 Perfil de viscosidad de empastamiento de los almidones mediante Micro Visco Amilógrafo

En la Figura 5.2 se encuentran las curvas de empastamiento correspondientes al almidón nativo de achira y las muestras obtenidas bajo las siguientes combinaciones: C2S1, C2S2 y C2S3, cuyos perfiles son muy similares en su tendencia: desarrollo de viscosidades más altas a bajas temperaturas con respecto al almidón nativo y ausencia del pico de viscosidad máxima característico.

En general, las determinaciones de viscosidad se usan para medir el grado de fragmentación de los gránulos de almidón y la severidad del tratamiento (Colonna *et al*, 1987), lo cual se puede apreciar en las curvas de empastamiento donde la viscosidad máxima alcanzada para los almidones modificados es muy baja con relación al nativo, dado el tratamiento aplicado en el secador de rodillos, además, las suspensiones de almidón pregelatinizado son estables y desarrollan poca viscosidad cuando se calientan, pues sus gránulos ya no se encuentran intactos y este factor limita la absorción de agua y el hinchamiento granular, lo cual es necesario para el desarrollo de dicha viscosidad (González & Pérez, 2003).

De acuerdo con los datos resumidos en la Tabla 5.2, la temperatura de gelatinización cayó entre 25 y 35 °C dependiendo de las condiciones de procesamiento, mientras que la facilidad de cocción se vio aumentada casi en un 78% para todas las combinaciones, por otra parte, se presentó una menor susceptibilidad a la pérdida de viscosidad y a la retrogradación.

En general los almidones obtenidos desarrollaron poca viscosidad máxima, una facilidad de cocción más alta y mínima tendencia la retrogradación, éstos parámetros son similares a los obtenidos por Watcharatewinkul *et al*. (2009) para almidón de achira variedad Vietnam modificado mediante un método térmico

Por su parte el almidón nativo exhibió un gran pico de viscosidad (909 BU) y una alta tendencia a la retrogradación, lo cual es similar a lo reportado por Thitipraphunkul *et al.* (2003) para la variedad Púrpura Thai pero difiere para las variedades Verde Thai y Verde Japonesa, lo que pone en manifiesto que la variedad tiene una fuerte influencia en las propiedades reológicas del almidón de achira.

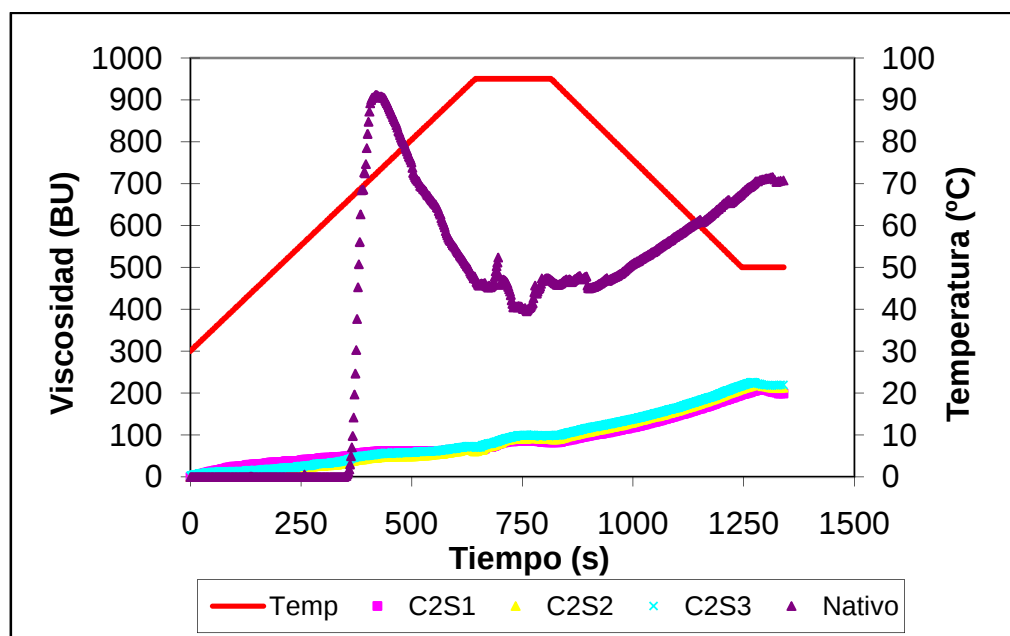


Figura 5.2. Curvas de empastamiento de almidones nativo y pregelatinizados

Tabla 5.2. Propiedades de empastamiento de almidones nativo y pregelatinizados

Muestra	Temperatura gelatinización (°C)	Viscosidad máxima (BU)	Facilidad de cocción (min)	Inestabilidad del gel (BU)	Índice de gelificación (BU)
Nativo	68.4	909	7.0	459	223
C1S1	44.0 ± 3.2	71 ± 2.8	12.4 ± 0.02	4 ± 1.4	111 ± 0.7
C1S2	35.0 ± 3.9	125 ± 4.4	13.0 ± 0.14	2 ± 0.7	115 ± 0.7
C1S3	36.2 ± 5.6	97 ± 7.8	12.7 ± 0.12	3 ± 0.7	104 ± 0.7
C2S1	32.7 ± 0.4	107 ± 2.6	12.5 ± 0.10	3 ± 1.4	113 ± 0.0
C2S2	37.0 ± 3.3	130 ± 5.6	12.8 ± 0.09	2 ± 0.7	119 ± 0.0
C2S3	41.8 ± 4.2	100 ± 2.4	12.9 ± 0.19	1 ± 0.7	120 ± 2.1
C3S1	34.1 ± 1.8	94 ± 8.3	9.8 ± 3.70	8 ± 0.7	114 ± 2.1
C3S2	39.6 ± 3.3	102 ± 3.2	12.6 ± 0.21	4 ± 0.7	115 ± 1.4
C3S3	39.8 ± 4.5	125 ± 3.4	13.6 ± 0.14	1 ± 0.7	113 ± 1.4
Promedio	37.8	106	12.5	3	114
Desv. Est.	3.7	18.7	1.06	2.1	4.7

Del conjunto de propiedades de empastamiento determinadas mediante RVA, la temperatura de gelatinización y la facilidad de cocción no presentaron dependencia significativa con ninguno de los factores evaluados ni por separado ni en su interacción, correspondiendo con lo observado, donde el aumento del tiempo de gelatinización con respecto al almidón nativo es similar, así, la facilidad de cocción para todos los tratamientos osciló entre los $12,5 \pm 1,1$ min comportamiento que se debe a que independientemente del tratamiento, hay pérdida total de la integridad granular del almidón.

La concentración de la solución ($p < 0,1$) y el GAP ($p < 0,05$) tuvieron un efecto estadísticamente significativo sobre la viscosidad máxima tal y como se esperaba, puesto que ambas influyen en el mecanismo de transporte de calor desde la superficie de los tambores y por ende en la intensidad del tratamiento térmico, es decir, a mayor concentración, la suspensión se torna más viscosa y se reduce la transferencia de calor y cambios en la separación entre rodillos alteran el tiempo de residencia del alimento, lo cual determina el grado de pregelatinización, además, como lo menciona González y Pérez (2003), las propiedades reológicas resultantes del almidón pregelatinizado están determinadas por el tamaño y la fracción volumétrica de las partículas hinchadas, así como por el tamaño de las macromoléculas solubilizadas y de su posible agregación,

Por otra parte, la inestabilidad del gel -la cual es una característica que indica la tendencia a la retrogradación del almidón- también mostró dependencia significativa con la concentración y el GAP ($p < 0,05$ en ambos casos), es consecuencia que se deriva de lo anteriormente expuesto.

5.3 Índices de absorción y solubilidad en agua de los almidones

En la Tabla 5.3 se encuentran los índices de solubilidad (ISA) y absorción de agua (IAA) para las muestras de almidón tratado.

El almidón pregelatinizado exhibió los mayores valores de estos índices para todos los ensayos considerados, con valores superiores de ISA (la muestra C1S3 exhibe un ISA de aproximadamente 26 veces el valor del almidón nativo) con una fácil dispersión en agua fría y de IAA (11 veces para la muestra C1S1) comparados con el nativo, lo cual es característico de este tipo de muestras como consecuencia de la naturaleza del proceso al que han sido sometidas

Resultados similares han sido reportados por González y Pérez (2003) en su estudio comparativo de pregelatinización con secador de tambor y microondas para almidón de yuca incrementándose el IAA mas de 6 veces el valor del almidón nativo y por López-Soto *et al.* (2005) para el mismo almidón donde el valor de IAA se incrementó al doble y el ISA casi 6 veces con respecto al almidón nativo mediante pregelatinización con calentamiento óhmico.

Tabla 5.3. Índices de solubilidad (ISA) y absorción de agua (IAA)
De almidones nativo y pregelatinizados de achira

Muestra	ISA (%)	IAA (g gel /g muestra)
Nativo	0,28	2,45
C1S1	3,34	26,60
C1S2	2,90	24,14
C1S3	7,52	19,46
C2S1	5,49	20,81
C2S2	5,66	23,80
C2S3	6,91	20,57
C3S1	4,32	24,74
C3S2	5,75	23,12
C3S3	4,51	21,33

Con respecto a la intensidad del tratamiento de pregelatinización, se ha encontrado en estudios de extrusión, que valores altos en el ISA y valores bajos en el IAA indican que los almidones tratados tienen un alto grado de conversión durante el tratamiento térmico (Sriburi *et al.*, 1999; Nakorn *et al.*, 2009), teniendo en cuenta esta observación se puede apreciar en la Figura 5.3 el resultado de graficar los valores obtenidos de ISA en orden ascendente para las distintas

muestras junto con sus valores de IAA correspondientes en el proceso de pregelatinización de almidón de achira.

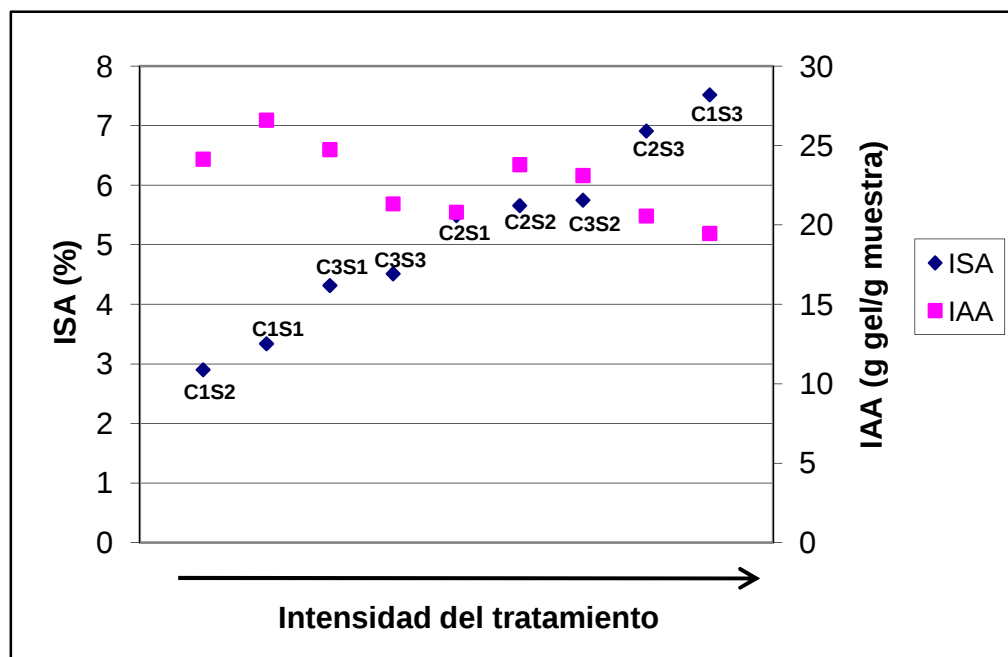


Figura 5.3. Relación entre el IAA e ISA para los almidones pregelatinizados de achira

De la figura 5.3 se puede apreciar que las muestras C1S3 y C2S3 son las de mayor tratamiento dado sus altos valores de ISA y bajos valores de IAA, mientras que las muestras C1S2, C1S1 y C3S1 son las de menor intensidad en el tratamiento. Según Sánchez y Aristizábal (2007), los almidones de buena calidad se caracterizan por su alta viscosidad de la pasta, una baja solubilidad, alta absorción de agua y un alto poder de hinchamiento, en esta medida, se podría considerar que las muestras C2S2 y C3S2 son óptimas dentro de las variables y rangos evaluados dado que son almidones con buenas características de solubilidad y absorción de agua.

De acuerdo con el análisis de varianza, los índices de absorción (IAA) y solubilidad en agua (ISA) fueron afectados significativamente por la concentración ($p < 0,1$), el GAP ($p < 0,05$) y su interacción ($p < 0,05$).

En las Figuras 5.4 y 5.5 se encuentran graficados los valores del índice de solubilidad en agua y del índice de absorción de agua, respectivamente, en función de la concentración de la suspensión de almidón y la separación entre rodillos GAP.

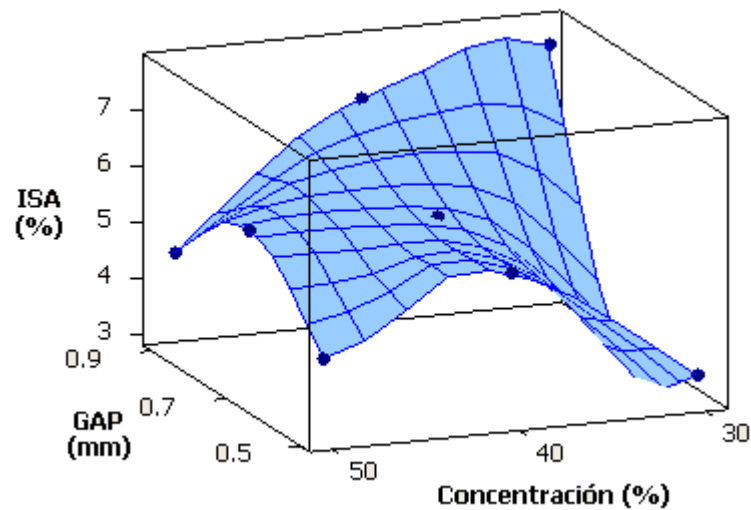


Figura 5.4. Variación del ISA con la concentración de la suspensión y la separación entre rodillos

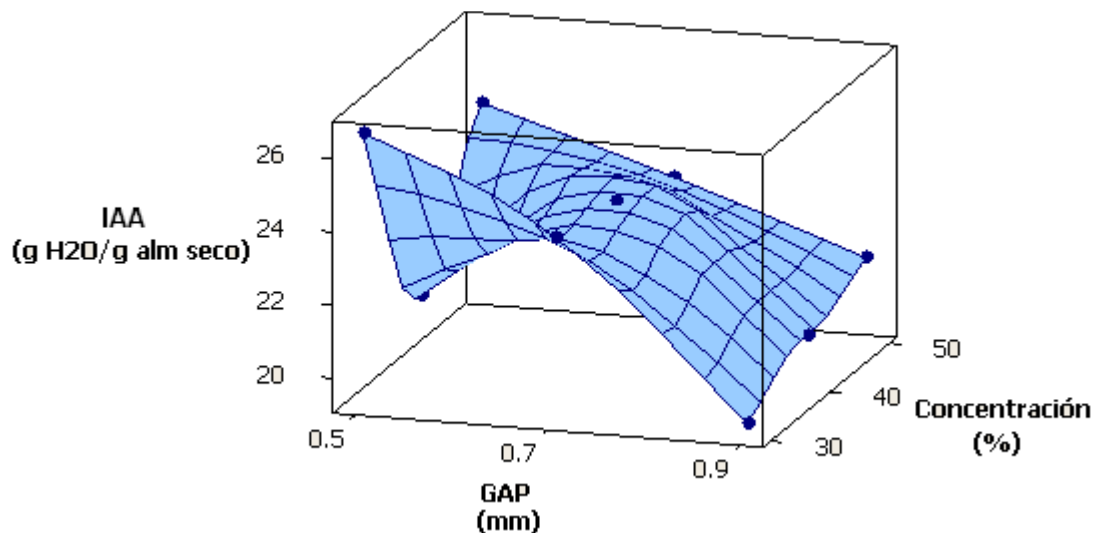


Figura 5.5. Variación del IAA con la concentración de la suspensión y la separación entre rodillos

De acuerdo con la Figura 4.4, los mayores valores de ISA se obtuvieron en el nivel de concentración más bajo (30%) y el nivel de GAP más alto (0.9 mm), mientras

que los menores se encuentran al mismo nivel de concentración y a un GAP de 0.5 mm.

Para la concentración del 30% es innegable la influencia de la separación entre rodillos y esto se debe principalmente a que la concentración baja permite la mejor interacción de calor entre el rodillo y la suspensión debido a la viscosidad que desarrolló la alimentación durante el proceso (Kalogianni *et al.*, 2002), de tal forma que el GAP determinó la intensidad del tratamiento térmico.

Con respecto al GAP, no se puede generalizar dado que para cada valor la tendencia fue diferente, coincidiendo únicamente para los valores de GAP de 0.5 y 0.7 mm en el incremento de concentración de 30 a 40% donde el ISA aumentó, por su parte, para un GAP de 0.9 mm el valor de ISA disminuyó con la concentración. Este tipo de comportamientos se pueden deber a la interacción que existe entre los factores dado que por separado por ejemplo, los valores de GAP influyen sobre los niveles de piscina formados en el secador de rodillos lo que cambia la humedad de los productos finales y con ello las características del producto, pero este efecto sólo es notorio a altas concentraciones (posibles efectos sobre la viscosidad).

Con respecto al índice de absorción de agua IAA, los menores valores se encontraron cuando el GAP tomó el valor de 0.9 mm para todos los valores de concentración evaluados, mientras que el mayor valor se encontró para un GAP de 0.5 mm y una concentración de 30%.

La separación entre rodillos más pequeña favorece el contacto de la suspensión con el calor y por lo tanto un mejor tratamiento térmico, mientras que la influencia de la concentración se debe básicamente a que suspensiones menos concentradas favorecen la formación de productos muy porosos debido a la ebullición vigorosa durante el proceso en la piscina entre rodillos (Kalogianni *et al.*,

2002), y este tipo de productos tienen menor capacidad de retener el agua en sus estructuras debido a dicha porosidad.

La ausencia de una tendencia clara en las superficies obtenidas para el ISA y el IAA se pueden explicar por la dificultad en el control de variables como la altura de la piscina en el momento de la alimentación puesto que se ha encontrado que esta variable tiene un fuerte efecto en los productos obtenidos ya que influye directamente en el tiempo de residencia (Gavrielidou *et al.*, 2002) y la viscosidad desarrollada por la suspensión tratada, dado que las propiedades funcionales del producto pregelatinizado son altamente dependientes de las condiciones de cocción y secado. (Colonna *et al.*, 1984), constituyéndose en un efecto externo a considerar en futuros trabajos.

5.4 Estudio reológico de las pastas de almidón

5.4.1 Comportamiento viscoelástico

En las Figuras 5.6 y 5.7 se presentan el cambio de los módulos de almacenamiento G' y de pérdida G'' con la velocidad angular.

Como se puede observar para todos los casos, el módulo elástico G' supera al viscoso, mostrando un comportamiento similar al de un sólido para los geles, además ambos aumentan con la velocidad angular. Para el módulo elástico G' , el almidón nativo se muestra en un nivel intermedio entre los almidones C3S2 y C3S1, para el módulo viscoso G'' , el almidón nativo exhibe un módulo más bajo con respecto a todas las muestras tratadas.

El almidón modificado con módulos elástico y viscoso de mayor valor es el C1S1, mientras el que presenta módulos más bajos es el C1S3, los cuales coinciden con aquellos almidones que exhibieron respectivamente un menor y mayor grado de

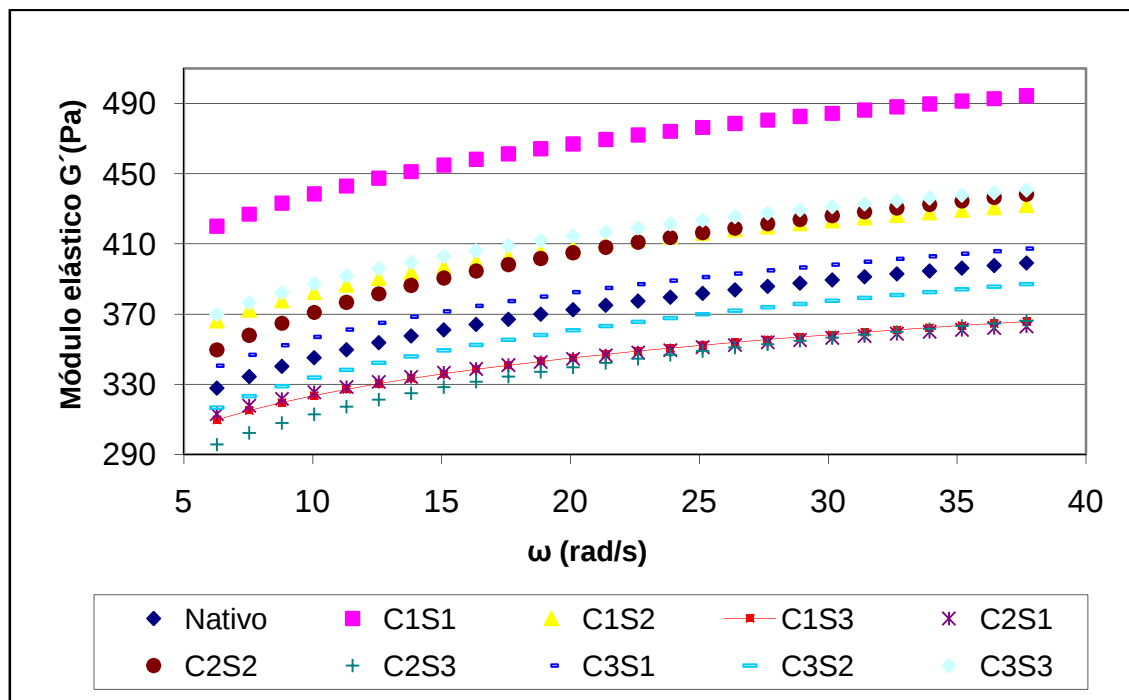


Figura 5.6. Variación del módulo de almacenamiento con la velocidad angular de almidones nativo y pregelatinizados

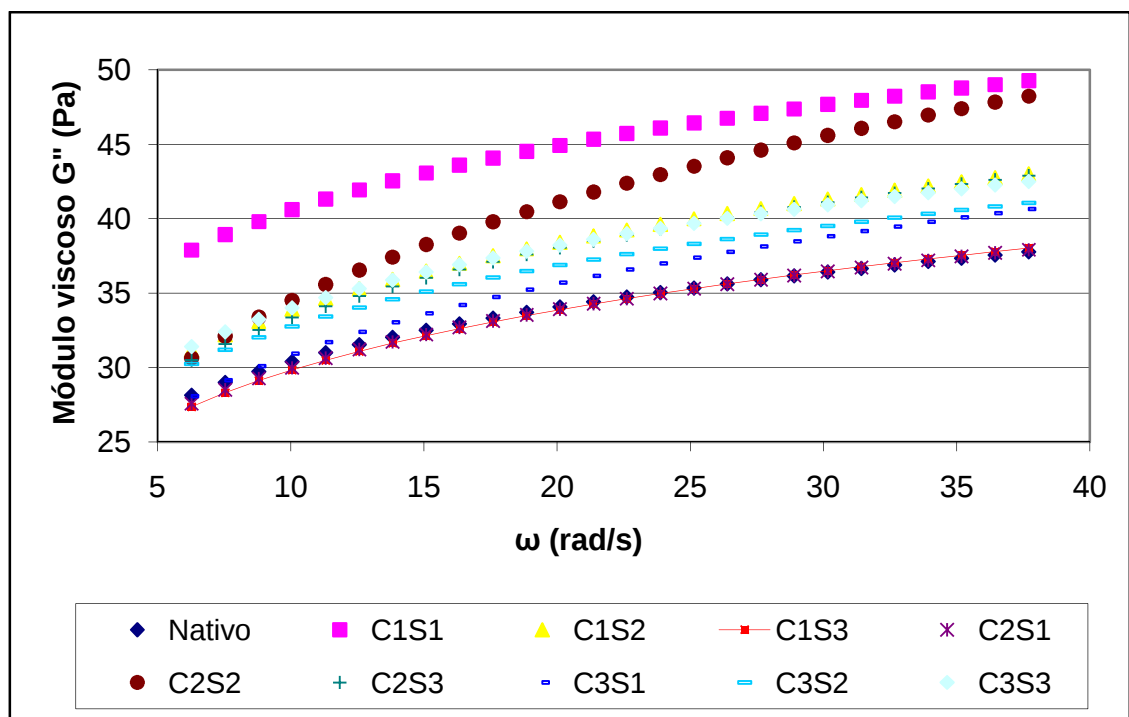


Figura 5.7. Variación del módulo de pérdida con la velocidad angular de almidones nativo y pregelatinizados

intensidad de tratamiento según el análisis realizado en la Figura 5.3, de acuerdo con la teoría, la deformabilidad de los gránulos de almidón hinchados juega un rol muy importante en las propiedades reológicas, así el descenso en el valor de los módulos con la intensidad del tratamiento puede estar relacionado con mayor deformabilidad, de tal forma que es de esperarse que geles provenientes de almidones tratados en menor grado (mayor G') van a ser más resistentes a la deformación elástica, Loisel *et al.* (2006) coinciden en que para muestras de almidón de maíz (estándar y ceroso) sometidas a un hidrotratamiento con vapor predomina el comportamiento elástico sobre el viscoso ($G' > G''$) y los valores de los módulos fueron disminuyendo a medida que el tratamiento fue más intenso. En la Tabla 5.4 se presentan los parámetros calculados al ajustar las curvas de las Figuras 5.6 y 5.7 a modelos de ley de potencia (Ecuaciones 4.5 y 4.6).

Tabla 5.4. Parámetros de modelación para módulos de almacenamiento y pérdida de almidones nativo y pregelatinizados

Muestra	Módulo de almacenamiento G'			Módulo de almacenamiento G'		
	K'	n'	r^2	K'	n'	r^2
Nativo PG	327,80	0,1099	0,9938	267,85	0,1099	0,9938
C1S1	420,11	0,0910	0,9966	355,41	0,0910	0,9966
C1S2	366,06	0,0924	0,9946	308,89	0,0924	0,9946
C1S3	309,73	0,0929	0,9938	261,12	0,0929	0,9938
C2S1	312,99	0,0828	0,9964	268,81	0,0828	0,9964
C2S2	349,74	0,1260	0,9960	277,44	0,1260	0,9960
C2S3	295,73	0,1192	0,9941	237,55	0,1192	0,9941
C3S1	340,54	0,0999	0,9896	283,42	0,0999	0,9896
C3S2	316,62	0,1122	0,9971	257,62	0,1122	0,9971
C3S3	369,84	0,0979	0,9935	308,94	0,0979	0,9935

5.4.2 Comportamiento de flujo

En la Figura 5.8 representa las curvas de flujo para los geles preparados con almidón pregelatinizado de achira.

La forma de las curvas sugiere un comportamiento no newtoniano, de tipo pseudoplástico, en el rango de velocidad de corte analizado, los almidones pregelatinizados muestran los valores más altos de esfuerzo de corte, mientras

que el almidón nativo exhibe el valor más bajo, de acuerdo con lo anterior, el tratamiento incrementó la viscosidad aparente de las suspensiones, lo que podría atribuirse a una mayor capacidad de la matriz del almidón pregelatinizado para enlazar moléculas de agua y desarrollar una estructura más organizada.

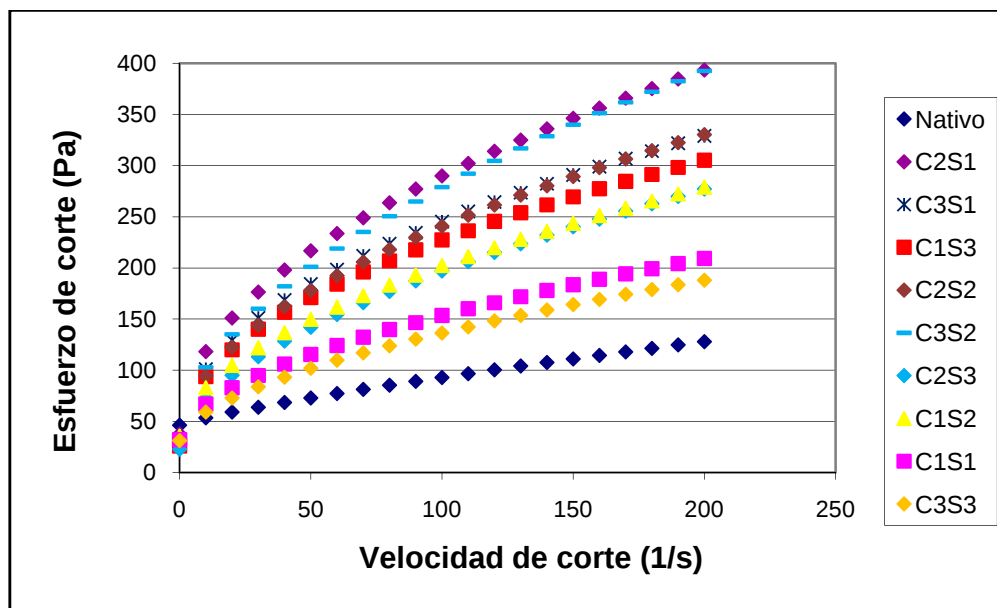


Figura 5.8. Curvas de flujo de almidones nativo y pregelatinizados.

Estos resultados se reflejan en los parámetros obtenidos al ajustar las curvas al modelo de Herschel-Bulkley (Ecuación 4.8) y que se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Parámetros para el modelo reológico de Herschel-Bulkley en geles de almidones pregelatinizados

Muestra	Esfuerzo inicial (Pa)	Coficiente consistencia (Pa.s*n)	Índice de comportamiento de flujo	r^2	Viscosidad @ 100 s ⁻¹
Nativo	46.21	1.15	0.80	0.945	1.36
C2S1	37.49	25.77	0.50	0.992	2.94
C3S1	26.67	25.32	0.47	0.999	2.41
C1S3	26.00	22.95	0.47	0.993	2.20
C2S2	28.16	20.64	0.51	0.994	2.38
C3S2	33.96	19.45	0.55	0.998	2.45
C2S3	22.93	14.10	0.55	0.997	1.72
C1S2	35.63	13.45	0.55	0.998	2.38
C1S1	32.16	9.93	0.54	0.998	3.15
C3S3	31.44	7.39	0.58	0.997	1.42
Desv Std	4.85	6.71	0.04	-	0.53

De acuerdo con la anterior tabla, el índice de comportamiento de flujo menor a uno confirma el comportamiento no newtoniano (pseudoplástico) para todas las muestras incluyendo el almidón nativo, Pascual y Gonzales (2003) reportaron observaciones similares en dos variedades peruanas de almidón de achira.

Con relación a la viscosidad aparente, los valores más altos corresponden a aquellas muestras procesadas a los niveles de separación de rodillos más baja (C1, equivalente a 0.5 mm) y muestra la tendencia a disminuir a medida que la separación aumenta cuando la concentración del alimento es constante.

Los altos valores de r^2 ($> 0,992$) confirmar la idoneidad del modelo de ajuste elegido en la descripción del comportamiento de flujo de las pastas de almidón pregelatinizados sobre la velocidad de cizallamiento indicado.

Al evaluar los parámetros índice de comportamiento de flujo n , índice de consistencia K y viscosidad aparente μ_{100} , sólo este último mostró diferencias significativas ante el factor de separación de rodillos GAP ($p < 0,05$).

Es de resaltar que el índice de comportamiento n no varió sustancialmente para todos los procesos ($n = 0.52 \pm 0.04$) y aunque la variación en la concentración de la suspensión da lugar a cambios en las propiedades reológicas de la alimentación pregelatinizada que aparentemente pueden afectar a la circulación y el transporte de calor en la piscina, los productos secos finales poseen el mismo carácter no newtoniano cuando se disuelven en agua fría.

La incidencia única de la separación de rodillos sobre la viscosidad aparente medida a la velocidad de corte de 100 s^{-1} se explica puesto que el GAP afectó de manera más pronunciada al índice de absorción de agua IAA el cual es un indicativo del volumen ocupado por la fase granular hinchada y tal y como lo indica Anastasiades *et al.* (2002), el comportamiento reológico de los almidones

pregelatinizados está controlado principalmente por las partículas hinchadas y que aunque hay un factor de competitividad entre los componentes solubilizados de la fase continua y la fracción hinchada en la fase dispersa de las pastas, es esta última la predominante.

5.5 Calorimetría diferencial de barrido de los almidones

En la Figura 5.9 se presenta el termograma obtenido para el almidón nativo de achira y tres muestras de almidón pregelatinizado C1S1, C2S2 y C1S3, las cuales fueron escogidas teniendo en cuenta nuevamente el criterio de la intensidad del tratamiento térmico de acuerdo con la Figura 5.3.

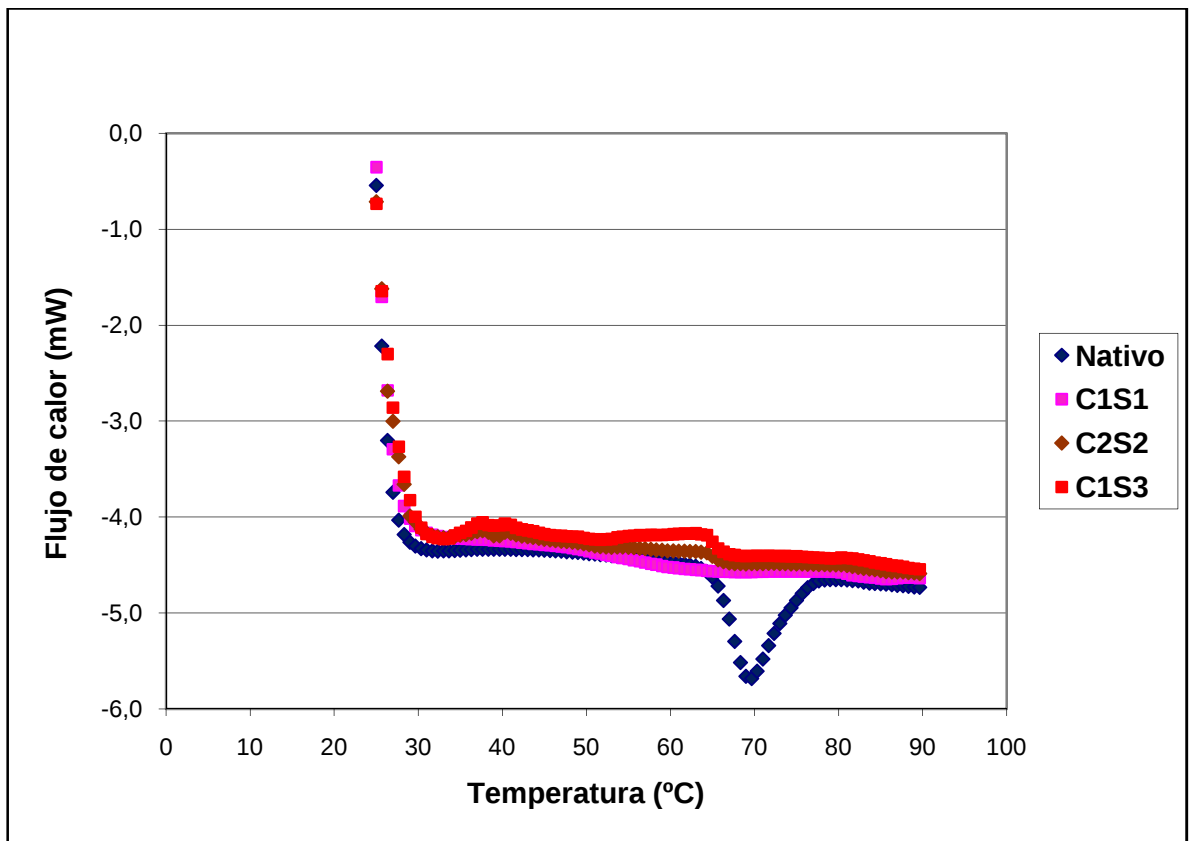


Figura 5.9. Termogramas de almidón nativo y pregelatinizados

Como se puede apreciar, el almidón nativo exhibe un termograma típico, el cual es similar a los reportados por autores como Watcharatewinkul *et al.* (2009) en almidón de achira variedad Vietnam, Thitipraphunkul *et al.* (2003) en almidón de achira variedades Japonesa-Verde, Thai-Verde y Thai-Púrpura, Santacruz *et al.* (2002) en almidón de achira variedad MH-1173, entre otros. La comparación de los parámetros temperatura de iniciación (T_o), temperatura de pico (T_p), temperatura de finalización (T_c) y cambio en la entalpía (ΔH) para las variedades de almidón de achira estudiadas por otros autores y los obtenidos en este trabajo se indican en la Tabla 5.6, los resultados confirman una vez más la influencia de la variedad en las características del almidón.

Tabla 5.6. Comparación de propiedades térmicas de almidón nativo de distintas variedades de achira

Variedad	Autor	To (°C)	Tp (°C)	Te (°C)	ΔH_{gel} (J/g)
Nativa	Jaramillo P.	65,30	69,07	74,84	13,41
Vietnam	Watcharatewinkul <i>et al.</i>	69,2±0,1	71,9±0,1	74,8±0,3	15,1±1,5
Japonesa-Verde	Thitipraphunkul <i>et al.</i>	66,7	68,9	71,6	18,3
Thai-Verde		66,8	68,7	70,9	18,4
Thai-Púrpura		65,8	67,7	70,3	17,6
MH-1173	Santacruz <i>et al.</i>	56,8±0,0	61,2±0,1	67,7±0,9	15,7±0,2

Tal y como aparece en la Figura 5.9, los almidones pregelatinizados no exhiben ningún tipo de pico de gelatinización debido a la pérdida de estructura durante el procesamiento, por lo tanto, no se pudieron estimar los parámetros térmicos correspondientes, los picos leves que se observan cerca de los 65 °C pueden deberse a gránulos que escaparon de la gelatinización durante el procesamiento (Rutemberg *et al.*, 1984), lo anterior coincide con los resultados obtenidos en los análisis de empastamiento donde las dos muestras que desarrollaron mayores viscosidades son las mismas que en los termogramas muestran leves indicios de gelatinización.

Watcharatewinkul *et al.* (2009) sometió almidón de achira (variedad Vietnam) a un proceso hidrotérmico que combinaba el efecto del calor y humedad, encontrando que los almidones sufrieron cambios en sus propiedades térmicas con aumento en

la Temperatura de gelatinización T_p y disminución de la entalpía (ΔH), sin embargo, esto tuvo lugar porque de acuerdo con el análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), los gránulos de almidón no tuvieron alteraciones en forma o tamaño, lo cual si ocurre en la pregelatinización en secador de rodillos bajo las condiciones evaluadas en el presente estudio, tal y como se expondrá más adelante.

5.6 Microscopía electrónica de barrido de los almidones

Las microfotografías del almidón de achira nativo y pregelatinizado seleccionado se encuentran en las Figuras 5.10 y 5.11.

Los gránulos de almidón nativo son de forma ovalada, extremos redondeados y superficie lisa, lo cual es similar a lo reportado por Santacruz *et al.* (2002) para almidón de achira variedad MH-1173, Thitipraphunkul *et al.* (2003) en almidón de achira variedades Japonesa-Verde, Thai-Verde y Thai-Púrpura, Pascual y Gonzales (2003) en almidón de achira peruano variedad C-13 y C-15, Panchanarong *et al.* (2007) en almidón de achira variedad Vietnam-Púrpura.

Al comparar ambas figuras, se observa una pérdida total de la estructura e integridad granular, pasando a unas hojuelas alargadas de superficie rugosa lo que confirma la intensidad del tratamiento térmico. Los gránulos de almidón parecen desintegrados y se observan algunos orificios que sugieren superficies porosas que se formaron después de la pregelatinización. Observaciones similares se encontraron en los trabajos de Colonna *et al.* (1984) en almidón pregelatinizado de maíz, González y Pérez (2003) para almidón de yuca pregelatinizado en secador de tambor y Nakorn *et al.* (2009) en dos variedades de almidón de arroz bajo el mismo tratamiento. Por su parte, Watcharatwinkul *et al.* (2009) no observaron cambio alguno en la estructura granular al modificar almidón de achira mediante un método que involucra humedad y temperatura lo cual puede deberse a que se trata de un tratamiento menos intenso según los mismos autores.

De acuerdo con Yan y Zhengbiao (2010), los cambios en la estructura del almidón pregelatinizado se deben a que éste es degradado y los enlaces de hidrógeno entre las moléculas se rompen por la alta temperatura lo cual destruye la cristalinidad y además establece que la intensidad del tratamiento mediante el uso de un secador de tambor es capaz de impartir una gran variedad de texturas y estructuras porosas al producto obtenido.

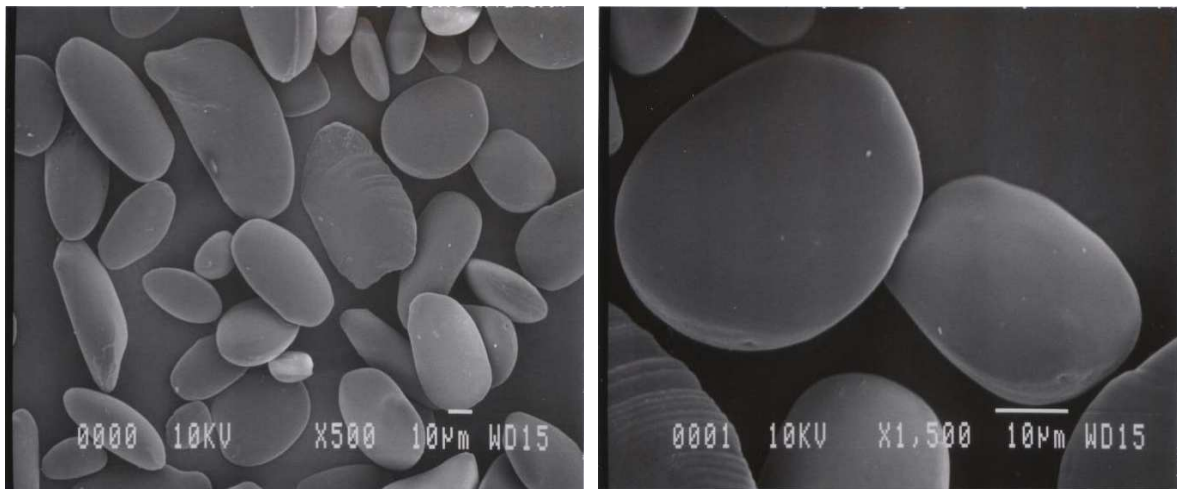


Figura 5.10. Microfotografías de almidón nativo de achira.

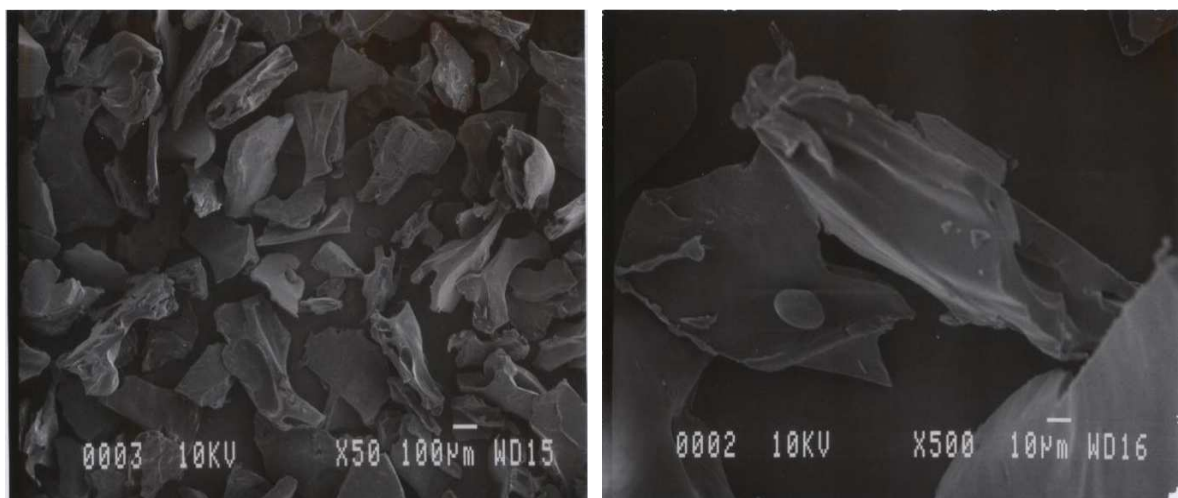


Figura 5.11. Microfotografías de almidón pregelatinizado de achira.

5.7 Conclusiones

A pesar de que estadísticamente no se encontró una influencia significativa de los factores de concentración de la suspensión y separación entre rodillos sobre la humedad del producto final, sí se observa una incidencia directa del contenido de sólidos de la alimentación (a concentraciones por encima del 40%) a medida que aumenta la separación, esto debido según la literatura, a efectos sobre la viscosidad desarrollada en la piscina entre los dos rodillos y la velocidad de transferencia de calor del rodillo hacia la suspensión, lo que se traduce en cambios en el mecanismo y la velocidad de evaporación del agua de la suspensión procesada.

El proceso de pregelatinización tiene un fuerte impacto sobre las propiedades reológicas del almidón, especialmente en la viscosidad, la cual es más alta a bajas temperaturas, además, permite obtener productos con menor susceptibilidad a la pérdida de viscosidad y a la retrogradación, los cuales pueden resultar de interés para algunas aplicaciones en la fabricación de alimentos.

Mediante el proceso en el secador de rodillos fue posible obtener almidón pregelatinizado de propiedades mejoradas como la alta capacidad de absorción de agua y mejoras en su solubilidad a temperatura ambiente lo cual amplía el espectro de posibilidades de uso dentro de la industria de alimentos, además se encontró que los factores del proceso impactaron de manera significativa estas propiedades puesto que influyen directamente sobre el mecanismo de transferencia de calor y la viscosidad de la suspensión durante su contacto con la superficie caliente lo cual determina la intensidad del tratamiento térmico.

El estudio reológico de los geles de almidón nativo y pregelatinizado demostró que, si bien ambas presentan el mismo comportamiento pseudoplástico, la pregelatinización aumentó la viscosidad aparente de las mismas. Además,

también se observaron cambios en el comportamiento viscoelástico ya que, inmediatamente después de la gelatinización, los geles de almidón pregelatinizado desarrollaron una estructura más rígida.

El estudio térmico del almidón pregelatinizado confirma el efecto del procesamiento puesto que no fue posible identificar claramente un pico de gelatinización, esto debido a la disrupción de los gránulos y la pérdida de la integridad de los mismos, lo que también se evidenció en la evaluación morfológica obteniéndose productos de apariencia de hojuelas.

En general, el proceso de pregelatinización por secador de rodillos cambia radicalmente las características del almidón nativo y le otorga una serie de nuevas propiedades que pueden ser útiles en algunas aplicaciones en la industria de alimentos.

6. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS ALMIDONES HIDROXIPROPILADOS DE ACHIRA Y EFECTO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO

6.1 Grado de sustitución

En la Figura 6.1 se puede observar la curva de calibración para la determinación de la cantidad de grupos hidroxipropil en el gránulo de almidón.

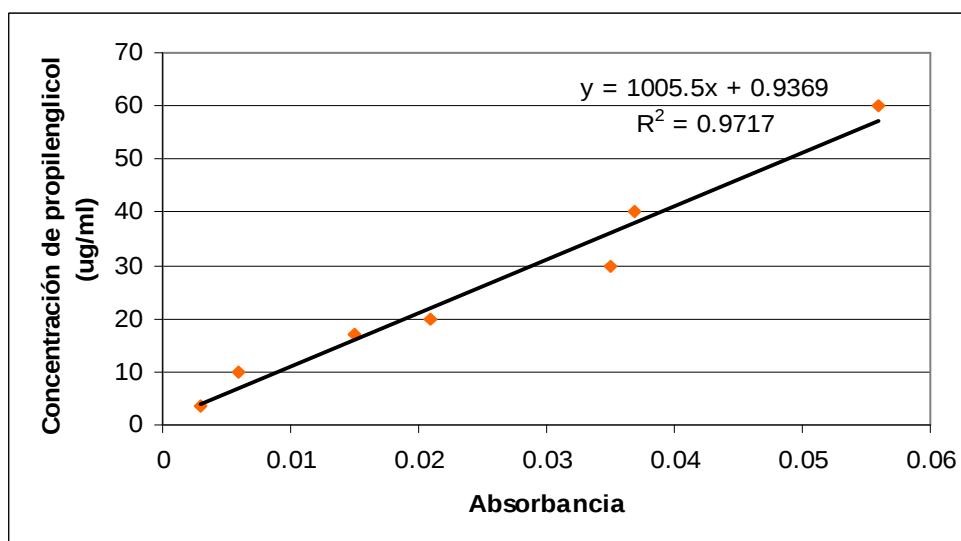


Figura 6.1. Curva de calibración para determinación de grado de sustitución molar (MS)

En la Tabla 6.1 se muestran los valores de sustitución molar calculados para cada almidón, los resultados son el producto del promedio de tres réplicas.

Como se puede ver, el grado de sustitución (MS) aumenta con el volumen de óxido de propileno adicionado en la reacción. El valor más alto (0,15) corresponde al volumen de 20 ml y a la muestra HP20 y todos los MS se encuentran dentro del límite permitido por la FDA para alimentos que es 0,2.

El aumento en el MS se atribuye al incremento en la velocidad de colisión entre el almidón-alcóxido y el óxido de propileno que es el agente eterificante. (Lawal, 2008a).

Tabla 6.1. Condiciones de reacción y grado de sustitución molar (MS) para almidones hidroxipropilados

Muestra	Almidón (g)	Óxido de propileno (ml)	Reactivos (g)		Tiempo (h)	Temperatura (°C)	MS
			NaOH	Na ₂ SO ₄			
HP1	150	1	2.7	31	24	40	0,02
HP5	150	5	2.7	31	24	40	0,03
HP10	150	10	2.7	31	24	40	0,07
HP15	150	15	2.7	31	24	40	0,11
HP20	150	20	2.7	31	24	40	0,15

Los valores de MS obtenidos para el almidón de achira variedad Nativa fueron ligeramente mayores a los reportados por Chuenkamol *et al.* (2007) para achira variedad Verde-Thai con grados de sustitución de 0.01 y 0.11 para la adición de 1 y 20 ml de óxido de propileno respectivamente, aunque en este caso se usaron 200 g de muestra lo cual pudo representar un impedimento al acceso de los grupos sustituyentes a las cadenas de almidón.

Por otra parte para almidón de papa se reporta un grado de sustitución molar de 0.14 con la adición de 20 ml de óxido de propileno a 200 g de muestra. (Perera y Hoover, 1999)

Una mayor cantidad de agente eterificante se ve representado en mayor probabilidad de reacción de éste con el gránulo de almidón y estos resultados se han confirmado en la literatura para almidón de mijo, gandul y plátano. (Lawal, 2009; Lawal, 2008a; Lawal 2008b)

Para esta propiedad, la cantidad de reactivo utilizada en el tratamiento químico fue totalmente significativa ($p < 0,001$), así, mayor cantidad de reactivo incrementó el grado de sustitución de los grupos hidroxipropilo en la molécula del almidón.

Estadísticamente, el incremento observado es el resultado de la mayor disponibilidad del óxido de propileno a mayores concentraciones en la proximidad de los gránulos de almidón.

6.2 Perfil de viscosidad de empastamiento de los almidones mediante Micro Visco Amilógrafo

Las curvas de empastamiento para almidón nativo e hidroxipropilado se muestran en la Figura 6.2. Como se puede observar, los distintos almidones modificados exhiben propiedades que los diferencian del almidón nativo, las pastas obtenidas desarrollan mayor viscosidad y su temperatura de gelatinización disminuye a medida que es mayor el grado de modificación, con relación a la facilidad de cocción ésta es levemente menor a la encontrada para el nativo y el almidón control, en la Tabla 6.2 se encuentran las propiedades de empastamiento para los almidones hidroxipropilados.

Como es conocido, factores como el contenido de amilosa, la interacción gránulo-gránulo, la distribución de tamaño y la forma del mismo tienen gran influencia sobre las características de empastamiento, por lo tanto, cuando la estructura se modifica, las propiedades reológicas se ven afectadas.

De acuerdo con los resultados, el tratamiento por hidroxipropilación aplicado tuvo un gran efecto en las propiedades de empastamiento de los almidones debido a que la presencia de los grupos hidroxipropil sustituyentes pudieron provocar impedimentos estéricos para la interacción de las cadenas de almidón lo cual conlleva a una fácil hidratación del gránulo. (Singh *et al.*, 2007).

Tabla 6.2. Propiedades de empastamiento de almidones nativo e hidroxipropilados

Muestra	Temperatura gelatinización (°C)	Viscosidad máx (BU)	Facilidad de cocción (min)	Inestabilidad del gel (BU)	Índice de gelificación (BU)
Nativo	67.2 ± 1.0	867 ± 24.0	6.8 ± 0.0	521 ± 24.0	190 ± 1.4
Control	68.5	905	7.4	726	178
HP1	67.9 ± 0.2	1218 ± 33.2	6.5 ± 0.1	765 ± 74.0	168 ± 27.6
HP5	63.8 ± 2.2	961 ± 16.3	6.4 ± 0.2	612 ± 4.2	197 ± 0.00
HP10	62.5 ± 0.9	1281 ± 13.1	6.0 ± 0.2	915 ± 13.7	217 ± 9.8
HP15	62.3 ± 3.3	1126 ± 72.1	6.2 ± 0.4	775 ± 48.1	221 ± 15.4
HP20	59.3 ± 0.2	1014 ± 91.2	5.9 ± 0.2	670 ± 48.1	224 ± 17.0

El incremento en la viscosidad máxima también fue observado por Chuenkamol *et al.* (2007) los cuales analizaron muestras de almidón de achira de la variedad Verde-Thai y encontraron que el grado de modificación tuvo una fuerte influencia alcanzando incrementos de viscosidades de hasta 104.3% con un grado de sustitución molar de 0.11, de igual manera, coincidieron las observaciones realizadas con respecto a la disminución en la temperatura de gelatinización en 8.2°C para el almidón de MS igual a 0.11 .

Tanto la inestabilidad del gel como el índice de gelificación aumentaron con respecto a las determinadas para el almidón nativo. Lawal (2009) encontró un comportamiento opuesto al analizar almidón de mijo hidroxipropilado para el cual reportó índices de gelificación que disminuyeron a medida que el almidón tenía un mayor grado de modificación.

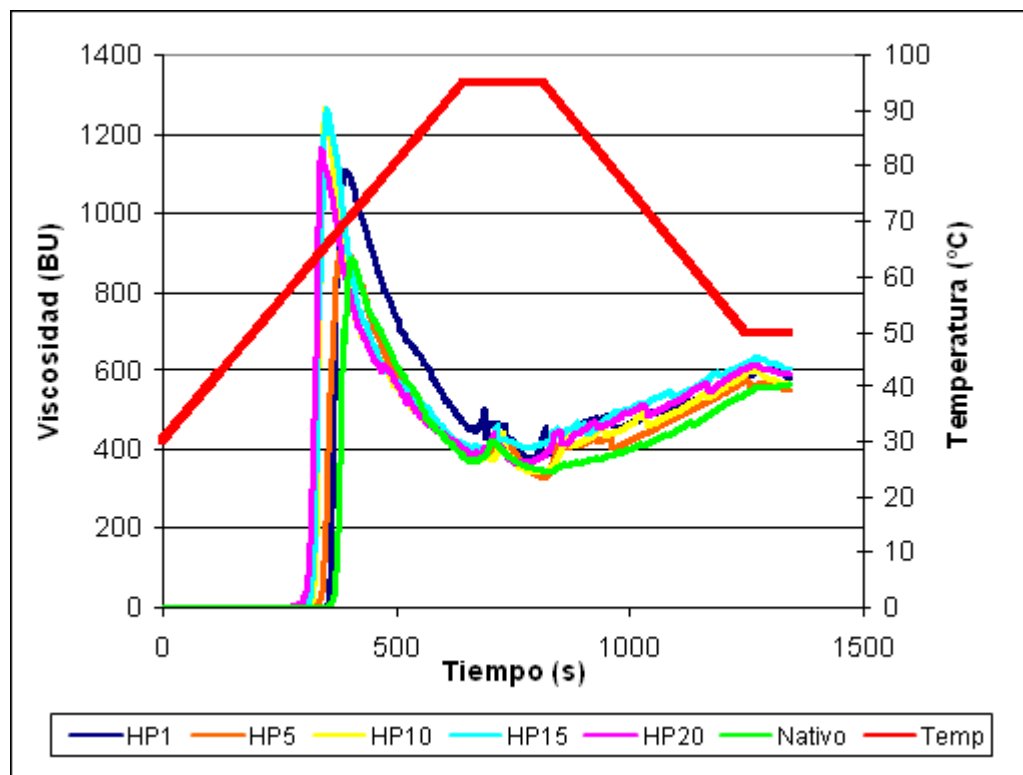


Figura 6.2. Curvas de empastamiento para almidones nativos e hidroxipropilados

Todas las propiedades de empastamiento resultaron ser significativas ante el cambio en la cantidad de reactivo utilizado ($p < 0,05$), a excepción de la viscosidad máxima ($p < 0,1$).

Las propiedades reológicas de un material reflejan su estructura y durante la gelatinización, los gránulos de almidón se hinchan muchas veces con respecto a su volumen inicial, proceso que viene acompañado de lixiviación de constituyentes, principalmente amilosa y luego la formación de una red tridimensional. En general, la hidroxipropilación altera de manera muy marcada el comportamiento de empastamiento del almidón de achira, dependiendo del nivel de sustitución, de acuerdo con Singh *et al.* (2007), la inclusión de grupos sustituyentes puede influir en la interacción entre las cadenas de almidón a través de mecanismos de impedimento estérico y cambios en la hidrofiliidad de las moléculas de almidón, lo cual es consistente con una reducción global del enlace entre las cadenas de almidón y un consecuente incremento en la facilidad de hidratación del gránulo, así, la gelatinización se favorece (inicia a menor temperatura) y hay mayor hinchamiento granular (mayores picos de viscosidad).

6.3 Desarrollo de la retrogradación y claridad de las pastas de almidón

6.3.1 Medida cualitativa

El resultado del seguimiento cualitativo de la retrogradación a las muestras de almidón durante 14 días se puede apreciar en la Figura 6.3.

De acuerdo con esta figura se puede apreciar como los geles de almidón nativo y control exhibieron comportamientos similares, la opacidad aumentó con el paso de los días, sus geles fueron los más opacos debido a la retrogradación, perdieron fluidez rápidamente y presentaron sinéresis, aunque en el nativo en mayor proporción.

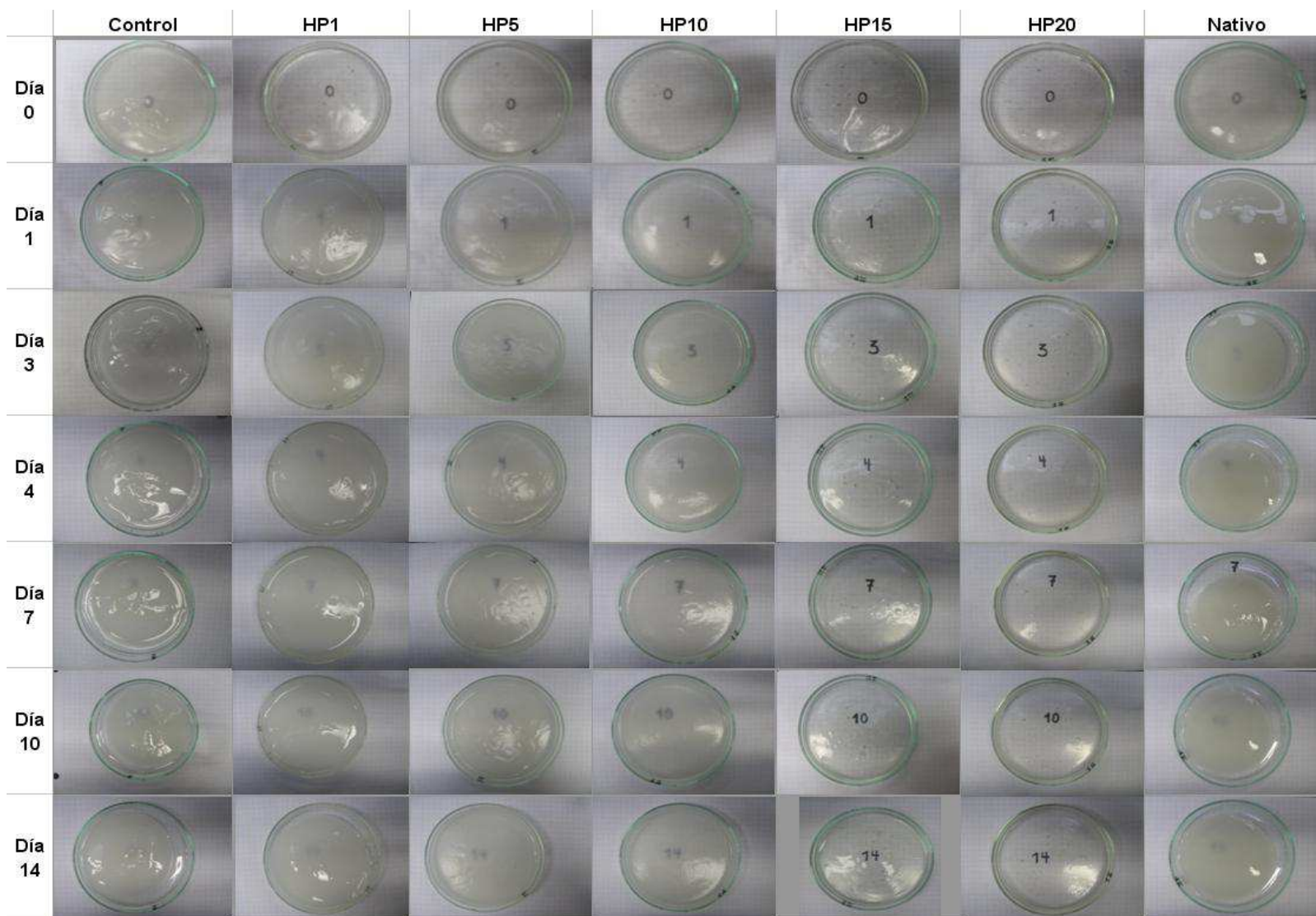


Figura 6.3. Desarrollo de la retrogradación en geles de almidón hidroxipropilado en el tiempo

Cada uno de los geles mostró una apariencia inicial clara la cual fue tornándose opaca para las muestras nativo, control, HP1, HP5 y HP10, por su parte, las muestras HP15 y HP20 se mostraron estables dado que su apariencia no cambió a lo largo de la prueba.

En general, la opacidad del gel disminuyó con el incremento del grado de sustitución en el almidón para un mismo día y aumentó en el tiempo para cada almidón en particular.

Este comportamiento se puede explicar dado que la inclusión de los grupos hidroxipropil en el almidón inhibe el reagrupamiento de las cadenas de amilosa y por lo tanto la retrogradación.

6.3.2 Medida cuantitativa

El efecto de la modificación sobre los almidones de achira se puede evaluar mediante el grado de retrogradación que exhiben los geles preparados a partir de ellos y la opacidad que desarrollan.

La pérdida de claridad de los distintos geles se puede observar en la Figura 6.4 mediante la medida de absorbancia (a 650 nm) en el tiempo.

Cabe destacar que el almidón nativo es el que tiene mayor absorbancia a lo largo de todo el tiempo con valores que van desde 0.75 hasta 1.47 UA. Le sigue el almidón de control y los almidones con grados de modificación de menor a mayor.

Los almidones nativo y de control, mostraron un crecimiento rápido de la absorbancia en los primeros 3 días, los almidones HP1 y HP5 hasta el día 8, para luego tender a estabilizarse y finalmente, los almidones HP10, HP15 y HP20 donde el incremento no es apreciable y la absorbancia no sobrepasa el valor de 0.1 UA. De manera particular, los resultados para el almidón HP10 son levemente mayores que para el HP15, diferencia que fue más apreciable en la evaluación cualitativa.

En general, hay un cambio en la absorbancia hasta los 8 días de evaluación, después de este tiempo el valor alcanzado tiende a mantenerse constante, lo cual nos estaría indicando que el proceso de retrogradación está llegando a su fin.

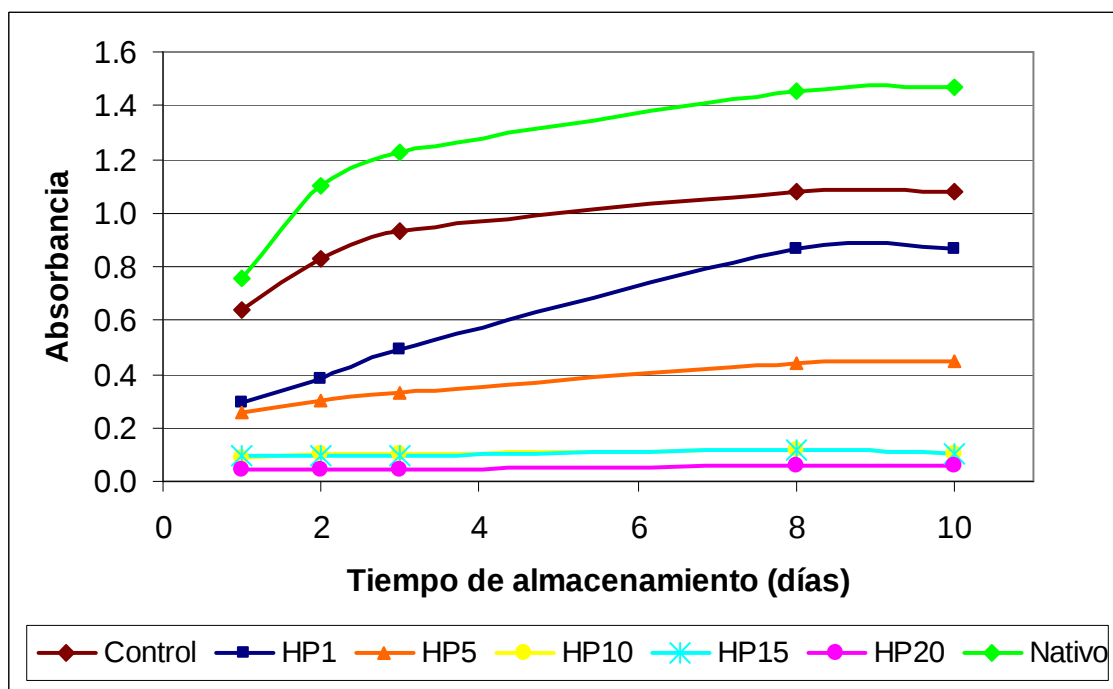


Figura 6.4. Variación de la absorbancia a 650 nm en geles de almidón hidroxipropilados

En la Figura 6.5 se observa la superficie de respuesta generada para evaluar el efecto de la cantidad de reactivo y el tiempo en la absorbancia de geles preparados con almidón modificado por hidroxipropilación, como un indicativo de la retrogradación.

Tal y como se puede observar, en los primeros días la absorbancia es alta para el almidón de control y aquellos con la menor cantidad de reactivo (HP1 y HP5) y a medida que pasa el tiempo se incrementa. Sin embargo, este comportamiento cambia para almidones de grado de conversión mayor (HP10 en adelante) para los cuales la absorbancia del gel es muy baja desde el comienzo y prácticamente permanece constante en el tiempo, lo cual muestra el efecto del proceso químico en las características del producto obtenido.

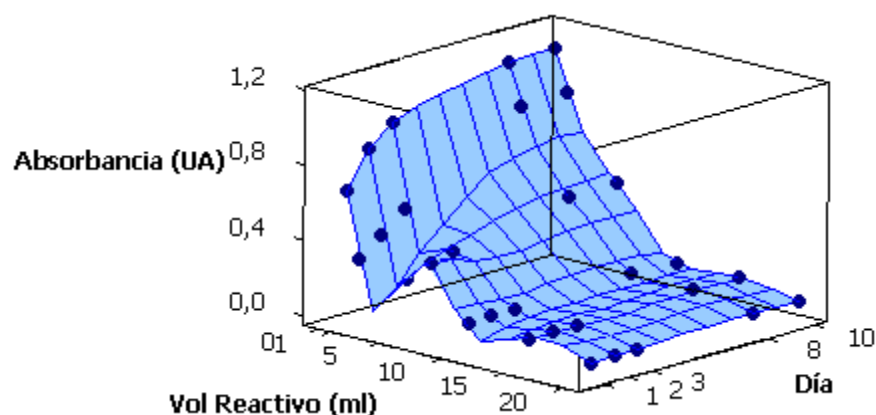


Figura 6.5. Variación de la absorbancia de geles de almidón hidroxipropilado de achira en el tiempo

6.4 Resistencia de los geles de almidón a ciclos de congelamiento-descongelamiento

Bajo condiciones de varios ciclos de congelamiento-descongelamiento los almidones modificados por hidroxipropilación mostraron una reducción en el porcentaje de sinéresis con respecto al almidón nativo.

Esta reducción está acorde con el grado de modificación, de tal forma que el almidón mas modificado (HP20) no presentó sinéresis en el lapso de tiempo y número de ciclos evaluados, un comportamiento similar exhibió el almidón HP15. Para los almidones HP1, HP5 y HP10, el porcentaje de sinéresis se incrementa levemente en los dos primeros ciclos

Los resultados de la prueba de resistencia a ciclos de congelamiento-descongelamiento se ilustran en la Figura 6.6.

La sinéresis en geles sometidos a ciclos de congelamiento-descongelamiento generalmente es atribuida al incremento de las asociaciones moleculares entre las

cadenas de almidón a temperatura reducida, exudando agua desde la estructura del gel.

De esta manera era de esperarse que a medida que se incrementa el grado de sustitución MS, el almidón sería más resistente al régimen de congelamiento - descongelamiento sometido.

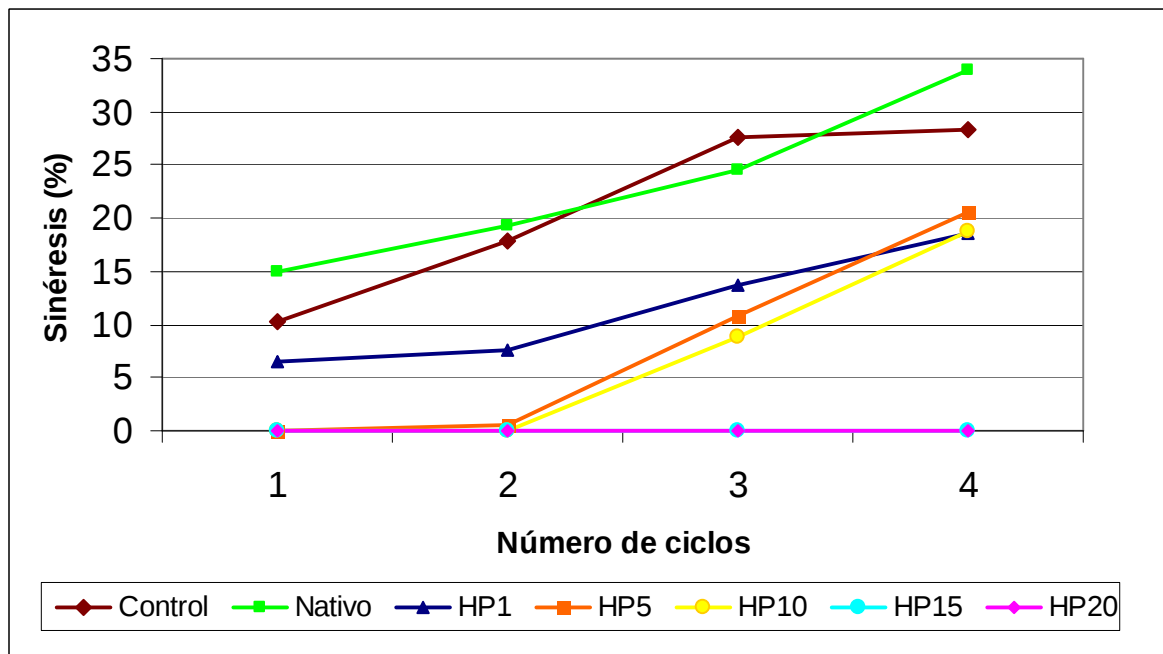


Figura 6.6. Efecto de la hidroxipropilación sobre la estabilidad al congelamiento-descongelamiento de almidón de achira.

Resultados similares fueron reportados por Chuenkamol *et al.* (2007) los cuales encontraron que después de 7 días el porcentaje de sinéresis para todas las muestras se estabilizó y para la muestra de mayor grado de sustitución (MS igual a 0.11) no se registró sinéresis durante ninguno de los ciclos realizados. Lawal *et al.* (2008b) encontraron que el almidón nativo de plátano exhibió sinéresis desde el primer ciclo mientras los hidroxipropilados sólo lo hicieron hasta el cuarto ciclo (MS igual a 0.07 y 0.15) y hasta el sexto ciclo para aquellos con MS igual a 0.17 y 0.18.

De acuerdo con la superficie de respuesta de la Figura 6.7, el porcentaje de sinéresis es alto hasta volúmenes de 5 ml de reactivo (muestras HP1 y HP5) en los 5 ciclos evaluados, este comportamiento contrasta drásticamente en los niveles más altos de modificación (muestras HP10 en adelante) donde prácticamente desde el primer ciclo no se presenta sinéresis, como es de esperarse, los parámetros de volumen de reactivo y tiempo son altamente significativos en la sinéresis ($p < 0,05$).

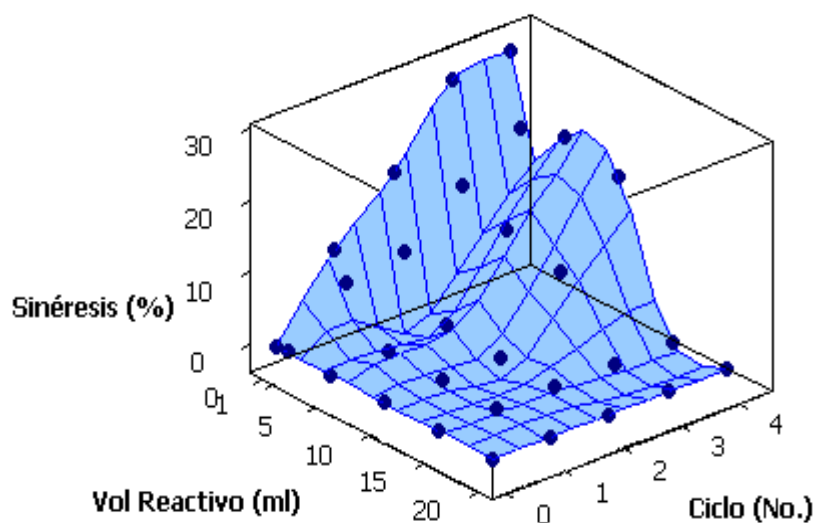


Figura 6.7. Sinéresis en geles de almidón hidroxipropilado de achira en el tiempo

6.5 Índices de absorción y solubilidad en agua de los almidones

Usando el mismo criterio de la extrusión y considerando en este caso la intensidad del tratamiento químico, en la Figura 6.8 se puede observar los resultados de los índices de solubilidad y absorción de agua para los almidones de control e hidroxipropilados.

De acuerdo con la Figura 6.8, es claro que a mayor grado de sustitución molar, se mejoran las propiedades de solubilidad y absorción de los almidones obtenidos. Es de notar que el incremento del ISA y el IAA es de 63.5 y 2.1 veces el valor del almidón nativo, lo cual se puede deber a la inclusión de los voluminosos e

hidrofílicos grupos hidroxipropil dentro de las moléculas de almidón, lo cual facilita la percolación de agua hacia el interior de los gránulos aumentando su capacidad de absorción de agua (Lawal *et al.*, 2009).

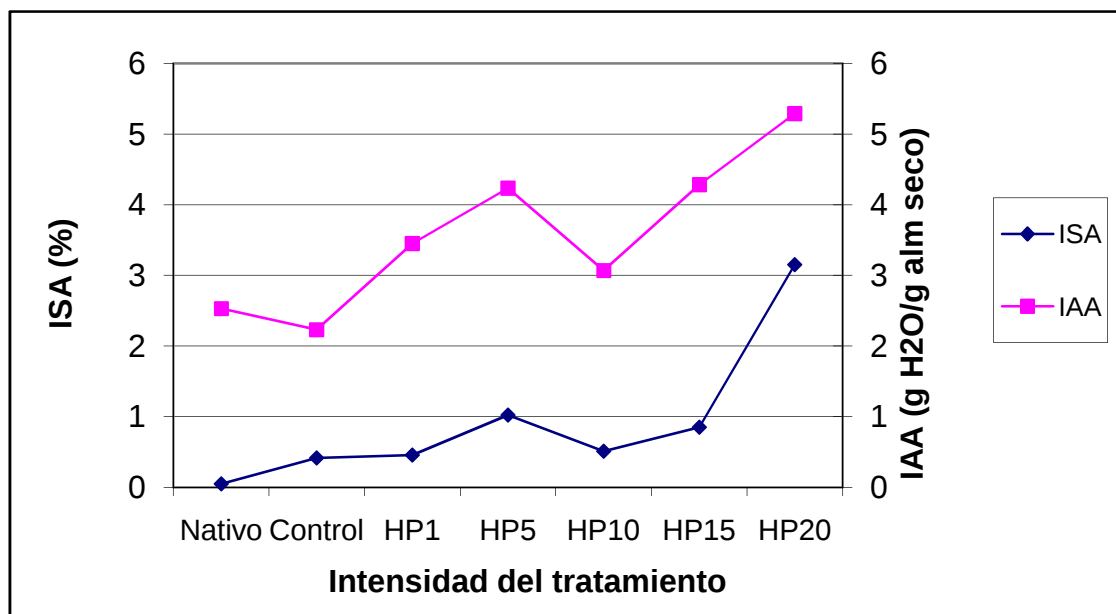


Figura 6.8. Índice de solubilidad y de absorción de agua en función del tratamiento de hidroxipropilación

El almidón nativo tiene un IAA y un ISA muy bajos y ambas propiedades se mejoran con el tratamiento químico, sin embargo, no en la misma medida de los almidones pregelatinizados (Figura 5.3).

El incremento del ISA se puede atribuir a la repulsión entre los grupos modificados cargados positivamente sobre las moléculas de almidón, lo cual disminuye las fuerzas de enlace intermoleculares. (Sitohy *et al.*, 2000 citado por Waliszewski *et al.*, 2003), incrementos similares en los índices de solubilidad y absorción han sido reportados para almidones hidroxipropilados de banano, yuca, gandul, mijo (Waliszewski *et al.*, 2003; Schmitz *et al.*, 2006; Lawal, 2008a; Lawal, 2009).

6.6 Estudio reológico de las pastas de almidón

6.6.1 Comportamiento viscoelástico

El cambio de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') con la velocidad angular se encuentra en las Figuras 6.9 y 6.10. Dichas figuras se obtuvieron del ajuste de los datos a un modelo de potencia en función de la velocidad angular en un rango entre 1 y 6 Hz.

Como se puede observar predomina en todos los casos el módulo G' sobre el G'' dado que los geles tienen un comportamiento más elástico que viscoso, comportamiento que fue igualmente encontrado en los geles de almidón pregelatinizado.

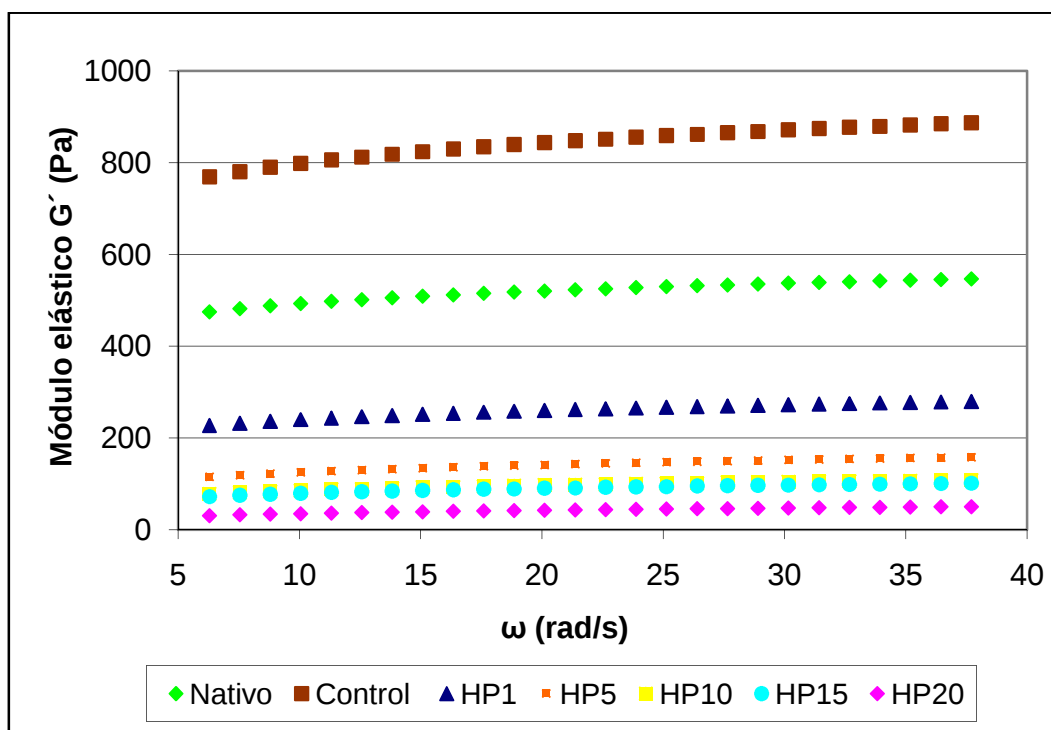


Figura 6.9. Variación del módulo de almacenamiento con la velocidad angular para almidones nativo e hidroxipropilados

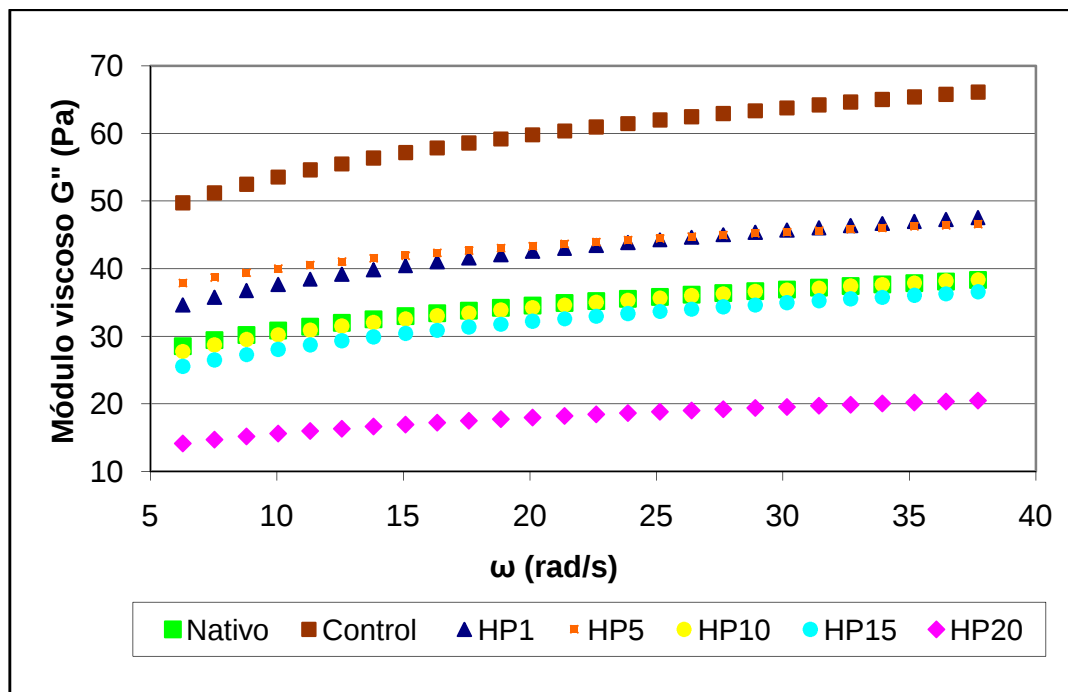


Figura 6.10. Variación del módulo de pérdida con la velocidad angular para almidones nativo e hidroxipropilados

El módulo viscoso G'' para las muestras hidroxipropiladas es en general similar y disminuye con el aumento en el grado de sustitución del almidón. Se encontraron mayores diferencias en el módulo elástico G' , los valores más altos corresponden a los almidones de grado de sustitución bajos (HP1), lo cual significa que a mayor modificación, los geles son más suaves, lo cual está acorde con el estudio de retrogradación realizado y analizado previamente.

Los almidones denotados como HP5, HP10, HP15 y HP20 exhiben un módulo elástico G' prácticamente constante con la velocidad angular, indicando que se desarrolló una estructura más estable.

El almidón de control en general, se alejó del comportamiento de los almidones nativo e hidroxipropilados, esto debido posiblemente a los cambios estructurales ocasionados por el tratamiento con el álcali. (Kaur *et al.*, 2004)

En la Tabla 6.3 se presentan los parámetros calculados al ajustar las curvas de las Figuras 6.9 y 6.10 a modelos de ley de potencia (Ecuaciones 4.5 y 4.6).

Tabla 6.3. Parámetros de modelación para módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'')

Muestra	Módulo de almacenamiento G'			Módulo de pérdida G''		
	K'	n'	r^2	K''	n''	r^2
Nativo HP	411,50	0.0783	0.9975	21,10	0.1643	0.9857
Control	664,15	0.0797	0.9849	37,14	0.1590	0.8766
HP1	183,89	0.1155	0.9960	25,03	0.1769	0.9858
HP5	83,49	0.1767	0.9885	30,67	0.1155	0.9583
HP10	56,83	0.1793	0.9910	19,94	0.1806	0.9877
HP15	51,45	0.1885	0.9945	17,66	0.2005	0.9940
HP20	18,70	0.2736	0.9913	9,68	0.2062	0.9913

La variación del módulo de almacenamiento G' durante el calentamiento de una suspensión de almidón bajo un perfil de temperatura similar al realizado en el estudio de empastamiento, se puede observar en la Figura 6.11.

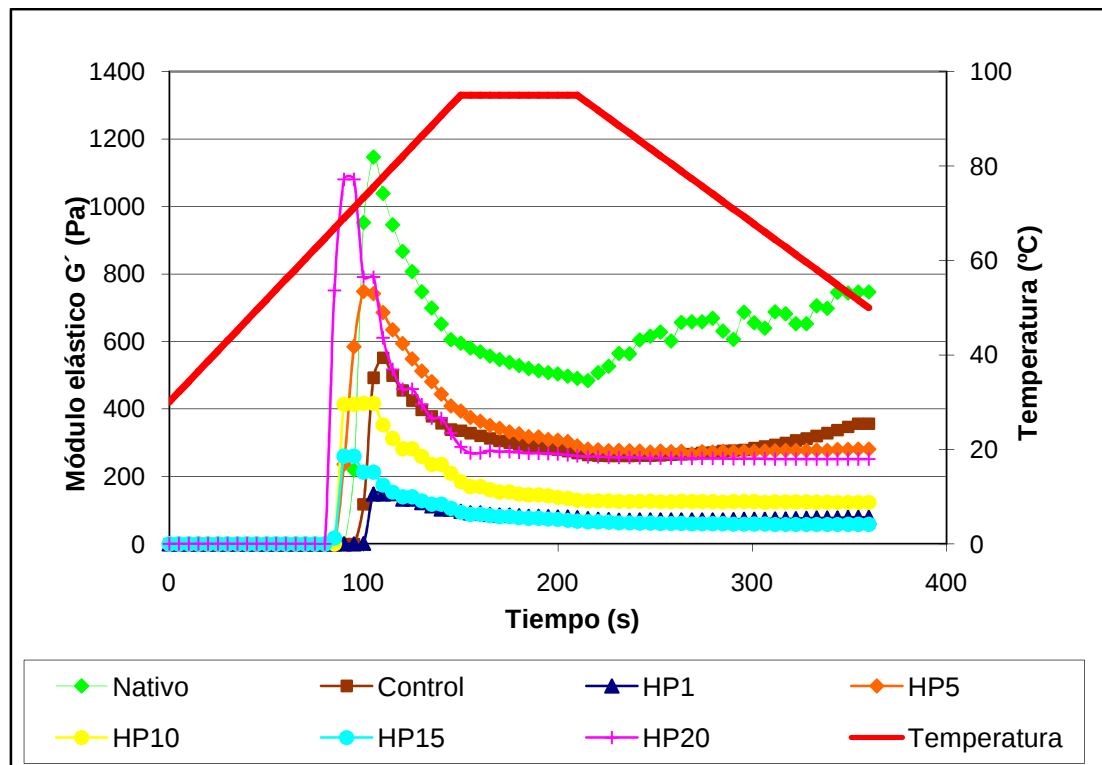


Figura 6.11. Variación del módulo de almacenamiento (G') con la temperatura para suspensiones de almidones nativo e hidroxipropilados

De acuerdo con la figura el módulo de almacenamiento exhibe un comportamiento similar al observado con la viscosidad en la prueba de empastamiento con un

periodo inicial de aumento casi nulo del módulo G' , un periodo donde el módulo aumenta de manera repentina hasta un valor máximo y un periodo de decrecimiento en el módulo elástico hasta la estabilidad.

Con respecto al almidón nativo, todos los almidones hidroxipropilados y el almidón de control exhibieron valores máximos de G' más bajos siendo el de HP20 el más cercano al nativo, estos resultados difieren de lo reportado por Kaur *et al.* (2004) los cuales encontraron que los almidones tratados desarrollaban módulos elásticos máximos mayores que los de su almidón nativo.

En todos los casos, el valor del modulo G' se incrementó progresivamente hasta un valor máximo hasta cierta temperatura y luego cayó durante el calentamiento continuo. El incremento inicial en el modulo G' se puede atribuir al hinchamiento del gránulo hasta el punto de llenar por completo el volumen disponible del sistema. Con el incremento adicional de la temperatura, el módulo decayó indicando que la estructura del gel se destruyó, lo cual ocurre por la fricción de las regiones cristalinas permanentes en los gránulos hinchados permitiendo que los gránulos se deformen (Eliasson, 1986; citado por Singh *et al.*, 2007).

Dada la semejanza en los patrones de desarrollo de la viscosidad y el módulo elástico durante sus correspondientes pruebas se compararon los valores de temperatura a los cuales se incrementan repentinamente ambos parámetros y los resultados se presentan en la Tabla 6.4.

La temperatura en la cual se da un aumento significativo en el valor de G' es diferente para cada almidón, para el almidón nativo es de 69.2 °C y va disminuyendo a medida que aumenta el grado de modificación, siendo los menores valores los que corresponden a HP15 y HP20 con 64.6 y 61.4 °C respectivamente.

Estas temperaturas son similares a las de gelatinización, los valores difieren máximo en 2.9 °C (almidón de control) y mínimo en 2 °C (almidón nativo) tal y como se puede ver en la tabla antes mencionada.

Tabla 6.4. Diferencias en la temperatura de gelatinización determinada por Micro Visco Amilógrafo y por reología dinámica

Muestra	T. gel por RVA (°C)	T. gel por reología dinámica (°C)	Diferencia (°C)	Desv. Est
Nativo	67.2	69.2	2	1.4
Control	68.5	71.4	2.9	2.1
HP1	67.9	70.7	2.8	2.0
HP5	63.8	66.8	3	2.1
HP10	62.5	65.0	2.5	1.8
HP15	62.3	64.6	2.3	1.6
HP20	59.3	61.4	2.1	1.5

6.7 Calorimetría diferencial de barrido de los almidones

El termograma de los almidones nativo e hidroxipropilados determinados por la técnica de DSC se presenta en la Figura 6.12 y sus parámetros correspondientes están resumidos en la Tabla 6.5.

Como se puede observar en el termograma, a medida que se incrementa el grado de hidroxipropilación, las endotermas se desplazan hacia la izquierda (menor temperatura) y las áreas de los picos disminuyen. Las temperaturas de transición de gelatinización, T_o , T_p y T_e y la entalpía de gelatinización (ΔH) disminuyen con el incremento en el grado de sustitución y por ende el porcentaje de gelatinización aumenta. Las temperaturas de gelatinización disminuyen entre 0,6 y 8,9 °C con respecto al almidón nativo.

De acuerdo con Lawal (2009), estos cambios se deben a la introducción de los voluminosos grupos hidroxipropilo en el esqueleto del polímero, la cual facilita la flexibilidad estructural que resulta en la reducción de la temperatura de

gelatinización. La flexibilidad estructural mejorada también es responsable de la reducción de la entalpía de gelatinización del almidón después de la hidroxipropilación.

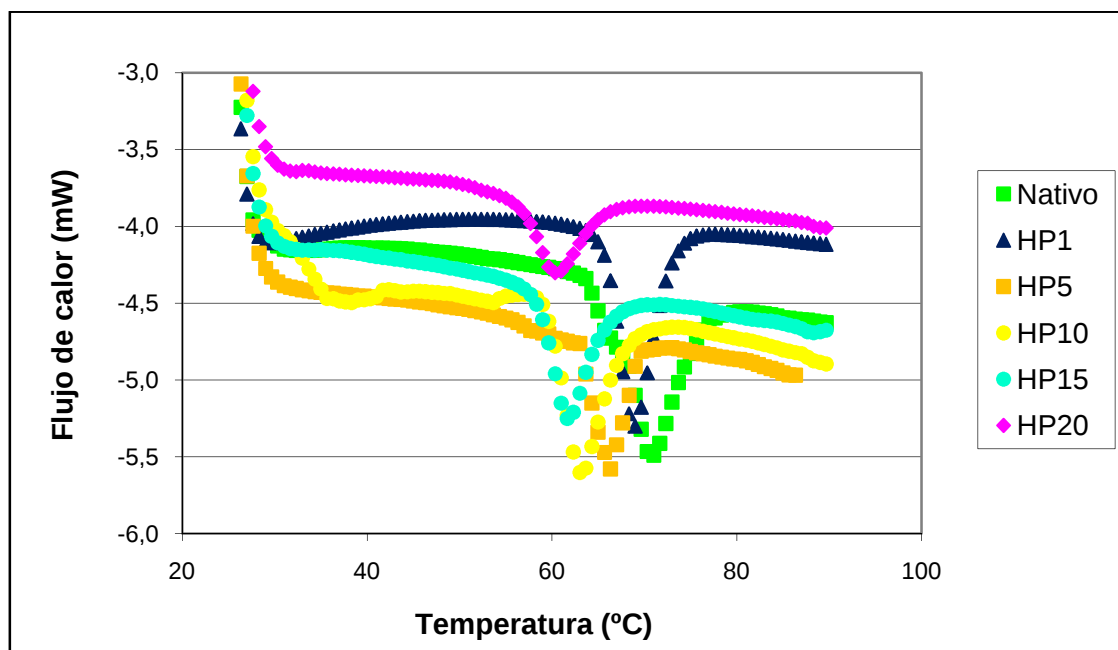


Figura 6.12. Termogramas de almidones nativo e hidroxipropilados

Tabla 6.5. Parámetros térmicos para almidones nativo e hidroxipropilados de achira

Muestra	To (°C)	Tp (°C)	Te (°C)	ΔHgel (J/g)	Gelatinización (%)
Nativo HP	65,46	69,23	75,01	13,48	NA
HP1	65,42	68,59	72,57	11,44	15,18
HP5	59,80	65,76	73,43	11,32	16,05
HP10	59,76	62,91	68,71	11,24	16,66
HP15	57,44	61,60	67,61	8,60	36,19
HP20	58,23	60,34	65,90	5,57	58,69

El descenso en la entalpía de gelatinización sugiere que los grupos hidroxipropilo obstaculizan las dobles hélices (debido a la rotación de estos grupos flexibles) dentro de las regiones amorfas de los gránulos, por consiguiente, el número de dobles hélices que se desenredan y se funden durante la gelatinización sería

menor en almidones hidroxipropilados que en almidones nativos (Perera *et al.*, 1997).

Resultados similares fueron reportados por Kaur *et al.* (2004) para cuatro variedades de almidón de papa, Lawal (2008a) para almidón de gandul, Lawal (2009) para almidón de mijo y Chuenkamol *et al.* (2007) para almidón de achira variedad Verde-Thai, en este último caso, el almidón de grado de sustitución igual a 0,11 (equivalente al almidón denotado en este estudio como HP15) presentó los siguientes parámetros térmicos: $T_o=57.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_p=60.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_e=63.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\Delta H =14.7\text{ J/g}$, que si los comparamos con los de la Tabla 5.4, son levemente más altos en las dos últimas mediciones.

Adicionalmente, al comparar el parámetro T_p obtenido mediante el análisis calorimétrico con los resultados obtenidos mediante perfil de empastamiento y reología dinámica no se observan variaciones substanciales (máxima desviación estándar de $1.57\text{ }^{\circ}\text{C}$), tal y como se muestra en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6. Comparación de la temperatura de gelatinización estimada mediante distintas técnicas analíticas para almidones nativo e hidroxipropilados de achira

Muestra	T. gel por RVA ($^{\circ}\text{C}$)	T. gel por reología dinámica ($^{\circ}\text{C}$)	T. gel por DSC ($^{\circ}\text{C}$)	Desv. Est
Nativo	67,20	69,20	69,23	1,16
HP1	67,90	70,70	68,59	1,46
HP5	63,80	66,80	65,76	1,52
HP10	62,50	65,00	62,91	1,34
HP15	62,30	64,60	61,60	1,57
HP20	59,30	61,40	60,34	1,05

6.8 Microscopía electrónica de barrido de los almidones

Las microfotografías del almidón de achira nativo e hidroxipropilados seleccionados se encuentran en las Figuras 6.13 a 6.16. Para este estudio se seleccionaron únicamente los almidones correspondientes a la adición de 1, 10 y 20 ml de óxido de propileno (HP1, HP10 y HP20, respectivamente) con el fin de

analizar el efecto de la modificación química en los niveles bajo, medio y alto evaluados.

Tal y como se puede apreciar en las figuras 6.14 y 6.15, para los almidones HP1 y HP10, respectivamente, no hay variación en la forma o estructura del gránulo, manteniéndose la forma ovalada y lisa del almidón nativo, sin embargo, para el almidón HP20 (Figura 6.16) se observa la aparición de agujeros sobre la superficie.

Chuenkamol *et al.* (2007), no reportan alteraciones en la forma o características superficiales de los gránulos de almidón de achira, aunque es de tenerse en cuenta que el máximo grado de sustitución alcanzado por ellos fue más bajo que en el presente estudio (MS igual a 0.11), mientras que Kaur *et al.* (2004) indican que en gránulos de almidón de papa la hidroxipropilación provocó alteraciones en la morfología, observándose depresiones en la zona central y principalmente en los gránulos de mayor tamaño, lo cual atribuyen a las diferencias en la arquitectura y fragilidad del gránulo. Según Kim *et al.* (1992), muchos de los cambios estructurales tienen lugar en la región central la cual se caracteriza por ser la menos “organizada”, por el hecho de ser el punto donde los grupos hidroxipropilo están más densamente depositados.

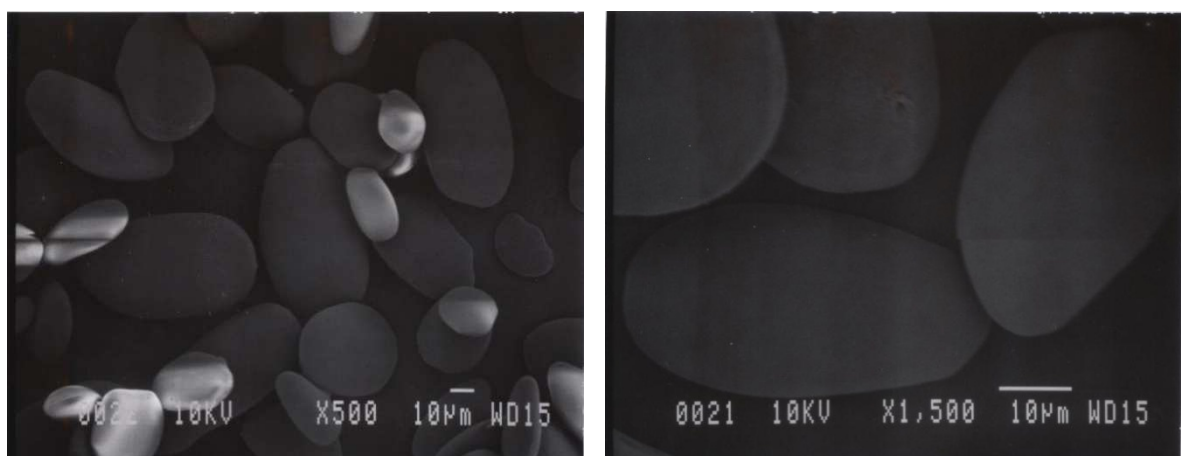


Figura 6.13. Microfotografías de almidón nativo de achira.

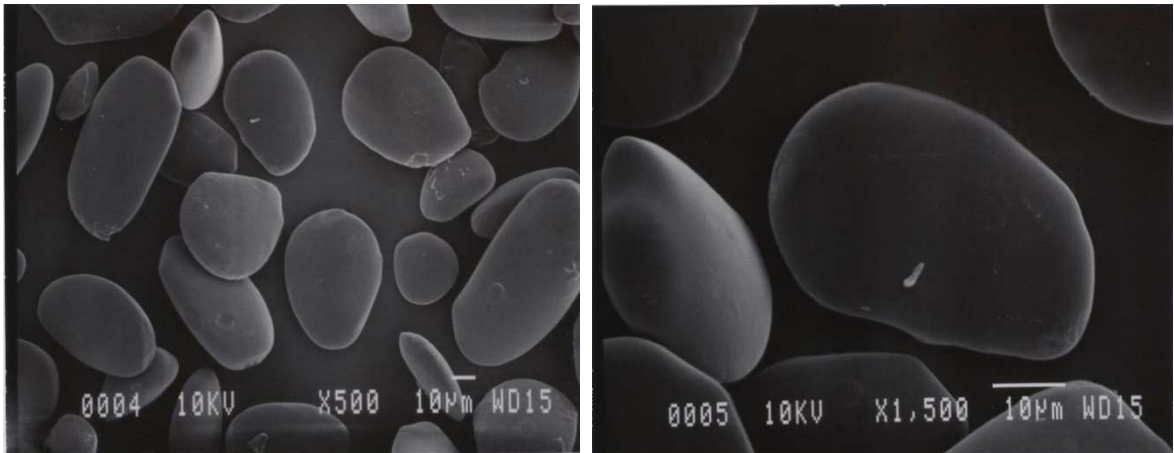


Figura 6.14. Microfotografías de almidón hidroxipropilado de achira HP1

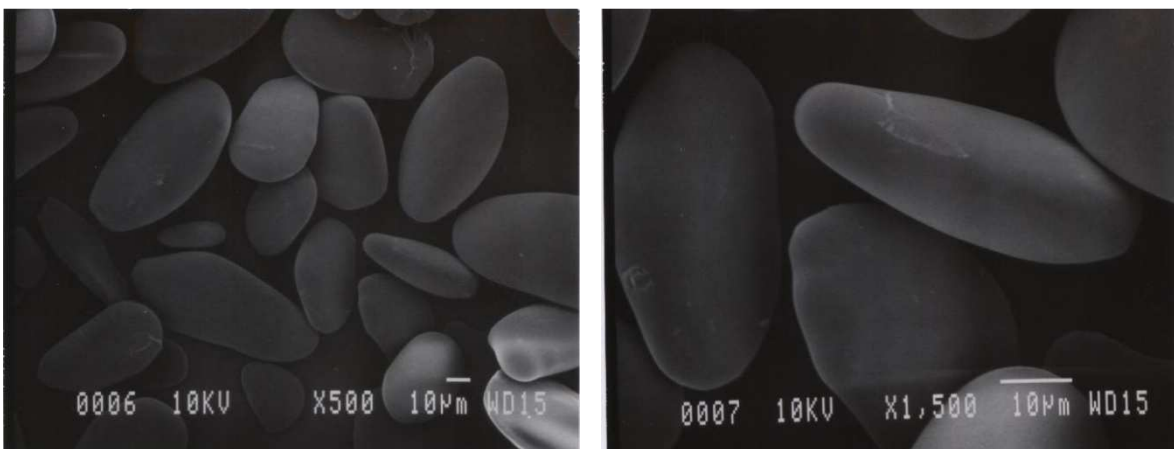


Figura 6.15. Microfotografías de almidón hidroxipropilado de achira HP10



Figura 6.16. Microfotografías de almidón hidroxipropilado de achira HP20

6.9 Conclusiones

El grado de sustitución en un almidón hidroxipropilado está directamente relacionado con la cantidad de reactivo que se adiciona en el momento de la modificación química puesto que favorece el contacto de los grupos sustituyentes con los sitios activos en los gránulos del almidón nativo.

La modificación produjo almidones con geles de viscosidad mejorada, con disminución en el tiempo de gelatinización y temperaturas más bajas, comparados con geles del almidón nativo, además de que cualitativamente se encontró que los geles obtenidos son de mayor claridad, estabilidad en el tiempo y menor grado de sinéresis lo cual los hace bastante atractivos para determinadas aplicaciones dentro de la industria de alimentos.

El impedimento estérico de los abultados grupos hidroxipropilo dentro de la estructura del almidón provoca cambios que modifican de manera positiva el comportamiento del producto frente a ciclos de congelamiento-descongelamiento, dando lugar a geles de almidón mucho más claros y resistentes, donde no hay indicios de sinéresis a altos valores de modificación (MS superiores a 0,15)

El almidón hidroxipropilado de achira es más soluble y tiene mayor capacidad de absorción de agua que el nativo correspondiente, sin embargo, no supera en estas propiedades a los almidones modificados por pregelatinización, además de que la mejora en estas propiedades obedece a cambios estructurales y químicos diferentes.

Los geles obtenidos a partir de almidón hidroxipropilado son más elásticos que viscosos, sin embargo, entre más modificado está el almidón (mayor MS) más bajo es su módulo elástico con respecto al del nativo puesto que tienen tendencia a formar geles más suaves, además el módulo elástico permaneció prácticamente constante en el rango de frecuencia evaluado, lo que demuestra la estabilidad que le otorga la modificación.

El estudio térmico de los distintos almidones modificados confirmó la fuerte incidencia del grado de hidroxipropilación (representado por el MS) en las propiedades de los productos obtenidos y el uso del mismo en la determinación de una de las características más importantes como la temperatura de gelatinización es una buena opción dada las pequeñas diferencias encontradas para los valores de esta propiedad mediante el método viscoamilográfico.

El proceso de hidroxipropilación no afectó de manera importante la estructura de los gránulos de almidón en un bajo nivel de sustitución molar, sin embargo, cuando el grado de modificación aumenta, hay leves cambios en la morfología del gránulo que se pueden atribuir a la mayor densidad de grupos sustituyentes en determinados sitios activos del mismo.

7. CONCLUSIONES GENERALES

En general, el proceso de pregelatinización por secador de rodillos cambió radicalmente las características del almidón nativo y le otorgó una serie de nuevas propiedades que pueden ser útiles en algunas aplicaciones en la industria. Los valores de los índices de solubilidad y absorción de agua (ISA e IAA, respectivamente), se vieron incrementados, obteniéndose almidones de mayor capacidad de hinchamiento y solubilidad en agua fría. Las propiedades sobre las cuales las variables del proceso, separación entre rodillos y concentración de la suspensión de almidón usada resultaron significativas, fueron el ISA y el IAA.

Del perfil de empastamiento se observó desarrollo de la viscosidad a menores temperaturas y mayor estabilidad y junto con el perfil térmico elaborado confirmaron que no se presentó un desarrollo del pico máximo de viscosidad dado el proceso de degradación del almidón durante el tratamiento térmico.

El almidón pregelatinizado resultante del proceso en el secador de tambor presentó propiedades mejoradas con respecto al nativo, tales como aumento en la viscosidad en frío y mayor dispersabilidad. Los resultados de los índices de solubilidad en agua y de absorción (ISA e IAA) fueron básicamente dependientes de la interacción entre los dos factores evaluados (concentración y separación entre rodillos), debido a la influencia de ambos en el proceso de transferencia de calor, la viscosidad de la suspensión entre los rodillos y el mecanismo de evaporación del agua de la misma.

Las propiedades reológicas de los geles de almidón pregelatinizado se vieron condicionadas al grado de intensidad del tratamiento térmico y se relacionaron directamente con los valores de los índices de absorción y solubilidad en agua, así, en un procesamiento más drástico los almidones tuvieron menor capacidad de hinchamiento y mayor capacidad de solubilización obteniendo como resultado geles más suaves y con mejor respuesta a la deformabilidad.

La integridad de los gránulos del almidón nativo desapareció totalmente después del tratamiento en el secador de rodillos, dando lugar a partículas de aspecto similar al de una hojuela, donde el tamaño y la forma no fue uniforme en toda la muestra, esto debido a que en el momento del contacto de la suspensión con la superficie de los rodillos el almidón comenzó a gelatinizarse y simultáneamente ocurrió una rápida evaporación del agua dando lugar a las estructuras porosas que se pudieron observar en las microfotografías.

El tratamiento químico por hidroxipropilación le otorgó al almidón de achira propiedades reológicas, funcionales, térmicas y morfológicas diferentes a las del almidón nativo y pregelatinizado, tales como el aumento en la viscosidad desarrollada durante el perfil de empastamiento, menor temperatura de gelatinización, mayor estabilidad a la retrogradación, así como geles más claros y resistentes, con menor tendencia a la sinéresis y excelente comportamiento frente a ciclos de congelamiento – descongelamiento y a diferencia del almidón pregelatinizado, sus gránulos no sufrieron cambios morfológicos importantes, de tal manera que su espectro de uso dentro de la industria alimenticia puede cubrir desde espesantes hasta agentes estabilizantes en productos como salsas, helados y productos horneados entre otros.

El incremento en la cantidad de óxido de propileno en la reacción de hidroxipropilación incidió directa y significativamente en el grado de sustitución molar (MS) en el almidón de achira y la inclusión de los grupos hidroxipropil dentro de los gránulos le confirieron características de empastamiento mejoradas, es decir, la sustitución química actuó para "suavizar" la estructura polimérica del gránulo, haciendo que fuera más susceptible a la cocción (reflejado en el descenso en la temperatura de gelatinización y el aumento en la viscosidad máxima), pero a su vez, tras el enfriamiento, el impedimento estérico de los

grupos limitó la reasociación del polímero, lo que condujo a la disminución de la retrogradación.

El almidón altamente sustituido fue extremadamente estable a los ciclos de congelación-descongelación y la claridad de la pasta se mejoró al aumentar la capacidad de hidratación del gránulo de almidón y reducir la tendencia a la retrogradación, de igual forma, el efecto de la intensidad del tratamiento (grado de sustitución molar) alteró las propiedades reológicas de los geles de almidón modificado obteniéndose geles más suaves y deformables con almidón con mayor nivel de sustitución en su estructura química.

Los valores de temperatura de gelatinización estimados mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido fueron cercanos a aquellos calculados mediante las pruebas de empastamiento y reología dinámica.

Al igual que el almidón pregelatinizado, el hidroxipropilado mostró un aumento en su capacidad de absorción y solubilidad en agua (medidas por ISA e IAA) con relación al nativo, aunque no en la misma proporción dada la naturaleza diferente del tratamiento y los cambios estructurales y químicos que cada uno le otorga, así, mientras la pregelatinización cambió radicalmente la morfología del gránulo, la modificación química no la alteró de manera importante dentro del grado de sustitución estudiado.

8. RECOMENDACIONES

En futuros trabajos se puede evaluar el efecto de variables operacionales adicionales como la presión de vapor de alimentación a los rodillos y velocidad de rotación sobre el proceso de pregelatinización, puesto que se ha encontrado que el desempeño de un secador de rodillos es sumamente complejo debido a la excesiva interacción de todas las variables de operación, adicionalmente sería interesante realizar un estudio que analice el efecto de la viscosidad alcanzada durante el proceso de pregelatinización en las distintas propiedades finales del almidón modificado, pues como se observó en este trabajo tienen un fuerte impacto en los procesos de transferencia de masa y calor que se llevan a cabo.

De igual forma, se puede estudiar el proceso de hidroxipropilación en otras variedades de almidón de achira u otras fuentes para evaluar la influencia de parámetros como el contenido de amilosa en el grado de sustitución y las propiedades físicoquímicas, térmicas y reológicas resultantes.

Para finalizar se recomienda evaluar las características de algún producto de tipo alimenticio que contenga en su formulación almidón de achira modificado mediante alguna de las dos técnicas aquí presentadas.

9. BIBLIOGRAFÍA

ACHIRAS DE COLOMBIA. Almidón de achira. <<http://achirasdecolombia.com>> Octubre de 2009

Anastasiades, A., Thanou, S., Loulis, D., Stapatoris, A., Karapantsios, T. (2002). Rheological and physical characterization of pregelatinized maize starches. *Journal of Food Engineering*, 52, 57–66.

Arbaiza, C. (1994). La agroecología de la achira en el Perú. *Cip circular*. 20(3), 12-13.

Badui, S. (1999). Química de los Alimentos. 4ta. Edición .Ed. Pearson-Addison

Caicedo, G., Rozo, L., Rengifo, G. (2003). La achira: Alternativa agroindustrial para áreas de economía campesina. Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria, CORPOICA, Unidad Local Huila. Proyecto CORPOICA-PRONATTA, 19-22.

Caicedo, G., (2004). El cultivo de achira: Alternativa de producción para el pequeño productor. En: J. Seminario (ed.). Raíces Andinas: Contribuciones al conocimiento y a la capacitación. Serie: Conservación y uso de la biodiversidad de raíces y tubérculos andinos: Una década de investigación para el desarrollo (1993-2003) No. 6. Universidad Nacional de Cajamarca, Centro Internacional de la Papa, Agencia Suiza para el Desarrollo y la Cooperación, 149-156.

Chuenkamol, B., Puttanlek, C., *et al.* (2007). Characterization of low-substituted hydroxypropylated canna starch. *Food Hydrocolloids*, 21, 1123-1132.

Colonna, P., Doublier, J., Melcion, F., De Monredon, F., Mercier, C. (1984). Extrusion cooking and Drum drying of wheat starch. I. Physical and macromolecular modifications. *Cereal Chemistry*, 61, 538-543.

Copeland, L., Blazek, J., Salman, H., Tang, M. (2009). Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids*, 23, 1527–1534.

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 (*Canna edulis*), arracacha (*Arracacia xanthorrhiza*) y ñame (*Dioscorea sp.*): Informe técnico final. Publicaciones CORPOICA.

Craig, S., Maningat, C., Seib, P., Hosney, R (1989). Starch paste clarity. *Cereal Chemistry*, 66, 173–182.

- Daud, W., Armstrong, W. D. (1987). Pilot plant study of the drum dryer. En: Mujumdar A. S. (Ed.), *Drying '87*. New York: Hemisphere Publishing Co., 101–108.
- Eliasson, A. C. (1986). Viscoelastic behaviour during the gelatinization of starch. I. Comparison of wheat, maize, potato and waxy-barley starches. *Journal of Texture Studies*, 17, 253–265.
- Fernandez, J. (2005). Estructura y función de los hidratos de carbono: azúcares, almidón, glucógeno, celulosa. *Hidratos de carbono y su aprovechamiento*. Curso Tecnología de Alimentos. Universidad de Almería. 1-38.
- González, Z., Pérez, E. (2003). Evaluación fisicoquímica y funcional de almidones de yuca (*manihot esculenta crantz*) pregelatinizados y calentados con microondas. *Acta Científica Venezolana*, 54, 127-137.
- Gavrielidou, M., Vallous, N., Karapantsios, T., Raphaelides, S.N. (2002). Heat transport to a starch slurry gelatinizing between the drums of a double drum dryer. *Journal of Food Engineering*, 54, 45–58.
- Islam, N., Azemi, B. (1997). Rheological properties of calcium treated hydroxypropyl rice starches. *Starch/Starke*, 49, 136–141.
- Jones, L., Riddick, J. (1957). Colorimetric determination of 1,2-propanediol and related compounds. *Analytical Chemistry*, 29, 1214-1216.
- Kalogianni, E., Xynogalos, V., Karapantsios, T., Kostoglou, M. (2002). Effect of Feed Concentration on the Production of Pregelatinized Starch in a Double Drum Dryer. *LWT*, 35, 703–714.
- Kaur, L., Singh, N., & Singh, J. (2004). Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. *Carbohydrate Polymers*, 55(2), 211–223.
- Kim, H. R., Hermansson, A. M., & Eriksson, C. E. (1992). Structural characteristics of hydroxypropyl potato starch granules depending on their molar substitution. *Starch*, 44, 111–116.
- Knill, C., Kennedy, J. (2005). Starch: Commercial Sources and Derived Products. *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*. Marcel Dekker, New York, 615-616.
- Lawal, O. (2009). Starch hydroxyalkylation: Physicochemical properties and enzymatic digestibility of native and hydroxypropylated finger millet (*Eleusine coracana*) starch. *Food Hydrocolloids*, 23 (2), 415-425.

Lawal, O. (2008a). Hydroxypropylation of pigeon pea (*Cajanus Cajan*) starch: preparation, functional characterizations and enzymatic digestibility. *The Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics Publications*, 1-20.

Lawal, O., Ogundiran, O., Awokoya, K., Ogunkunle, A. (2008b). The low-substituted propylene oxide etherified plantain (*Musa paradisiacal normalis*) starch: Characterization and functional parameters. *Carbohydrate Polymers*, 74, 717–724.

Lindeboom, N., Chang, P., Tyler, R. (2004). Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: a review. *Starch/Starke*, 56, 89–99.

Loisel, C., Maache-Rezzoug, Z., Esneault, C., Doublier, J.L. (2006). Effect of hydrothermal treatment on the physical and rheological properties of maize starches. *Journal of Food Engineering*, 73, 45–54.

López-Soto, M., Zazueta-Morales, J. J., Martínez-Bustos, F., Morales-Sánchez, E. (2005). Preparación y propiedades de almidones pregelatinizados de yuca (*Manihot esculenta Crantz*) y jícama (*Pachyrhizus erosus*) usando calentamiento óhmico. *Agrociencia*, 39 (3), 275-283.

Miyazaki, M., Hunga, P. V., Maedad, T., Morita, N. (2006). Recent advances in application of modified starches for breadmaking. *Trends in Food Science & Technology*, 17, 591-599.

Nakorn, K., Tongdang, T., Sirivongpaisal, P. (2009). Crystallinity and rheological properties of pregelatinized rice starches differing in amylose content. *Starch/Stärke*, 61, 101–108.

Parker, R., Ring, S. (2001). Aspects of the Physical Chemistry of Starch. *Journal of Cereal Science*. 34, 1–17.

Pascual, G., Gonzales, R. (2003). Características reológicas del almidón pregelatinizado de dos cultivares peruanos de achira (*Canna indica* Linn). *Anales Científicos - Universidad Nacional Agraria La Molina*, 53, 25-37.

Perera, C., Hoover, R. (1999). Influence of hydroxypropylation on retrogradation properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches. *Food Chemistry*, 64 (3), 361–375.

Puncha-arnon, S., Puttanlek, C., Rungsardthong, V., Pathipanawat, W. Uttapap, D. (2007). Changes in physicochemical properties and morphology of canna starches during rhizomal development. *Carbohydrate Polymers*, 70 (2), 206–217.

Rodríguez, G., García, H., Camacho, F., Arias, L. (2003). El Almidón de Achira o Sagú (*Canna edulis*, Ker) - Manual Técnico para su Elaboración. CORPOICA.

Rutenberg, M. W., Solarek, D., *et al.* (1984). En: R. L. Whistler, J. N. BeMiller, & E. F. Paschall, Starch derivatives: production and uses. *Starch: Chemistry and technology*. London: Academic Press, 344–346.

Saartrat, S., Puttanlek, C., Rungsardthong, V., Uttapap, D. (2005). Paste and gel properties of low-substituted acetylated canna starches. *Carbohydrate Polymers*, 61(2), 211–221.

Sánchez, T., Aristizábal, J. (2007). Guía técnica para producción y análisis de almidón de yuca. Boletín de Servicios Agrícolas de la FAO No. 163.

Santacruz, S., Koch, K., Svensson, E., Ruales, J., Eliasson, A.-C. (2002). Three under-utilised sources of starch from the Andean region in Ecuador. Part I. Physico-chemical characterisation. *Carbohydrate Polymers*, 49(1), 63–70.

Santacruz, S., Ruales, J., Eliasson, A. C. (2003). Three under-utilised sources of starch from the Andean region in Ecuador. Part II. Rheological characterisation. *Carbohydrate Polymers*, 51, 85–92.

Schmitz, C., Simas, K., Santos, K., Joao, K., Castaño, R., Amante, E. (2006). Cassava starch functional properties by etherification – Hydroxypropylation. *International Journal of Food Science and Technology*, 41, 681–687.

Singh, J., Kaur, L., McCarthy, O. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. *Food Hydrocolloids*. 21 (1), 1-22.

Sitohy, M. Z., El-Saadany, S. S., & Ramadan, M. F. (2000). Physicochemical properties of different types of starch phosphate monoesters. *Starch*, 52, 101–105.

Sriburi, P., Hill, S.E., Barclay, F. (1999). Depolymerisation of cassava starch. *Carbohydrate polymers*. 38, 211-218.

Thitipraphunkul, K., Uttapap, D., Piyachomkwan, K., Takeda, Y. (2003). A comparative study of edible canna (*Canna edulis*) starch from different cultivars. Part I. Chemical composition and physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*, 53 (3), 317–324.

Thomas, D. J., Atwell, W. A. (1999). Starches. Ed. Eagan Press, 31-48.

- Vallous, N., Gavrielidou, M., Karapantsios, T., Kostoglou, M. (2002). Performance of a double drum dryer for producing pregelatinized maize starches. *Journal of Food Engineering*, 51, 171-183.
- Van Hung, P., Morita, N. (2005). Physicochemical properties and enzymatic digestibility of starch from edible canna (*Canna edulis*) grown in Vietnam. *Carbohydrate Polymers*, 61, 314-321.
- Waliszewski, K., Aparicio, M., Bello, L., Monroy, J. (2003). Changes of banana starch by chemical and physical modification. *Carbohydrate Polymers*, 52, 237–242.
- Watcharatewinkul, Y., Puttanlek, C., Rungsardthong, V., Uttapap, D. (2009). Pasting properties of a heat-moisture treated canna starch in relation to its structural characteristics. *Carbohydrate Polymers*. 75(3), 505-511.
- Yan, H., & Zhengbiao, G. U. (2010). Morphology of modified starches prepared by different methods. *Food Research International*, 43 (3), 767-772.
- Zhang, J., Wang, Z. (2009). Optimization of reaction conditions for resistant *Canna edulis* Ker starch phosphorylation and its structural characterization. *Industrial Crops and Products*, 30, 105–113.