



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO DE DESARROLLO DE PRODUCTOS
BIÓTICOS**

**MODIFICACIÓN POR OXIDACIÓN DEL ALMIDÓN DE
PLÁTANO (*Musa paradisiaca* L.) Y SU
CARACTERIZACIÓN PARCIAL**

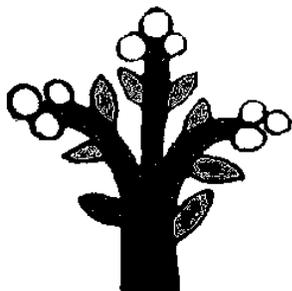
T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS EN DESARROLLO DE
PRODUCTOS BIÓTICOS**

PRESENTA:

MIRNA MARÍA SÁNCHEZ RIVERA

DIRECTOR: DR. LUIS ARTURO BELLO PÉREZ



YAUTEPEC, MORELOS

DICIEMBRE DE 2004



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de Yautepec, Morelos siendo las 10 horas del día 7 del mes de OCTUBRE del 2004 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CEPROBI para examinar la tesis de grado titulada: Modificación por oxidación del almidón de plátano (*Musa paradisiaca* L.) y su caracterización parcial

Presentada por el alumno:

SÁNCHEZ
Apellido paterno

RIVERA
materno

MIRNA MARÍA
nombre(s)

Con registro:

B	0	2	1	7	4	7
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de:

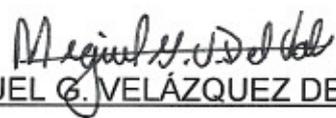
MAESTRO EN CIENCIAS

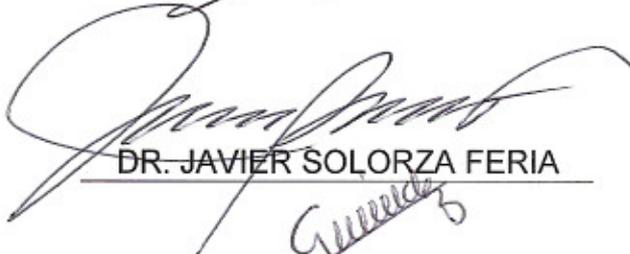
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de tesis


DR. LUIS ARTURO BELLO PÉREZ


DR. MIGUEL G. VELÁZQUEZ DEL VALLE

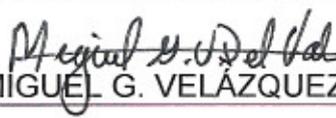

DR. JAVIER SOLORZA FERIA


M. EN C. CLAUDIA ROMERO BASTIDA


M. EN C. MA. GUADALUPE MÉNDEZ MONTEALVO


M. EN C. FRANCISCO JAVIER GARCÍA SUÁREZ

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO


DR. MIGUEL G. VELÁZQUEZ



El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Control de Calidad del Departamento de Desarrollo Tecnológico del Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del Instituto Politécnico Nacional (CEPROBI-IPN) bajo la dirección del Dr. Luis Arturo Bello Pérez.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Luis Arturo Bello Pérez, por permitirme realizar el presente trabajo en el Departamento de Desarrollo Tecnológico, por todo su apoyo, confianza, amistad y por dirigir esta investigación.

Al Dr. Miguel Velázquez del Valle, por todo el apoyo y las facilidades brindadas.

A los miembros del jurado por sus comentarios y correcciones realizadas al escrito final.

A cada uno de los profesores que contribuyeron a mi formación académica, gracias por compartir sus conocimientos y experiencias.

Al Dr. Javier Solorza Feria, por permitirme tomar la materia de Propiedades Físicas, la cual fue de gran ayuda para la realización de este trabajo.

LISTA DE FIGURAS

No.		Página
1	Microfotografías de gránulos de almidón de diferentes fuentes vegetales.	8
2	Componentes estructurales del almidón.	9
3	Grupos hidroxilos (OH) en las posiciones de los carbonos C2, C3 y C6 de una unidad α -D-glucopiranosil.	16
4	Molécula de almidón oxidada con NaOCl en la posición del carbono C6.	20
5	Subproducto de la reacción de ácido hipocloroso con compuestos fenólicos	23
6	Espacio de color tridimensional CIELAB (L*, a* y b*)	24
7	Representación gráfica de un Calorímetro Diferencial de Barrido.	27
8	Perfil de consistencia de las pastas de almidón por viscoamilografía.	30
9	Esquema general para la obtención de almidón nativo de plátano (<i>Musa paradisiaca</i> L.) a nivel de planta piloto.	36
10	Diagrama general para la determinación de grupos carbonilos en almidones oxidados de plátano.	41
11	Diagrama general para determinar grupos carboxilos en almidones oxidados de plátano.	43
12	Método de lavado para almidones oxidados de plátano después de la reacción de oxidación.	49

13	Porcentaje de recuperación de almidones oxidados de plátano (0.25 al 2.0 % de cloro activo) después de los lavados, valores promedios de dos almidones oxidados a la misma concentración de cloro activo.	51
14	Efecto de la concentración de cloro activo sobre la producción (%) de grupos carbonilos en almidones oxidados de plátano .	53
15	Efecto de la concentración de cloro activo sobre la producción (%) de grupos carboxilos en almidones oxidados de plátano.	55
16	Efecto de la concentración de cloro activo sobre el parámetro de luminosidad (L*) en almidones oxidados de plátano.	60
17	Efecto de la concentración de cloro activo sobre el ángulo hue en almidones oxidados de plátano.	62
18	Efecto de la concentración de cloro activo sobre el parámetro de cromaticidad en almidones oxidados de plátano.	64
19	Capacidad de hinchamiento de los almidones oxidados de plátano obtenidos con diferentes concentraciones de cloro activo (▲ 0 %, ■ 0.75 %, ✖ 1 %, ● 1.5 % y ◆ 2.0 %).	66
20	Índice de solubilidad de los almidones oxidados de plátano obtenidos con diferentes concentraciones de cloro activo (▲ 0 %, 0.5 %, ● 1.25 % y ■ 2.0 %).	70
21	Transiciones endotérmicas de almidones de plátano sin modificar (nativo) y oxidado (1.0 % de cloro activo).	72
22	Perfiles de viscosidad de las pastas de almidones de plátano nativo y oxidados (0.50, 1.0, 1.50 y 2.0 % de cloro activo).	76

LISTA DE CUADROS

No.		Página
1	Lecturas de los parámetros de color de almidones oxidados de plátano a diferentes concentraciones de cloro activo.	59
2	Temperatura y entalpía de gelatinización de almidones oxidados de plátano preparados con diferentes concentraciones de cloro activo.	74

ABREVIATURAS

HCl	Ácido Clorhídrico
HOCl	Ácido Hipocloroso
h^*	Ángulo hue
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
ANDEVA	Análisis de Varianza
AT	Almidón Total
CDB	Calorimetría Diferencial de Barrido
CH	Capacidad de Hinchamiento
cm^3	Centímetro Cúbico
NaCl	Cloruro de Sodio
CIE	Comisión Internacional sobre Iluminación
CIELAB	Comisión Internacional sobre iluminación, L^* , a^* , b^*
a^*	Coordenada Cromática (rojo-verde) (CIELAB)
b^*	Coordenada Cromática (amarillo-azul) (CIELAB)
C^*	Cromaticidad
\emptyset	Diámetro
SO_2	Dióxido de Azufre
α -1-4	Enlace Glucosídico alfa-1,4
α -1-6	Enlace Glucosídico alfa-1,6
ΔH	Entalpía de Transición
EUA	Estados Unidos de América
$^{\circ}C$	Grados Celsius
GS	Grado de Sustitución
g/L	Gramo/Litro
OH	Grupo Hidroxilo en la Molécula de Glucosa
COOH	Grupo Carboxilo

C=O	Grupo Carbonilo
Ca(OH) ₂	Hidróxido de Calcio
NaOH	Hidróxido de Sodio
KOH	Hidróxido de Potasio
NH ₂ OH	Hidroxilamina
NaOCl	Hipoclorito de Sodio
OCl ⁻	Ión Hipoclorito
D65	Iluminante, mezcla de luz solar y día nublado; temperatura de color de 6,500 °K
Kg	Kilogramo
Kg/m ³	Kilogramo/Metro Cúbico
L	Litro
L/min	Litro/Minuto
L*	Luminosidad
U.S.	Medida Internacional
μL	Microlitro
mg	Miligramo
mg/mL	Miligramo/Mililitro
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mW	MiliWatt
M	Molar
nm	Nanómetro
N ₂	Nitrógeno
A, B, C, V	Patrones de Cristalinidad del Almidón
p/v	Peso/Volumen
PPO	Polifenol Oxidasa
%	Por Ciento

C2, C3, C6	Posiciones de los Carbonos de la Glucosa con Grupos OH
pH	Potencial de Hidrógeno
OH ⁻	Radical Hidróxido
rpm	Revoluciones por Minuto
NaSO ₄	Sulfato de Sodio
Tp	Temperatura de Gelatinización
UAG	Unidad de Anhidro Glucosa
UB	Unidades Brabender

CONTENIDO

	Página
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
I. INTRODUCCIÓN	3
II. ANTECEDENTES	
2.1 Plátano "Macho" (<i>Musa paradisiaca</i> L.)	5
2.2 Generalidades del Almidón	
2.2.1 Importancia y Aplicaciones	6
2.2.2 Producción Mundial	7
2.2.3 Morfología, Unidades Básicas y Cristalinidad	7
2.2.4 Componentes Estructurales	9
2.3 Almidón Nativo	10
2.4 Almidón Modificado	11
2.5 Almidón Oxidado	
2.5.1 Características Generales del Proceso de Oxidación	14
2.5.2 Aplicaciones	17
2.5.3 Propiedades Químicas	18
2.5.3.1 Hidrólisis parcial	19
2.5.3.2 Modificación de las moléculas del almidón	19
2.5.3.3 Solubilización	21
2.5.3.4 Eliminación de pigmentos y otras impurezas	21
2.6 Caracterización de Almidones Oxidados	
2.6.1 Medición del Color	23
2.6.2 Análisis Térmico: Calorimetría Diferencial de Barrido	26
2.6.3 Método Viscoamilográfico	28

III. JUSTIFICACIÓN	33
IV. OBJETIVOS	
4.1 Objetivo General	34
4.2 Objetivos Particulares	34
V. MATERIALES Y MÉTODOS	
5.1 Almidón Nativo de Plátano	
5.1.1 Aislamiento	35
5.1.2 Almidón Total	37
5.1.3 Proteína Total	38
5.2 Almidones Oxidados de Plátano	
5.2.1 Preparación	38
5.2.2 Propiedades Químicas	
5.2.2.1 Grupos Carbonilos	40
5.2.2.2 Grupos Carboxilos	42
5.2.3 Evaluación del Color	44
5.2.4 Propiedades Funcionales	
5.2.4.1 Capacidad de Hinchamiento e Índice de Solubilidad	44
5.2.5 Análisis Térmico	46
5.2.6 Microviscoamilografía	47
5.3 Análisis Estadístico	47
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
6.1 Almidón Nativo de Plátano	48
6.2 Almidones Oxidados de Plátano	48
6.2.1 Contenido de Grupos Carbonilos y Carboxilos	
6.2.1.1 Carbonilos	52
6.2.1.2 Carboxilos	55
6.2.2 Evaluación del Color	58

6.2.2.1 Luminosidad (L*)	58
6.2.2.2 Ángulo hue (h*)	61
6.2.2.3 Cromaticidad (C*)	63
6.2.3 Propiedades Funcionales	
6.2.3.1 Capacidad de Hinchamiento	65
6.2.3.2 Índice de Solubilidad	68
6.2.4 Propiedades Térmicas	71
6.2.5 Perfiles de Consistencia y Viscosidad (UB) de las Pastas	75
VII. CONCLUSIONES	82
VIII. PERSPECTIVAS	84
XI. BIBLIOGRAFÍA	86

RESUMEN

Se obtuvieron almidones oxidados de plátano "Macho" aplicando diferentes concentraciones hipoclorito de sodio (0.25 al 2.0 % de cloro activo) y se evaluaron algunas de sus propiedades químicas, funcionales, térmicas y reológicas. El contenido de grupos carbonilo (C=O) y carboxilo (COOH) en los almidones oxidados, se incrementaron conforme aumentó la concentración de cloro activo; sin embargo, la producción de grupos carboxilos fue más alto que el de carbonilos. El parámetro de luminosidad (L^*), fue el que caracterizó la blancura de los almidones oxidados y la blancura se incrementó al aumentar la concentración de NaOCl; en las concentraciones más altas de cloro (1.75 y 2.0 %), los valores de L^* no fueron diferentes ($\alpha = 0.05$). En general, la capacidad de hinchamiento de los almidones oxidados en las diferentes temperaturas evaluadas, fue menor a la que presentó el almidón nativo. El índice de solubilidad de los almidones oxidados se incrementó cuando la temperatura y la concentración de cloro se incrementaron. La temperatura de gelatinización (T_p) de los almidones oxidados (0.25 a 1.75 %), fue mayor que su contraparte nativa y en la concentración más alta de cloro (2.0 %) se obtuvo una disminución en el valor de la T_p . Los valores de entalpía (ΔH) de los almidones oxidados, en general, fueron menores a los que presentó el almidón nativo y disminuyeron cuando la concentración de cloro activo se incrementó. La oxidación realizada en las concentraciones intermedias de cloro activo (0.75 y 1.0 %), produjo geles de mayor consistencia en la etapa de enfriamiento, donde se registraron los valores más altos de viscosidad (UB) medidos por Microviscoamilografía, que su contraparte nativa; cuando la concentración de cloro activo se incrementó de 1.25 al 2.0 %, se obtuvo un patrón inverso; a estas concentraciones se produjo notable depolimerización de las moléculas del almidón, por lo tanto, el pico de viscosidad disminuyó.

ABSTRACT

Oxidized starches of banana, were obtained using different levels of sodium hypochlorite (0.25-2.0 % active chlorine). Some chemical, functional, thermal and rheological properties of oxidized banana starch were studied. The content of carbonyl (C=O) and carboxyl (COOH) groups in the oxidized starches increased when chlorine concentration increased; however, the level of carboxyl groups, were higher than that of carbonyl groups. The L^* factor was used to characterize the whiteness of the oxidized starches and the whiteness increased when NaOCl concentration increased, but at the highest chlorine concentration (1.75 to 2.0 %), the L^* values were not different ($\alpha=0.05$). In general, the swelling power of the oxidized starches measured at different temperatures, was lower than its native counterpart. The water solubility index, increased when temperature and chlorine concentration increased as well. The gelatinization temperatures (T_p) of oxidized starches (0.25 to 1.75 %), were higher than that of its native counterpart, but at the highest active chlorine concentration (2.0 %), a decrease in the T_p value was obtained. In general, the enthalpy (ΔH) values of the oxidized starches were lower than the native starch and decreased when active chlorine concentration increased. The oxidation at middle active chlorine concentration (0.75 and 1.0 %) produced starch gels with a viscosity peak (UB) at the stage of cooling, higher than its native counterpart, evaluated by Microviscoamulography. When active chlorine increased of 1.25 to 2.0 %, an inverse pattern was obtained. At high chlorine concentration, cleavage of the starch chains consequently the peak viscosity decreased.

I. INTRODUCCIÓN

El plátano "Macho" es un fruto climatérico; en México se consume cuando está maduro. Por esta razón muchos frutos se pierden durante la comercialización debido a deficientes prácticas en manejo. El almidón es el componente principal de los frutos verdes y es transformado a azúcares como sacarosa, glucosa y fructosa cuando los frutos maduran. Lii y col. (1982) observaron cambios en las propiedades físicas y químicas del almidón de plátano, así como los componentes durante la maduración. El almidón es depositado en la forma de gránulos parcialmente cristalinos cuya morfología, composición química y estructura supermolecular son características de cada especie vegetal en particular. Las propiedades funcionales de los almidones están relacionadas con dos polímeros de alto peso molecular, la amilosa y la amilopectina, así como a la organización física de estas macromoléculas en la estructura granular (French, 1984). Los almidones nativos se han utilizado desde tiempos antiguos como materia prima para preparar diferentes productos. Sin embargo, su utilización presenta algunos inconvenientes debido a las condiciones del proceso (por ejemplo, temperatura, pH y presión) que reducen su uso en aplicaciones industriales. Por otra parte, los almidones nativos presentan baja resistencia al esfuerzo de corte, susceptibilidad a altas temperaturas y ácidos, son menos solubles y tienen una tendencia a la retrogradación y sinéresis. Estas limitaciones pueden superarse mediante la modificación del almidón (Fleche, 1985). La estructura del almidón puede modificarse por métodos químicos, físicos y enzimáticos. Un almidón modificado químicamente es el resultado de la aplicación de un tratamiento y reactivo específico para cambiar algunas de sus propiedades. Esta definición incluye almidones hidroxipropilados, entrecruzados y acetilados (Van der Bij, 1976).

El almidón oxidado se obtiene haciendo reaccionar el almidón con una cantidad específica del agente oxidante en condiciones de temperatura y pH controlados (Wang y Wang, 2003). El hipoclorito de sodio (NaOCl), es el oxidante comercial más antiguo y popular. En una reacción de oxidación con NaOCl, los grupos hidroxilos (OH) de las moléculas del almidón, son primeramente oxidados a carbonilos (C=O) y posteriormente a carboxilos (COOH); ambos grupos funcionales indican el nivel de oxidación que tiene lugar principalmente en los OH de las posiciones de los carbonos C2, C3 y C6 de una unidad α -D-glucopiranosil (Forssell y col., 1995; Kuakpetoon y Wang, 2001; Thomas y Atwell, 1999). Los factores que influyen en una reacción de oxidación incluyen el pH, la temperatura, concentración del agente oxidante, estructura molecular y fuente botánica del almidón (Chattopadhyay y col., 1997; Morton y Solarek, 1984).

Los almidones oxidados tienen sus principales aplicaciones en las industrias de papel y textil; su uso en la industria de alimentos se han ido incrementando debido a su baja viscosidad, alta estabilidad, claridad, formación de películas y propiedades de unión (Floor y col., 1989; Kuakpetoon y Wang, 2001).

II. ANTECEDENTES

2.1 PLÁTANO "MACHO" (*Musa paradisiaca* L.)

El plátano es una monocotiledónea que pertenece a la familia Musaceae y al género *Musa*. Se conocen más de 700 variedades, de las cuales 100 son cultivadas; crecen extensivamente en regiones tropicales y subtropicales, representando un factor económico y una fuente de alimento importante para estas regiones. Cabe mencionar que la producción en el ámbito mundial en el 2001 fue de 66.5 millones de toneladas (Lehmann y col., 2002).

Los plátanos al igual que otras frutas (manzanas, duraznos y peras), son muy susceptibles a oscurecimiento enzimático, factor importante en algunos productos mínimamente procesados y que se relaciona con el cambio de color en la superficie de corte, ocasionado por el rompimiento de las células (Rolle y Chism, 1987). El cambio de color en muchos casos, se ha atribuido a la oxidación y polimerización de los fenoles (anillo aromático con al menos un grupo hidroxilo) donde intervienen enzimas como la polifenol oxidasa PPO (EC. 1.14.18.1) que utiliza oxígeno para oxidar los fenoles produciendo pigmentos cafés (Lagrimini, 1991; Lee y Whitaker, 1995; Mayer y Harel, 1979; Thygesen y col., 1995).

Por otra parte, evidencias científicas demuestran que los frutos de plátano en estado verde, representan una fuente alternativa no convencional para la obtención de almidón, ya que lo contienen en más del 70 % en peso seco, además de servir como suplemento de una amplia variedad de alimentos; sus aplicaciones se podrían extender a través de la producción de almidones modificados (Bello y col., 1999; Iturriaga, 2001; Lehmann y col., 2002).

2.2 GENERALIDADES DEL ALMIDÓN

2.2.1 Importancia y Aplicaciones

El almidón es el principal polisacárido de almacenamiento de la mayoría de las plantas superiores, se encuentra como gránulos insolubles en cloroplastos y amiloplastos. Como fuente de energía para el hombre, es el principal componente dietario en todas las poblaciones humanas, debido a que provee del 70 al 80 % de las calorías que se consumen a nivel mundial (Freitas y col., 2004). En la industria de alimentos y bebidas, el almidón constituye una excelente materia prima para modificar la textura y la consistencia de los alimentos, debido a su propiedad como espesante, la cual es dada por sus componentes poliméricos de alto peso molecular (Bello-Pérez y col., 1999; Bello-Pérez y col., 2002a; Thomas y Atwell, 1999); también se utiliza para mejorar la calidad del almacenamiento y la frescura de los productos; recientemente se han utilizado como sustitutos de grasas, proveyendo alternativas para la elaboración de alimentos con bajo contenido calórico (Murat y col., 2001); otras aplicaciones se le han dado en las industrias de papel y textil (Bello-Pérez y col., 1999; Bello-Pérez y col., 2002a; Casey y col., 2000; Delville y col., 2002; Lloyd y col., 1999; Steven, 1995).

Desde el punto de vista ecológico, recientes estudios se han enfocado al uso del almidón con el propósito de incorporarlo a los plásticos, promoviendo de esta manera nuevos materiales biodegradables (Delville y col., 2002; Tharanathan, 2003).

2.2.2 Producción Mundial

La fuente tradicional para la obtención de almidón, ha sido el maíz; sin embargo, actualmente se está dando una atención gradual a fuentes no convencionales como amaranto, yuca, papa y sorgo, para obtener este polisacárido; así mismo, los frutos verdes representan una fuente alternativa, debido a que el componente principal del fruto inmaduro o en estado verde es almidón (Bello-Pérez y col., 1999; Bello-Pérez y col., 2002a). La producción mundial de almidón se ha estimado en 51 millones de toneladas que se extraen principalmente del maíz (32.6 millones) y papa (6.6 millones). De esta producción, aproximadamente el 50 % se destina como ingrediente en alimentos (Alexander, 1999).

2.2.3 Morfología, Unidades Básicas y Cristalinidad

El almidón se localiza en los granos de los cereales, semillas de las leguminosas, tubérculos y en las frutas verdes; se produce en pequeñas partículas denominadas gránulos, densamente empacados (Okita, 1992; Slattery y col., 2000; Visser y Jacobsen, 1993), que presentan una diversidad de tamaños y formas característicos de cada especie (Figura 1). Existen gránulos que son esferoides, elongados, aplanados con un surco longitudinal como en trigo, cebada y centeno (Donald y col., 2001; Smith, 2001); también los hay helicoidales con un hilio excéntrico como los de papa, poliédricos ó polimórficos como en cereales. Las unidades básicas del almidón son azúcares de D-glucosa de seis carbonos, que en la forma anillada se conocen como D-glucopiranosas, las cuales pueden presentar configuraciones alfa (α) y beta (β); los polímeros del almidón solamente

presentan la configuración tipo α (Thomas y Atwell, 1999). Otros componentes son proteínas, lípidos y cantidades relativamente pequeñas de minerales (calcio, magnesio, fósforo, potasio y sodio) (Tester y col., 2004).

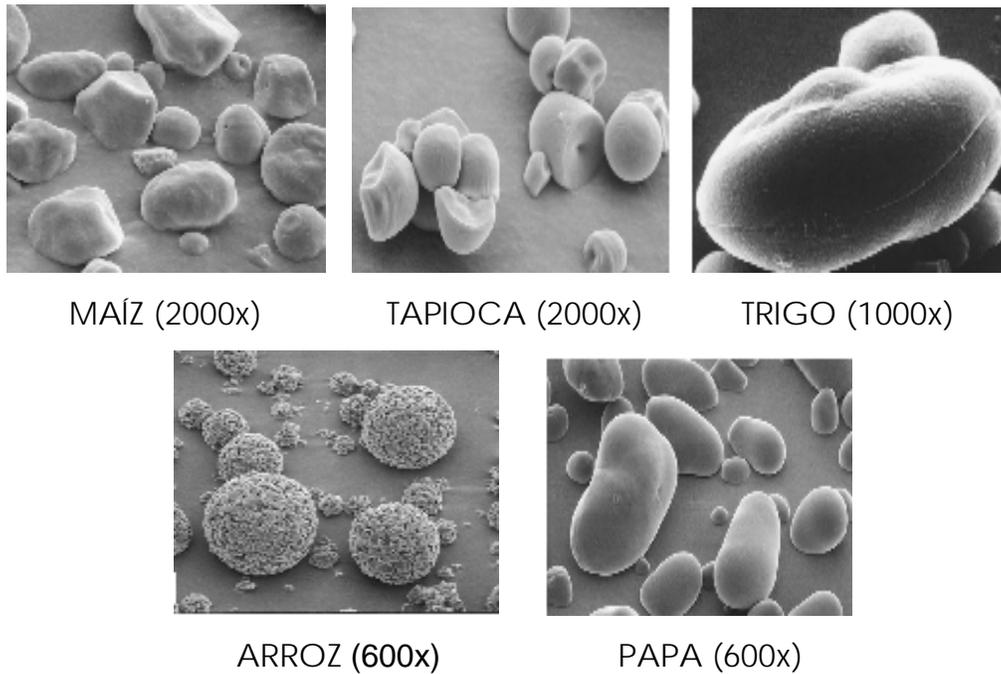


Figura. 1. Microfotografías de gránulos de almidón de diferentes fuentes vegetales (Thomas y Atwell, 1999).

Los gránulos de almidón nativo, son estructuras semicristalinas y dan patrones de difracción de rayos X de dos tipos principales: un patrón **A** característico de almidones de cereales y uno **B** de tubérculos y frutas como el almidón de plátano. El patrón **C** se considera intermedio entre los patrones **A** y **B**; por otra parte, se ha encontrado que el almidón precipitado y que forma complejo con varias moléculas orgánicas adopta la estructura llamada **V** (Dexter, 1984; Oates, 1997; Parker y Ring, 2001; Whistler y Daniel, 1984).

2.2.4 Componentes Estructurales

El almidón se define como una mezcla de dos fracciones de polisacáridos de diferente estructura: amilosa y amilopectina, ambos polímeros de glucosa difieren en tamaño y forma (longitud y grado de ramificación) (Oates, 1997); estas macromoléculas constituyen los componentes estructurales del almidón (Figura 2).

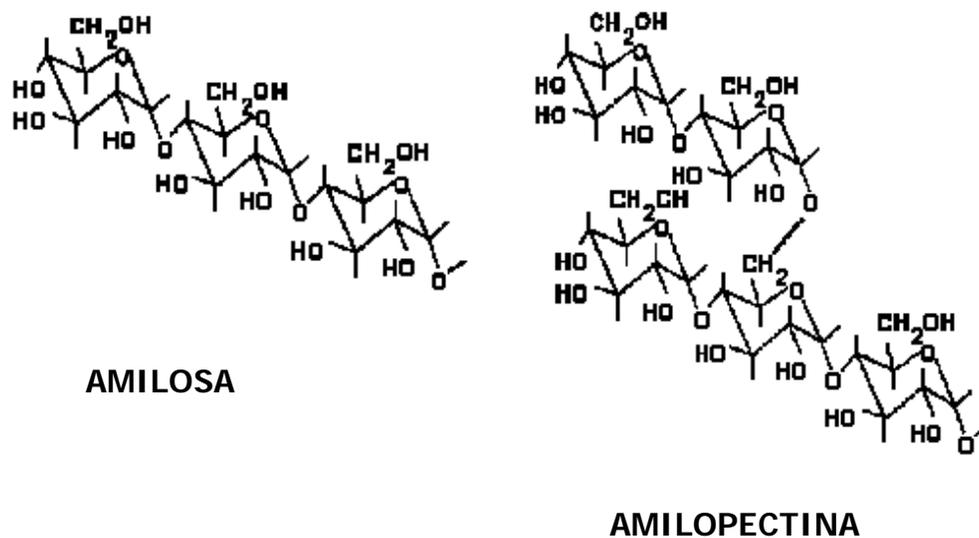


Figura 2. Componentes estructurales del almidón (Richardson y col., 2000)

El polímero de amilosa es esencialmente lineal y se encuentra distribuido en el anillo de crecimiento amorfo, con pequeñas cantidades asociadas al anillo de crecimiento semicristalino; presenta enlaces α -1:4 y pueden constituirse en promedio de 500 a 6000 unidades de glucosa (MacAllister, 1979, Smith, 2001; Visser y Jacobsen, 1993). La amilopectina es una macromolécula altamente ramificada y constituye la lamela cristalina (Donald y col., 2001; Wang y

Wang, 2003); con enlaces α -1:4 y α -1:6, se considera el componente mayoritario de los gránulos de almidón y forma estructuras hasta de 100,000 unidades de glucosa. Dentro de los gránulos, las proporciones de ambos polímeros se considera que son para la amilosa, del 20 al 30 % y para la amilopectina, del 70 al 80 % en órganos de reserva en plantas superiores (Donald y col., 2001; Edwards y col., 1999; Slattery y col., 2000; Visser y Jacobsen, 1993).

Las propiedades fisicoquímicas de los gránulos del almidón dependen fuertemente de la relación de estos dos polímeros (Nuessli y col., 2000; Slattery y col., 2000; Smith, 2001). Estas macromoléculas están empacadas en una forma altamente ordenada y de manera compacta, por lo que los gránulos de almidón son insolubles en agua (Oates, 1997).

2.3 ALMIDÓN NATIVO

Los almidones nativos tienen propiedades únicas y propias; la fuente botánica es de gran importancia para las propiedades químicas y funcionales de un almidón. Estas características inherentes son explotadas para la producción de alimentos, debido a que contribuyen a las características propias de cada alimento; sin embargo, carecen de versatilidad para funcionar adecuadamente en un intervalo amplio de productos alimenticios, actualmente disponibles en el mercado; por otra parte, la demanda de funcionalidad puede variar para cada producto. Las aplicaciones industriales del almidón nativo son limitadas debido a que son susceptibles a altas temperaturas, ácidos y pHs extremos, son menos solubles y las películas son más sensibles al rompimiento. La diversidad de la industria alimentaria moderna y la enorme variedad de productos alimenticios

requiere que el almidón sea capaz de tolerar un amplio número de técnicas de procesamiento (la combinación de esfuerzo de corte, calor y presión, tiene gran efecto sobre las propiedades reológicas de las dispersiones del almidón), así como las condiciones de distribución, almacenamiento y preparación final (Autio y col., 1992; Fredriksson y col., 1998; Slattery y col., 2000; Thomas y Atwell, 1999).

Por lo que, para muchas de las aplicaciones de los almidones, se requiere de la modificación de sus propiedades fisicoquímicas y funcionales (Autio y col., 1992) a fin de extender su utilización en aplicaciones industriales. La modificación de las propiedades por vías químicas, físicas, enzimáticas o por una combinación de ellas, tiene la finalidad de superar algunas de las limitaciones que posee el almidón nativo, con el propósito de obtener almidones con mayor versatilidad, que por lo general, son productos que contienen polímeros de peso molecular más pequeño y muestran viscosidades reducidas (Díaz-Molina y Carreras-Collazo, 1999; Thomas y Atwell, 1999).

2.4 ALMIDÓN MODIFICADO

Los almidones comerciales son obtenidos a partir de varias fuentes botánicas, cada uno de las cuales tiene propiedades funcionales únicas, pero muchos de los que son usados industrialmente, son modificados antes de su uso, dando un intervalo amplio de posibilidades de empleo (Obanni y BeMiller, 1997). El almidón y sus derivados modificados químicamente, han jugado un papel importante en la economía del mundo (Bello-Pérez y col., 2002a,b). Las propiedades inducidas por las modificaciones químicas tienen su origen en los cambios estructurales de los gránulos del almidón (Autio y col., 1992). Los

almidones modificados en la mayoría de los casos son materiales nativos que han sido sometidos a uno o más tratamientos físicos, químicos o enzimáticos, promoviendo la desorganización molecular, la degradación de los polímeros, el rearrreglo molecular y la oxidación o adición de grupos químicos (Laurentin y col., 2002). El término "derivado de almidón" incluye aquellas modificaciones que cambian la estructura química de algunas de las unidades α -D-glucopiranosil en las moléculas del almidón nativo (Morton y Solarek, 1984).

Es importante mencionar que la modificación química, cambia la funcionalidad del almidón e involucra reacciones primariamente asociadas con los grupos hidroxilos (OH) de los polímeros del almidón (Thomas y Atwell, 1999). En la actualidad, numerosos almidones modificados químicamente se encuentran disponibles como ingredientes para alimentos procesados. Las modificaciones químicas del almidón para uso alimenticio, usualmente involucran esterificación, eterificación, modificación ácida, blanqueado y oxidación (Hebeish y col., 1989; Wolf y col., 1999); otras modificaciones son la hidrólisis y dextrinización (Hebeish y col., 1989; Morton y Solarek, 1984). La alteración de las propiedades del almidón *vía* tratamientos químicos, está dirigida a modificar las características de cocción y gelatinización del almidón granular, disminuir la retrogradación y tendencias de gelificación de la amilosa contenida en los almidones, incrementar la capacidad de retención de agua de dispersiones de almidón a bajas temperaturas, así como el carácter hidrofílico, impartir propiedades hidrofóbicas y/o introducir sustituyentes químicos (Hebeish y col., 1989). Los reactivos químicos utilizados en los mecanismos de modificación química han sido aprobados por la agencia reguladora de los Estados Unidos en el Título 21 del Código de Regulación Federal en la sección 172.892 (Thomas y Atwell, 1999). Los

almidones nativos comúnmente usados para modificación comercial en EUA provienen del maíz normal, maíz ceroso, tapioca y papa (Morton y Solarek, 1984).

Los almidones modificados químicamente, generalmente se obtienen haciéndolos reaccionar con reactivos químicos que introducen sustituyentes químicos, vía la reacción con grupos OH en las moléculas del almidón. Tales almidones tienen propiedades fisicoquímicas que difieren significativamente del almidón parental, ampliando sus usos en aplicaciones que tienen que ver con la elaboración de alimentos y otros procesos industriales (Bao y col., 2003). Por lo tanto, las propiedades físicas y químicas del almidón modificado, son grandemente influenciadas por estos grupos introducidos, así como por el grado de sustitución (GS), el cual se define como una medida del número de grupos hidroxilos de cada unidad α -D-glucopiranosil (unidad de anhidro glucosa, UAG) que son sustituidos por grupos químicos. La mayoría de las UAGs en el almidón tienen 3 grupos OH disponibles para sustitución, por lo que, el GS máximo posible es de 3 (Morton y Solarek, 1984).

Derivados de bajo GS, generalmente se obtienen reaccionando el almidón en una dispersión acuosa, entre un pH de 7 a 12. El hidróxido de sodio (NaOH) ó de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) comúnmente se utilizan para producir el pH alcalino. Las reacciones se realizan en un intervalo de temperatura que evite la gelatinización de los gránulos de almidón. El "derivado" obtenido se lava para eliminar los reactivos que no reaccionaron, sales y otros compuestos solubles antes de la recuperación final en forma seca (Morton y Solarek, 1984).

2.5 ALMIDÓN OXIDADO

2.5.1 Características Generales del Proceso de Oxidación

Los almidones para usos alimenticios pueden ser modificados con agentes oxidantes bajo condiciones controladas. Dependiendo del tipo y cantidad del reactivo utilizado, esta forma de modificación es clasificada como blanqueado u oxidación; cuando el almidón es blanqueado, el cambio es esencialmente en el color, la oxidación además del cambio del color, involucra la deliberada producción de grupos carboxilos. Algunos de los reactivos que oxidan el almidón son el perclorato, dicromato, permanganato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, bromuro y el hipoclorito de sodio (NaOCl), este último es el reactivo comercial más ampliamente usado, y se ha practicado desde 1800; en la actualidad se sigue utilizando para la producción de almidones oxidados (Forsell, y col., 1995; Hebeish y col., 1989; Morton y Solarek, 1984; Thomas y Atwell, 1999). En la oxidación con NaOCl, solamente el cloro como hipoclorito de sodio (OCl⁻) es permitido; el cual no es introducido dentro de la molécula de almidón (Morton y Solarek, 1984; Thomas y Atwell, 1999).

La oxidación con hipoclorito se realiza en una suspensión acuosa con una concentración del 35 al 45 % de sólidos, la cual es tratada con un(os) reactivo(s) químico(s), bajo condiciones apropiadas de agitación, temperatura y pH (Thomas y Atwell, 1999). El pH de la reacción es controlado con NaOH para neutralizar las sustancias ácidas producidas y la temperatura exotérmica se mantiene de 21 a 38 °C, durante todo el proceso. Antes de iniciar la reacción, el pH es ajustado de 8 a 10 con NaOH, ya que la magnitud

de descomposición del hipoclorito a clorato y cloruro (inactivos) es más alta a pH 7 (Floor y col., 1989; Forssell, y col., 1995; Kato y col., 2003).

La reacción de oxidación se inhibe bajando el pH entre 7 y 5, destruyendo el exceso de cloro con solución de bisulfito de sodio (Forssell, y col., 1995). Finalmente, el almidón se separa de la mezcla de reacción por filtración o centrifugación y se inician los lavados para eliminar los productos que fueron formados durante la reacción, como cloruro de sodio (NaCl), sulfato de sodio (NaSO₄), dióxido de azufre (SO₂) y productos de degradación de los carbohidratos. Una humedad del 5 al 25 % de los almidones, es recomendable para una reacción de oxidación eficiente (FAO, 1972; Forssell, y col., 1995; Kato y col., 2003; Morton y Solarek, 1984).

Dependiendo de las condiciones de reacción (temperatura y pH) durante la reacción de oxidación, los grupos OH de las moléculas del almidón son primeramente oxidados a grupos carbonilos (C=O) y posteriormente a grupos carboxilos (COOH) (Autio y col., 1992; Kuakpetoon y Wang, 2001); por consiguiente, la cantidad de ambos grupos químicos son los que definen el grado de sustitución (número de grupos carbonilos y carboxilos por 100 unidades de glucosa) (Hebeish y col., 1989) en el almidón oxidado, especialmente en los grupos OH de las posiciones de los carbonos C2, C3 y C6 de cada unidad α -D-glucopiranosil (Figura 3) (Wang y Wang, 2003).

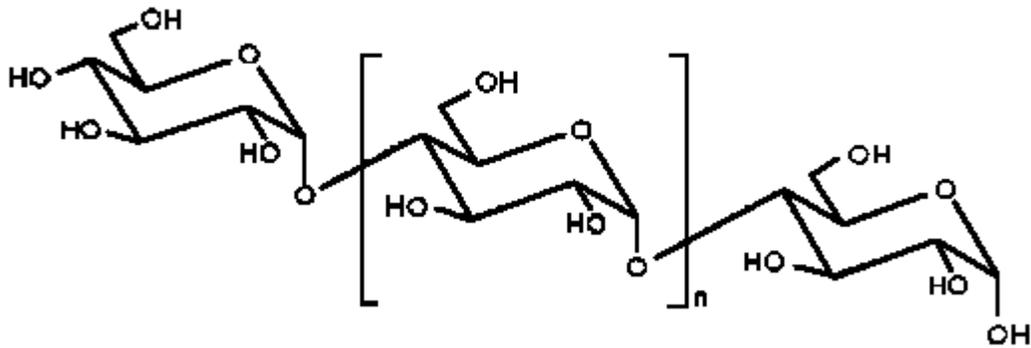


Figura 3. Grupos hidroxilos (OH) en las posiciones de los carbonos C2, C3 y C6 de una unidad α -D-glucopiranosil.

Particularmente, los grupos carboxilos juegan un papel importante en la estabilización de las moléculas lineales de la amilosa y minimizan la retrogradación (Hebeish y col., 1989), y son los que prácticamente definen la magnitud de la oxidación (Forsell, y col., 1995).

Los factores que influyen en el nivel de oxidación, además de la concentración del NaOCl, son la fuente de almidón y las características propias de los gránulos, como tamaño, forma, estrías y fisuras; la estructura física fina del almidón y el grado de heterogeneidad (contenido o relación de amilosa y amilopectina), distribución del peso molecular o grado de polimerización y sustituyentes nativos (grupos ácidos y reductores en la estructura molecular del almidón) (Hebeish y col., 1989).

Cabe mencionar, que son pocos los estudios que se han realizado sobre el efecto de la oxidación en la estructura de los gránulos (Autio y col., 1992); sin embargo, se sabe que el agente oxidante penetra al gránulo, actuando principalmente sobre las áreas menos cristalinas (región amorfa); lo anterior ha sido demostrado por la ausencia en el cambio de birrefringencia y en los

patrones de difracción de rayos X de almidones oxidados (Autio y col., 1992; Kuakpetoon y Wang, 2001; Morton y Solarek, 1984). Las grietas y fisuras que se desarrollan en el almidón oxidado, se han atribuido a una sobre oxidación. Por otro lado, se ha establecido que una parte de los gránulos, es la que podría estar disponible para ser oxidada (Autio y col., 1992; Forssell, y col., 1995; Morton y Solarek, 1984). Adicionalmente, cuando se introducen grupos funcionales como carbonilos y carboxilos, el almidón mantiene en gran medida su estructura granular (Floor y col., 1989).

Otra cualidad que se ha reportado en la mayoría de los almidones oxidados, es que gelatinizan a menor temperatura que los almidones nativos, debido a que la oxidación, promueve una mayor capacidad de absorción de agua; además, son considerados como dispersiones acuosas de mayor claridad, con alta concentración de sólidos, de menor viscosidad y con menor tendencia a la retrogradación (Torneport y col., 1990); por lo tanto, las pastas de almidón oxidado, son más fluidas. La formación de geles en los almidones oxidados, son más suaves, de excelente claridad y de viscosidades inferiores a los nativos (Díaz-Molina y Carreras-Collazo, 1999; Morton y Solarek, 1984; Thomas y Atwell, 1999; Wang y Wang, 2003).

2.5.2 Aplicaciones

La oxidación del almidón con hipoclorito de sodio, es un proceso industrial importante para la producción de almidones modificados con aplicaciones en la producción de papel, textiles e industria de alimentos (Floor y col., 1989; Hebeish y col., 1989; Torneport y col., 1990). Para la elaboración de los diferentes tipos de papeles, la oxidación es el método ampliamente usado, debido a la obtención de almidones con baja viscosidad (Autio y col., 1992;

Forssell y col., 1995; Torneport y col., 1990); esta propiedad favorece que el almidón se una firmemente a las partículas de los pigmentos (Hebeish y col., 1989), aunado a la capacidad que tiene para la formación de películas, así como la alta solubilidad, dado que los gránulos de almidón insolubles disminuyen las propiedades de unión sobre la superficie del papel; se ha estimado que alrededor del 80 al 85 % de este tipo de almidón es aplicado en la industria del papel.

En la industria de alimentos, así como en otras aplicaciones industriales, los almidones oxidados se utilizan para proveer superficies viscosas como recubrimiento en diferentes productos, debido a que forman películas más transparentes y flexibles que los no oxidados; por otra parte, se ha reportado que la oxidación mejora la estabilidad del almidón almacenado en frío (Hebeish y col., 1989; Morton y Solarek, 1984; Wang y Wang, 2003). Se ha reportado que una mezcla de almidón oxidado más 5 % de alginato de sodio, reemplaza alrededor del 80 % de agarosa empleada en la formulación de mermeladas y gelatinas, sin pérdida de la calidad. Diversos productos han sido patentados aplicando almidón oxidado (Chattopadhyay y col., 1997).

2.5.3 Propiedades Químicas

En una reacción de oxidación con hipoclorito de sodio, se produce hidrólisis parcial de los enlaces glucosídicos de los polímeros del almidón, así como, modificación química y estructural de las moléculas de glucosa, solubilización y eliminación de pigmentos y otras impurezas.

2.5.3.1 Hidrólisis Parcial

La depolimerización del almidón no puede ser evitada en una reacción de oxidación con hipoclorito de sodio, la cual se produce debido a la hidrólisis parcial de los enlaces glucosídicos de los polímeros del almidón, lo que conlleva a una disminución del peso molecular y de la viscosidad (Floor y col., 1989; Laurentin y col., 2002; Morton y Solarek, 1984).

Como información adicional se menciona, que en una reacción de oxidación con NaOCl, el 25 % del reactivo oxidante participa en el rompimiento de los enlaces carbono-carbono; mientras que alrededor del 75 %, se consume en la oxidación de los grupos hidroxilos (Thomas y Atwell, 1999), sugiriendo la alta selectividad que tiene el ión hipoclorito para oxidar los grupos OH de las unidades de glucosa.

2.5.3.2 Modificación de las Moléculas del Almidón

La oxidación, además de disminuir la viscosidad, también modifica químicamente las moléculas del almidón (Autio y col., 1992; Forssell, y col., 1995) mediante la formación de grupos carboxilos y carbonilos en las unidades de glucosa, debido a la oxidación de los grupos OH (Figura 4); estos grupos funcionales pueden incrementarse con el uso de catalizadores (Chattopadhyay y col., 1997; Parovuori y col., 1995); además reducen la retrogradación y aseguran la estabilidad de la viscosidad.

Es importante mencionar, que el agente oxidante (NaOCl) se utiliza únicamente en modificaciones menores del almidón; esto es el equivalente a la introducción del 1 % (COOH) ó 0.5 % (C=O), lo cual sería igual a 3.6 y 2.9 de

grupos carbonilos y carboxilos respectivamente, por cada 100 unidades de glucopiranosil (FAO, 1972).

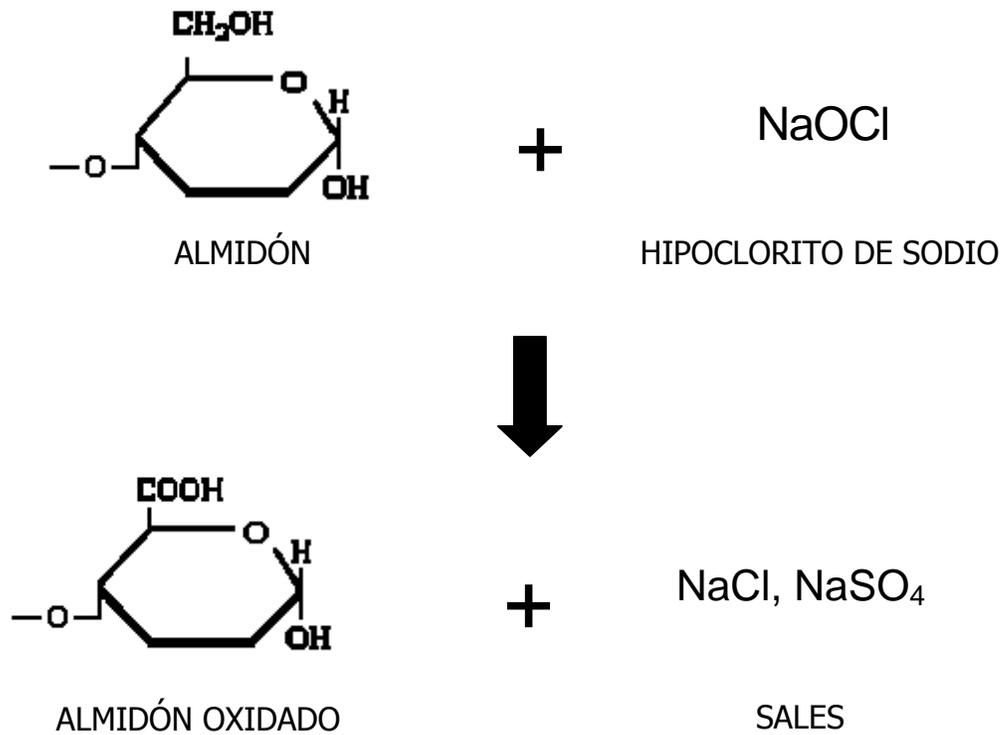


Figura 4. Molécula de almidón oxidada con NaOCl en la posición del carbono C6.

Estudios realizados con almidones altamente oxidados (1.4 % o más), encontraron que no son aplicables, debido a que estos productos no son aceptables comercialmente; lo anterior demostró que el cambio químico está limitado a la introducción de no más de 1 grupo carboxilo por cada 25 unidades de anhidro-glucosa (FAO, 1972).

2.5.3.3 Solubilización

Debido a la solubilización parcial del almidón que se produce en una reacción de oxidación, parte del mismo se elimina durante el proceso de lavado, posterior a dicha reacción (Morton y Solarek, 1984).

2.5.3.4 Eliminación de Pigmentos y otras Impurezas

En una reacción de oxidación, se solubilizan del 70 al 80 % de las impurezas que contienen nitrógeno, también se decolora y/o elimina el material pigmentado debido al efecto de blanqueado que produce el agente oxidante; por lo tanto, los almidones oxidados son más blancos que el almidón nativo y la blancura se incrementa al aumentar la cantidad del agente oxidante (Morton y Solarek, 1984; Thomas y Atwell, 1999); por otra parte, los ácidos grasos libres se reducen del 15 al 20 % en la etapa temprana de la oxidación (Morton y Solarek, 1984; Thomas y Atwell, 1999).

La magnitud de la oxidación con NaOCl, se encuentra asociado con la disponibilidad de las moléculas hipoclorito (OCl⁻) / ácido hipocloroso (HOCl) en el medio acuoso (Floor y col., 1989; Hebeish y col., 1989). Las formas de cloro residuales libres que se pueden encontrar en la solución (OCl⁻, HOCl y Cl₂), se obtienen a través de las siguientes reacciones químicas (Floor y col., 1989; Hebeish y col., 1989):

a) El ión hipoclorito, en condiciones alcalinas se disocia del NaOCl y puede reaccionar con el agua para formar ácido hipocloroso y radicales de hidróxido (HO⁻):



b) El ácido hipocloroso se disocia para producir ión hidrógeno (H⁺) e ión hipoclorito (OCl⁻):



c) El ión hipoclorito se puede descomponer en moléculas de cloro y oxígeno:



d) La formación de radicales HO· altamente reactivos pueden reaccionar con iones hipoclorito perpetuando una cadena:



+



+



e) El cloro puede reaccionar con el agua para formar un ácido débil (ácido hipocloroso, agente altamente oxidante):



El ácido hipocloroso, al igual que el ión hipoclorito ó el cloro molecular (Cl₂), pueden reaccionar con compuestos fenólicos e introducirse en las moléculas, reduciendo las insaturaciones de los dobles enlaces (Figura 5). En medio acuoso, las reacciones de sustitución electrofílica del cloro con el fenol, involucran la unión de átomos de cloro sobre el anillo de fenol, formándose mono, di y triclorofenoles. Después de la sustitución de 3 átomos de cloro en el anillo benceno del fenol, se produce repulsión estérica, evitando la formación de tetra o penta cloro fenoles.

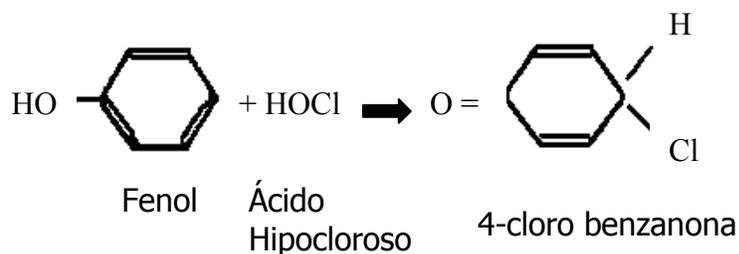


Figura 5. Subproducto de la reacción del ácido hipocloroso con compuestos fenólicos.

2.6 CARACTERIZACIÓN DE ALMIDONES OXIDADOS

2.6.1 Medición del Color

La blancura en los almidones oxidados es una característica importante; el color como propiedad física y sensorial, es uno de los atributos más importantes de los alimentos; su importancia en el ámbito de la tecnología de alimentos radica en su factor de calidad que influye en la aceptación del mismo por el consumidor; esta propiedad está determinada por tres atributos: tonalidad, saturación y claridad. El color puede medirse utilizando un colorímetro; con este equipo se cuantifica el color de cualquier superficie a través del estudio y comparación de los atributos cromáticos L^* , a^* y b^* , sugeridos por la CIE (Comisión Internacional sobre Iluminación) mediante mediciones de reflexión directa, así como de los planos de las coordenadas cromáticas: a^* y b^* (Gómez-Ladrón y Pardo-Gómez, 1976; McGuire, 1992).

En la escala CIE de 1976, el espacio de color tridimensional (L^* , a^* , b^*) se abrevia como CIELAB (McGuire, 1992). El objetivo de medir el color de una muestra significa localizar las coordenadas en el espacio de color, las cuales representan la muestra en particular (Calvo y Durán, 2002; Jiménez y

Gutiérrez, 2001). La variable L^* , es una medida de la luminosidad que se obtiene directamente del equipo y permite distinguir un color claro de uno oscuro; se da en un intervalo de 0 a 100, el cero representa al negro y el 100 al blanco; una disminución en L^* representará oscurecimiento (Figura 6) (Jiménez y Gutiérrez, 2001; McGuire, 1992; Sarna-Machado y col., 1996).

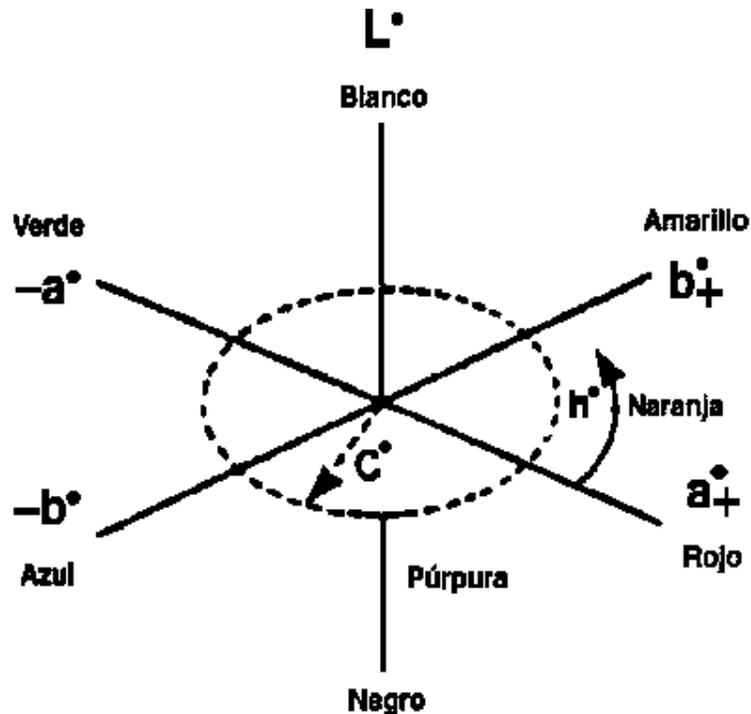


Figura 6. Espacio de color tridimensional CIELAB (L^* , a^* y b^*) (Jiménez y Gutiérrez, 2001).

Las lecturas de a^* y b^* son variables que dependen de un estándar de calibración; estas coordenadas localizan el color sobre una coordenada rectangular perpendicular al eje de L^* (Figura 6). El color hacia el origen (a^*-0 , b^*-0) es acromático (gris); a^* es una medida del componente rojo-verde (a^* positivo rojo, a^* negativo verde) y b^* del componente amarillo-azul (b^*

positivo amarillo, b^* negativo azul) (Gómez-Ladrón y Pardo-Gómez, 1996; Sarna-Machado y col., 1996; Shewfelt y col., 1988).

Una medición más apropiada del color puede ser obtenida a partir del cálculo del ángulo hue (h^*) y la cromaticidad o croma (C^*), este último análogo a la intensidad o saturación de color. Por lo que a^* y b^* son meramente coordenadas que indirectamente reflejan el hue y croma, ambos difíciles de interpretar separadamente (McGuire, 1992). La cuantificación propiamente de los datos colorimétricos triestímulos, están basados en funciones trigonométricas. El ángulo hue (en grados) expresa la tonalidad del color, se define como el ángulo entre la hipotenusa con el eje a^* y se calcula a partir de la siguiente ecuación: $h^* = \tan^{-1}(b^*/a^*)$, cuando $a^* > 0$ y $b^* \geq 0$; si $a^* < 0$ entonces $h^* = 180 + \tan^{-1}(b^*/a^*)$. Para una correcta interpretación, h^* deberá permanecer positivo entre 0° y 360° ; un ángulo hue de 0° , representa el rojo púrpura, de 180° el verde puro, 90° amarillo puro y 270° azul puro (Arias y col., 2000; Calvo y Durán, 2002; Jiménez y Gutiérrez, 2001; McGuire, 1992; Sarna-Machado y col., 1996; Shewfelt y col., 1988).

El croma, cromaticidad o saturación (C^*), representa la calidad o el grado en el cual la tonalidad pura se diferencia de una coloración gris neutral y representa la hipotenusa de un triángulo rectángulo, creado mediante los puntos de unión $(0,0)$, (a^*,b^*) y $(a^*,0)$; se calcula a partir de las coordenadas rectangulares a^* (rojo-verde) + b^* (amarillo-azul); la ecuación para determinar la cromaticidad es: $C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$. Si el color en el origen es acromático ($a^* = 0$ y $b^* = 0$) se tendrá 0 % de saturación del color); un valor de cromaticidad del 100 % será igual a la saturación más completa de una tonalidad dada; por lo que los colores son más saturados cuanto están más

separados del centro a los puntos que los definen (Calvo y Durán, 2002; Jiménez y Gutiérrez, 2001; McGuire1992).

Para una correcta evaluación del color, se deben de establecer condiciones normalizadas de observación y de iluminación en los equipos de medición, para lo cual se utilizan cámaras de iluminación gris neutro con varios iluminantes. Las medidas se realizan con iluminación perpendicular al plano y observación de 45° para evitar el brillo que impedirá una correcta comparación (Calvo y Durán, 2002; Francis, 1987).

2.6.2 Análisis Térmico: Calorimetría Diferencial de Barrido

Si los gránulos en presencia de agua en cantidad suficiente, son calentados hasta una determinada temperatura, se produce un desorden molecular dentro de los mismos, fenómeno conocido como gelatinización y la temperatura a la cual ocurre como temperatura de gelatinización. El proceso es manifestado por la pérdida de una estructura organizada que incluye cambios irreversibles en las propiedades de hinchamiento del gránulo, pérdida de la birrefringencia y solubilización del almidón (Choi y Kerr, 2004; Thomas y Atwell 1999; Yuan y col., 1993). Durante la gelatinización, el movimiento de las zonas amorfas, desestabiliza la estructura cristalina; el almidón continúa expandiéndose hasta alcanzar la temperatura de fusión y conforme se realiza la absorción de agua, se produce lixiviación de los constituyentes del almidón, principalmente de la amilosa, hacia el medio de dispersión (Bowers, 1992; Choi y Kerr, 2004; Iturriaga, 2001; Ziegler y col., 1993). La relación amilosa/amilopectina afecta las propiedades térmicas de los almidones (Donovan, 1979; Yamin y col., 1997).

La gelatinización es un proceso endotérmico (absorbe calor) (Choi y Kerr, 2004; Iturriaga, 2001; Ziegler y col., 1993). Este requerimiento de calor es llamado entalpía y es registrado en términos de cal/g o J/g; la gelatinización se da en el intervalo de 10-20 J/g (Bowers, 1992).

Un método ampliamente usado para medir la gelatinización y la entalpía, es la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) que detecta los cambios en el flujo de calor asociados con transiciones térmicas de primer orden (fusión) y de segundo orden (transición vítrea, T_g) (Figura 7) (Bowers, 1992; NG y col., 1997; Paredes-López y Hernández-López, 1991; Yamin y col., 1997; Yuan y col., 1993).

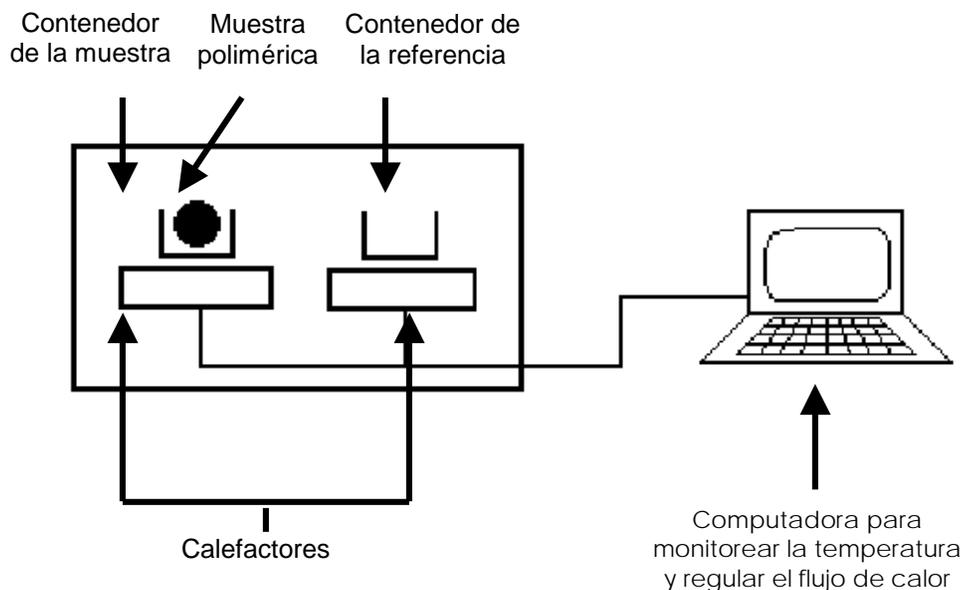


Figura 7. Representación gráfica de un Calorímetro Diferencial de Barrido.

Para ello, una muestra de almidón y una referencia se someten a un programa de calentamiento-enfriamiento, registrándose una endoterma (pico) que relaciona el flujo calórico como una función de la temperatura; es decir, la energía absorbida dentro de una sustancia y un material de

referencia están sujetos a un programa de temperatura controlada (McKenzie, 1970). El pico endotérmico entre 60 y 80 °C es designado como *T_{max}* (temperatura a la cual el requerimiento de calor del almidón es máximo). El área dentro de la curva, es la medida de la diferencia de entalpía (ΔH), es decir, el calor total necesario (Bowers, 1992).

Esta técnica se ha vuelto muy popular en el área de alimentos, ya que proporciona datos termodinámicos y cinéticos acerca de las interacciones macromoleculares y de los mecanismos de desnaturalización de los principales componentes del sistema alimenticio (Asha y Shastri, 1998; Raemy y Lambelet, 1991). Estudios realizados por CDB en almidones de cebada, oxidados con hipoclorito de sodio se observó un incremento de la temperatura de gelatinización de 63 °C (nativo) a 67 °C (oxidados), probablemente debido a la disolución de las partes amorfas, es decir, si las partes amorfas fueron disueltas durante el proceso de oxidación, la proporción de cristalinidad del gránulo podría haberse incrementado, y por lo tanto, la temperatura de gelatinización; sin embargo, en los almidones oxidados de papa, la temperatura de gelatinización no fue alterada, indicando diferencias en la estructura granular de los almidones entre ambas fuentes botánicas (Forsell y col., 1995).

2.6.3 Método Viscoamilográfico

Por lo general, los almidones oxidados muestran una disminución en la viscosidad cuando son gelatinizados. Uno de los métodos más utilizados para medir los cambios de viscosidad durante el calentamiento y enfriamiento de las pastas, es el método Viscoamilográfico. El Microviscoamilógrafo Brabender, es usado como prueba de control de calidad en la industria de los alimentos y es ampliamente utilizado para evaluar el perfil de consistencia

de las pastas de almidón, a través de un proceso de calentamiento-cocción-enfriamiento, evaluando comparativamente y caracterizando la viscosidad de las pastas, durante el proceso, utilizando un sistema de almidón:agua (Bowers, 1992; Rasper, 1956; Thomas y Atwell, 1999) (Figura 8). El equipo mide el esfuerzo de corte (torque) en función del tiempo y la temperatura; la viscosidad es registrada en unidades arbitrarias denominadas Brabender (UB), (Bowers y col., 1992; Rasper, 1956).

Los cambios en la viscosidad, resultan principalmente del hinchamiento de los gránulos y la solubilización (Ziegler y col., 1993). Los datos más importantes del amilograma son los siguientes:

- a) Temperatura a la cual la viscosidad comienza a ser perceptible (inicio de la gelatinización)
- b) La viscosidad máxima alcanzada por la pasta
- c) La temperatura en la cual se alcanza la viscosidad máxima
- d) La viscosidad de la pasta antes y después del período isotérmico a la temperatura máxima programada
- e) La viscosidad de la pasta antes y después del período isotérmico, a la temperatura final programada en el ciclo de enfriamiento
- f) La viscosidad de la pasta en la etapa de disociación molecular (viscosidad máxima al inicio del período de enfriamiento)
- g) La viscosidad de la pastas en la etapa de reasociación molecular (viscosidad al inicio o término del período de enfriamiento) (Rasper, 1956; Robles, 1986).

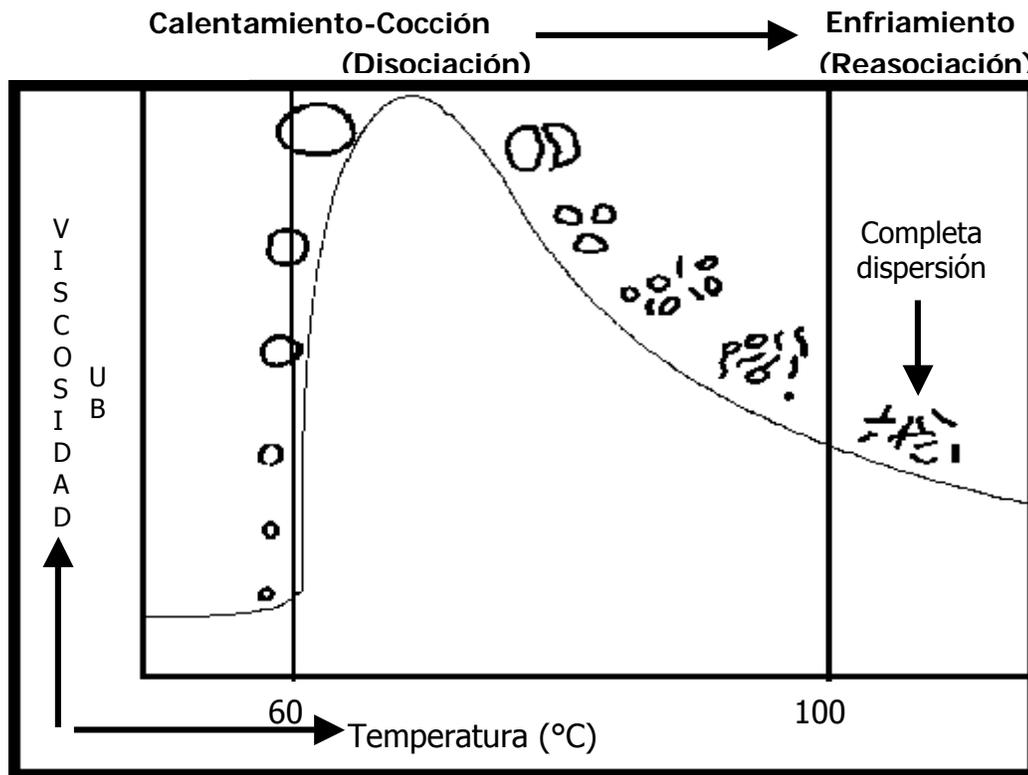


Figura 8. Perfil de consistencia de las pastas de almidón por viscoamilografía.

El almidón gelatinizado forma una estructura de gel (gelificación) cuando la amilosa es liberada de los gránulos al medio acuoso (McGrane y col., 2004; Yuan y col., 1993; Ziegler y col., 1993). Se ha postulado, que los puentes de hidrógeno tienen un papel crítico en la gelatinización y gelificación, este último, dependiente de la formación intermolecular de puentes de hidrógeno entre moléculas de almidón adyacentes (primariamente amilosa), para formar una estructura de red interconectada (McGrane y col., 2004). Este sistema permite entender todos los cambios de viscosidad durante el llamado ciclo de la pasta o "*pasting*" (Figura 8).

Durante la fase de calentamiento (30-95 °C), se presenta un aumento en la viscosidad, la cual es registrada como el inicio del hinchamiento de los gránulos. Al continuar el calentamiento, la viscosidad de la pasta es controlada tanto por el hinchamiento de los gránulos, como por la solubilización de los polímeros de bajo peso molecular, particularmente las moléculas de la amilosa desde el gránulo, registrándose un pico de viscosidad máximo. Durante la etapa de cocción (95 °C), se deja estabilizar por algunos minutos, presentándose disociación molecular, que se refiere a una continua solubilización de los polímeros, la cual se incrementa conforme los gránulos se rompen y la integridad estructural se pierde (Yuan y col., 1993). Paralelamente, el debilitamiento de las fuerzas de unión dentro de los gránulos y su rompimiento físico, ocasiona una disminución de la viscosidad. Durante la fase de enfriamiento (95 a 40 °C), los polímeros de amilosa solubilizados comienzan a reasociarse, registrándose un ligero aumento en los valores de viscosidad. Este segundo incremento en la viscosidad, es referido como la etapa de gelificación (Thomas y Atwell, 1999). Los polímeros del almidón solubilizados y los fragmentos insolubles granulares tienen una tendencia a reasociarse en una estructura ordenada, después del calentamiento. Esta reasociación es referida como retrogradación, un proceso de reorganización que involucra la extensión del proceso de gelificación de la amilosa solubilizada durante la gelatinización y la recristalización de la amilopectina en los gránulos gelatinizados (Fredricksson y col., 1998; Iturriaga, 2001). Las cadenas lineales de amilosa tienen mayor tendencia a reasociarse a través de puentes de hidrógeno que la amilopectina (Bowers y col., 1992; Yuan y col., 1993).

Una desventaja de este método, es el tratamiento mecánico que sufre el gel de almidón, el cual no es representativo de los esfuerzos que tienen lugar en

el proceso. Por esta razón, es necesario completar la caracterización a nivel laboratorio con ensayos piloto o industriales que reflejen más precisamente las condiciones de esfuerzo cortante que sufre la muestra.

Cuando los almidones de cebada son oxidados con hipoclorito de sodio, se observa una disminución en la capacidad de gelificación; a menor grado de oxidación se obtiene un gel más rígido, que el obtenido a mayor oxidación; similarmente, los almidones de papa menos oxidados forman un gel más rígido a 60 °C; por otra parte, la viscosidad de ambos almidones disminuyen marcadamente conforme incrementa la oxidación, pero particularmente se presenta mayor disminución de la viscosidad en el almidón oxidado de papa, aún a niveles bajos de oxidación (Forssell y col., 1995). La temperatura de las pastas de almidones oxidados de papa, maíz y arroz, disminuyó conforme la concentración de hipoclorito se incrementó. Los almidones oxidados de maíz y arroz, en una concentración del 0.8 % de cloro activo, mostraron picos de viscosidad más altas, que las contrapartes no oxidadas. La disminución en la temperatura de las pastas e incremento en el pico de viscosidad, sugiere que los gránulos de almidón oxidado son más fáciles de hincharse. La disminución en la viscosidad, se atribuye al rompimiento parcial de los enlaces glucosídicos, que resulta en una disminución del peso molecular de las moléculas del almidón (Kuakpetoon y Wang, 2001). En estos almidones oxidados, conforme la concentración de hipoclorito se incrementó, la magnitud de la retrogradación disminuyó, debido a los grupos carboxilos introducidos en las moléculas del almidón.

III. JUSTIFICACIÓN

La aplicación del almidón oxidado es muy amplia a nivel industrial. Por otro lado, la búsqueda de almidones de fuentes no convencionales resulta de gran interés. Sería importante aplicar el método químico de oxidación a almidones de fuentes no convencionales, con el propósito de obtener almidones oxidados con mejores o diferentes propiedades fisicoquímicas y reológicas a los obtenidos comercialmente.

El hipoclorito de sodio es utilizado en la modificación química del almidón, como agente oxidante. Se utiliza para mejorar la apariencia física del almidón nativo, al proporcionar blancura; además eleva su calidad. Introduce por oxidación, grupos carbonilos y carboxilos a las moléculas de D-glucosa y modifica las propiedades funcionales, térmicas y reológicas del almidón, ofreciendo alternativas de usos industriales específicos.

IV. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Modificar el almidón de plátano "Macho" (*Musa paradisiaca* L.) con hipoclorito de sodio y evaluar sus propiedades fisicoquímicas, térmicas y reológicas.

4.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- 4.2.1 Obtener almidones oxidados a diferentes concentraciones de cloro activo.
- 4.2.2 Caracterizar desde el punto de vista químico al almidón modificado mediante la determinación del contenido de grupos carbonilos y carboxilos presentes.
- 4.2.3 Estudiar el efecto de la concentración del hipoclorito de sodio sobre el color de los almidones.
- 4.2.4 Evaluar propiedades funcionales, térmicas y reológicas de los almidones oxidados.

V. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 ALMIDÓN NATIVO DE PLÁTANO

5.1.1 Aislamiento

Se utilizaron frutos verdes de plátano (*Musa paradisiaca* L.), los cuales fueron comprados en la Central de Abastos de Cuautla, Morelos; las características del fruto fueron las que los productores consideraron adecuados (tamaño, consistencia y color) para cortar el fruto y enviarlo a las cámaras de maduración. El almidón nativo se aisló utilizando un procedimiento a nivel de planta piloto (Figura 9) (Flores-Gorosquieta, 2003). Los frutos fueron pelados, cortados en trozos de 5 a 6 cm³ (100 Kg de peso total), inmediatamente se sumergieron en una solución de ácido cítrico (3 g/L), para luego macerar en una licuadora tipo industrial marca Inter, Modelo L1-3 (12 L), a velocidad baja (0.6 Kg de fruto por litro de solución) durante 2 minutos. El homogenizado se cribó consecutivamente en mallas (40, 100 y 200 U.S.) hasta que el agua de lavado (destilada) fuera clara; posteriormente se centrifugó utilizando un equipo continuo Wesfalia Separator (Veronessi, modelo SAT 130 (BSGAR 1500, Verona, Italia) a 10,750 rpm. Los sedimentos de las mallas 100 y 200 U.S. fueron molidos, cribados, y centrifugados una segunda vez. Los procesos de cribado y centrifugación se realizaron tres veces. Los sedimentos de almidón se pasaron a un secador por aspersion (Niro Atomizer, Model P-6.3, Copenhagen, Denmark) con una temperatura de entrada de 130 a 150 °C, con una concentración de sólidos en la línea de llenado de 30 a 40 % y una temperatura de salida de 70 a 80 °C; la velocidad de flujo fue de 1 L/min. Finalmente, el polvo obtenido se pasó a través de la malla 100, y se almacenó a temperatura ambiente (25 °C) en un frasco de vidrio.

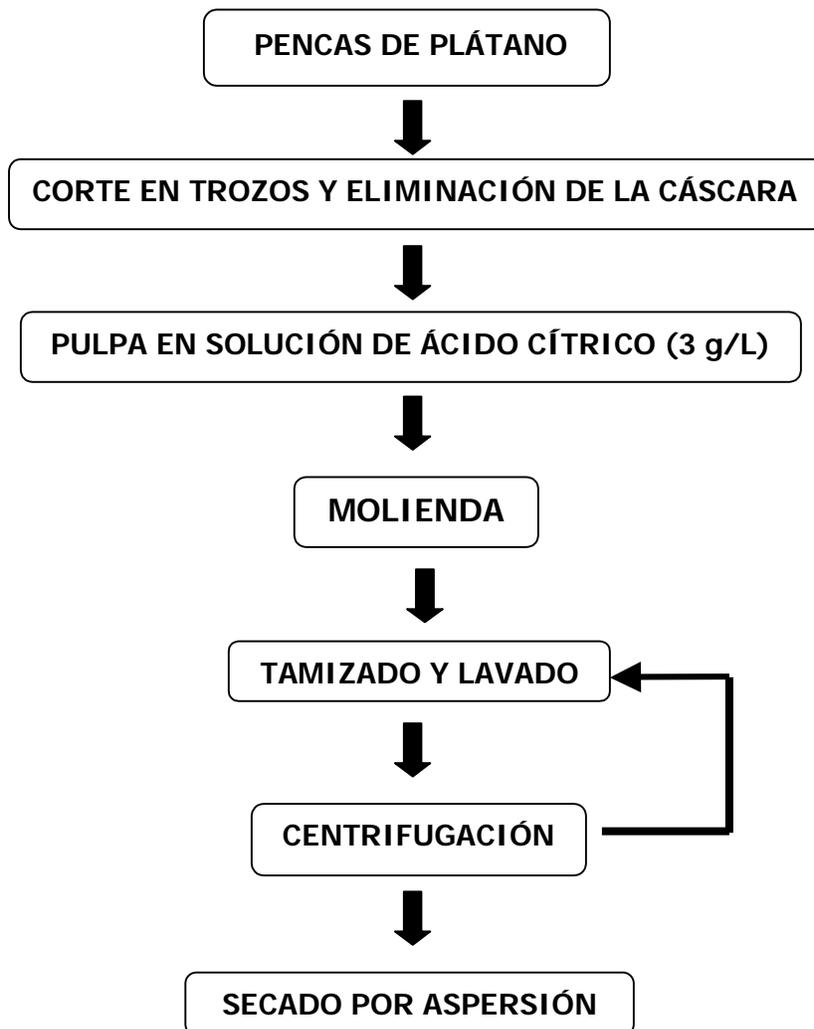


Figura 9. Esquema general para la obtención de almidón nativo de plátano (*Musa paradisiaca* L.) a nivel de planta piloto (Flores-Gorosquieta, 2003).

5.1.2 Almidón Total

Se determinó contenido de almidón total, al almidón nativo de plátano, utilizando el método de Goñi y col. (1997). Se pesaron 50 mg de muestra (base seca), se adicionaron 3 mL de agua destilada y 3 mL de KOH 4 M, este último preparado el mismo día; esta mezcla se colocó en una parrilla a temperatura ambiente con agitación constante por 30 minutos. Posteriormente se adicionaron 5.5 mL de HCl 2 M y 3 mL de regulador de acetato sódico (0.4 M) para ajustar a un pH de 4.75 y adicionar 60 μ L de amiloglucosidasa (Roche); se incubó en un baño de agua a 60 °C con agitación constante durante 45 minutos; en seguida se centrifugó a 3000 rpm durante 15 minutos, recuperando el sobrenadante en un matraz aforado de 50 mL; el precipitado se centrifugo y se lavó tres veces más con 10 mL agua destilada, para recuperar los sobrenadantes y juntarlos a fin de aforar a 50 mL. El contenido de glucosa se cuantificó mediante el reactivo de glucosa oxidasa/peroxidasa, para lo cual se realizó una curva tipo utilizando como blanco 1 mL del reactivo y 50 μ L de agua destilada; como muestra patrón, se utilizó 1 mL del reactivo más 50 μ L de glucosa; de la misma manera, para el almidón nativo, se utilizaron 50 μ L de muestra y 1 mL del reactivo; el ensayo se realizó por triplicado. Finalmente, se incubó en un baño con agua a 37 °C por 10 minutos y se determinaron las absorbancias a 510 nm en un espectrofotómetro, marca PerkinElmer (Lambda EZ 150 UV/VIS). Los resultados se obtuvieron en mg de glucosa x mL. El porcentaje de almidón total (AT), se determinó mediante la siguiente ecuación (1):

$$AT (\%) = \frac{\mu\text{l de glucosa} \times 50 \times 100 \times 0.9}{1000 \text{ mg muestra}} \quad (1)$$

5.1.3 Proteína Total

El contenido de proteína del almidón nativo, se determinó por el método 2.057 y 14.004 de la AOAC (1980). Primeramente se cuantificó el nitrógeno total de las muestras (Ecuación 2), a través de la técnica de Kjeldhal y posteriormente el valor obtenido se multiplicó por el factor de conversión de 5.84 (para cereales) para cuantificar el porcentaje de proteína (Paredes-López y col., 1990).

$$\% N_2 = \frac{(\text{Vol. HCl})(N \text{ HCl})(0.014)}{g} \times 100 \quad (2)$$

5.2 ALMIDONES OXIDADOS DE PLÁTANO

5.2.1 Preparación

El almidón nativo de plátano, se sometió a un proceso de oxidación con hipoclorito de sodio (NaOCl) (Hycel de México, S.A de C.V) a diferentes concentraciones de cloro activo, utilizando el procedimiento reportado por Wang y Wang (2003) con ligeras modificaciones. Se preparó una pasta de almidón al 40 % de sólidos, adicionando agua destilada a 200 g de almidón para obtener un peso final de 500 g. Para la reacción de oxidación, se utilizó un vaso de precipitado de 1 L, una parrilla con control de temperatura y agitación, se adaptó un soporte universal para sostener una bureta con la solución de NaOCl y un termómetro, por último, un electrodo previamente ajustado a los pHs de 7 y 4, se introdujo en la dispersión.

La mezcla de almidón:agua, se puso en agitación constante, se llevó a una temperatura de 35 °C y se ajustó el pH a 9.5 con NaOH 2 N. Después, se adicionaron 100 mL de hipoclorito de sodio al 0.25 % de cloro activo p/v en un tiempo de 30 minutos (0.3 mL/min), manteniendo el pH de 9.5 con H₂SO₄ 1N. Posteriormente, se dio un tiempo de reacción de 50 minutos adicionales, manteniendo el pH de 9.5 con NaOH 1 N, para neutralizar las sustancias ácidas liberadas; finalmente, el pH se neutralizó (pH 7) con H₂SO₄ 1 N y se vació a un matraz Erlenmeyer de 1 L, adicionando agua destilada y esperar la sedimentación del almidón, para iniciar el proceso de lavado. Una vez precipitado el almidón oxidado, se eliminó la mezcla de reacción; se adicionó más agua destilada, se agitó con una espátula, se dio tiempo para la sedimentación y se eliminó la fase acuosa por decantación; los lavados se realizaron hasta observar el agua cristalina. Los almidones oxidados, se secaron en una estufa (50-55 °C) por 48 horas; se molieron en un molino mecánico y se tamizaron en malla No. 100 U.S. (0.15 mm Ø) para homogenizar el tamaño de partícula.

El mismo procedimiento fue aplicado utilizando diferentes concentraciones de cloro activo (0.50, 0.75, 1.0, 1.25, 1.50 1.75 y 2.0 % p/v). De cada concentración se obtuvo un duplicado, por lo que en total se obtuvieron 16 almidones oxidados.

5.2.2 PROPIEDADES QUÍMICAS

5.2.2.1 Grupos Carbonilos

Los carbonilos se determinaron por el método de titulación de Smith (1967) (Figura10). Se pesaron 4 g de almidones nativo y oxidado por separado, se suspendieron en 100 mL de agua destilada en un vaso de precipitado de 500 ml. La suspensión fue gelatinizada en un baño de agua hirviendo por 20 minutos y después enfriada a 40 °C; el pH se ajustó a 3.2 con HCl 0.1N y se adicionaron 15 mL de clorhidrato de hidroxilamina (NH₂OH), para posteriormente dejarlos en un baño de agua a 40 °C con agitación lenta durante 4 horas. El exceso de hidroxilamina se tituló a pH 3.2 con HCl 0.1 N. Los ensayos se realizaron por triplicado.

La hidroxilamina (Fermont de México, S.A de C.V.) se preparó disolviendo 25 g del reactivo en 100 mL de NaOH 0.5 N y aforando a 500 mL con agua destilada. El contenido de grupos carbonilos se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{ carbonilos} = \frac{[(\text{Blanco-Muestra}) \text{mL} \times N \text{ del ácido} \times 0.028 \times 100]}{\text{Peso de la Muestra (base seca) en g}} \quad (3)$$

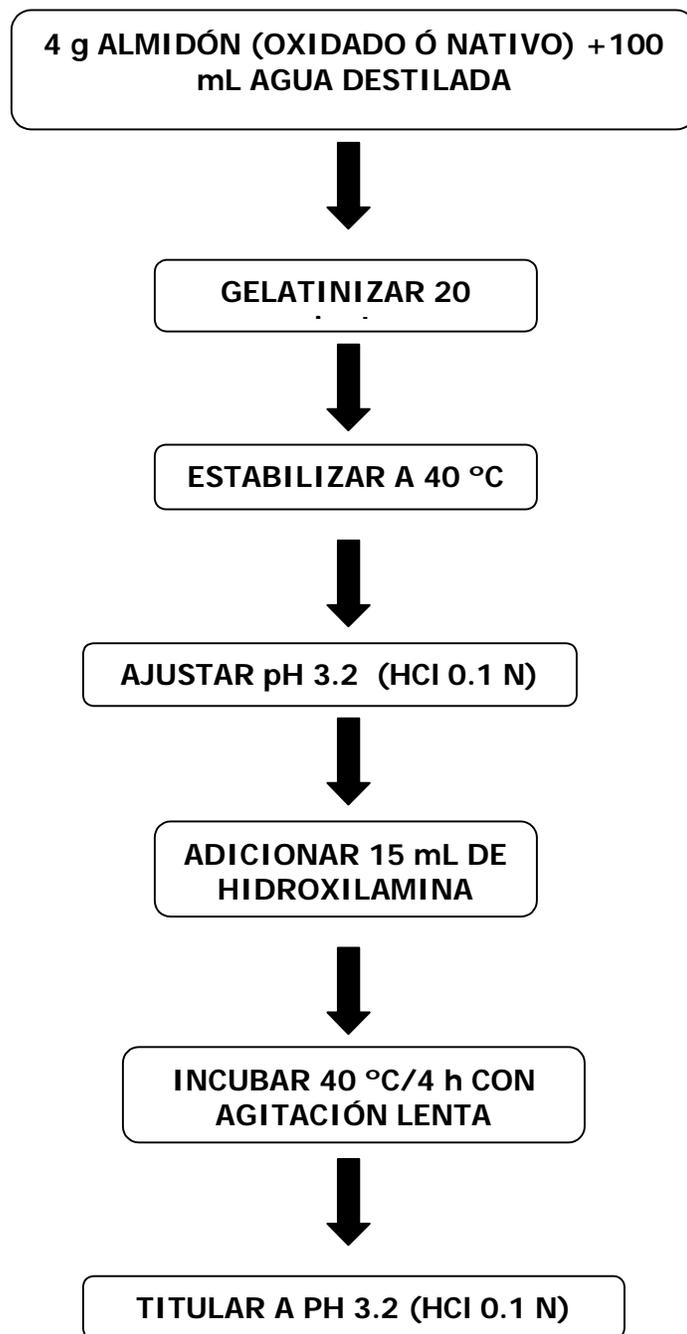


Figura 10. Diagrama general para la determinación de grupos carbonilos en almidones oxidados de plátano (Smith, 1967).

5.2.2.2 Grupos Carboxilos

El contenido de grupos carboxilos de almidones oxidados de plátano, fue determinado con base al procedimiento modificado por Chattopadhyay y col. (1997) (Figura11). Se pesaron 2 g de muestra de almidón oxidado y se mezclaron con 25 mL de HCl 0.1N con agitación magnética ocasional durante 30 minutos. La dispersión de almidón se filtró al vacío y se lavó con 400 mL de agua destilada, utilizando un embudo Büchner y filtros Watman del No. 4. La pasta de almidón fue cuidadosamente transferida a un matraz Erlenmeyer de 500 mL conteniendo 300 mL de agua destilada; para posteriormente, gelatinizar en agua hirviendo durante 15 minutos con agitación constante. En seguida, se adicionaron 150 ml de agua destilada a temperatura ambiente y se dejó estabilizar a una temperatura de 34 a 39 °C, para finalmente realizar una titulación a pH 8.3 con NaOH 0.01 N. El mismo procedimiento se aplicó al almidón nativo utilizado como blanco.

Para determinar el porcentaje de grupos carboxilos, primeramente se determinaron los miliequivalentes de acidez como sigue:

$$\frac{\text{Miliequivalentes de acidez}}{100 \text{ g de almidón}} = \frac{[(\text{Muestra-Blanco})\text{mL} \times \text{N NaOH} \times 100]}{\text{Peso-Muestra (base seca) en g}} \quad (4)$$

$$\% \text{carboxilos} = \frac{[\text{Miliequivalentes de acidez}]}{100 \text{ g de almidón}} \times 0.045 \quad (5)$$

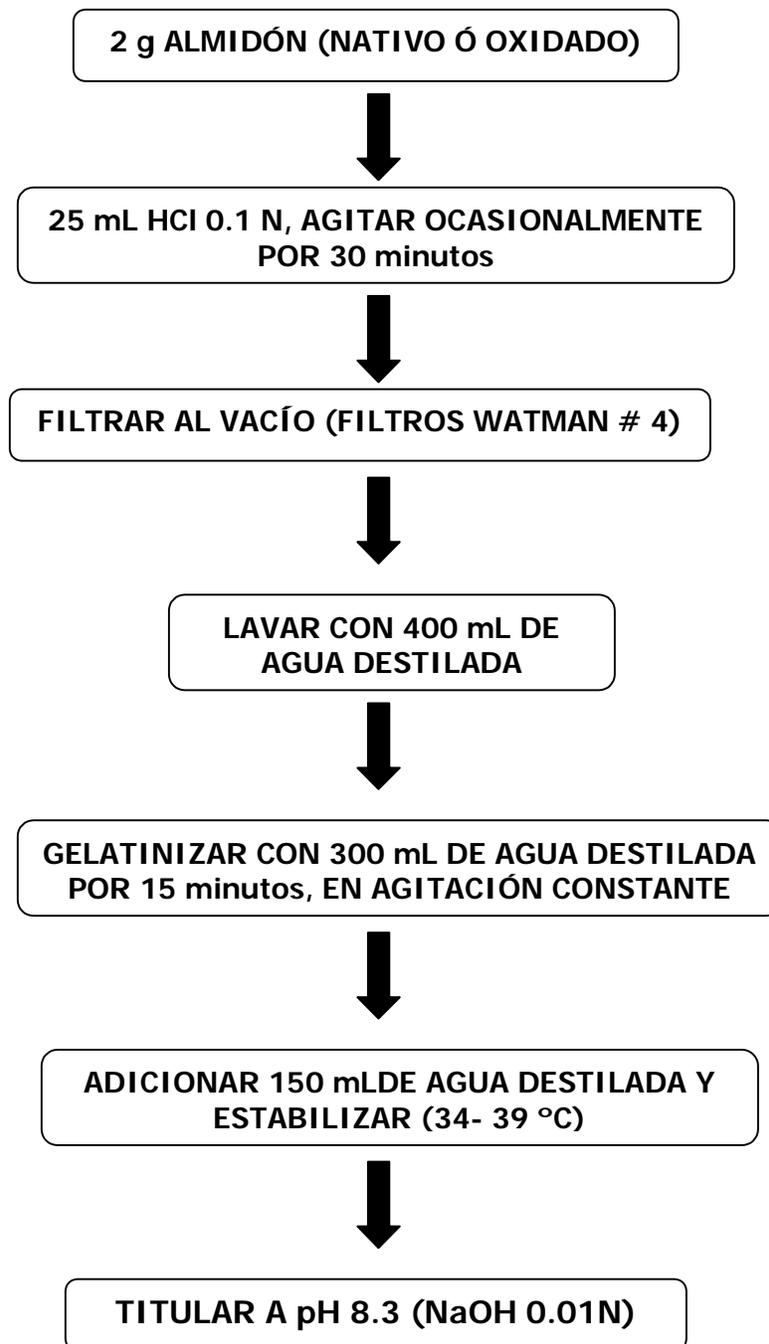


Figura 11. Diagrama general para determinar grupos carboxilos en almidones oxidados de plátano (Chattopadhyay y col., 1997).

5.2.3 EVALUACIÓN DEL COLOR

La evaluación del color se realizó sobre la superficie de los almidones oxidados de plátano, utilizando un colorímetro universal (Milton Roy, modelo Color Mate) con iluminante D65 y observador a 10°. El equipo primeramente se calibró con un estándar de color blanco. Las lecturas se reportaron en el sistema CIELAB (L^* , a^* , b^*). Los parámetros de cromaticidad (C^*) y ángulo hue (h^*) se calcularon aplicando las siguientes ecuaciones:

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (6)$$

$$h^* = \tan^{-1} (b^*/a^*) \quad \text{cuando } a^* > 0 \text{ y } b^* \geq 0 \quad (7)$$

$$h^* = 180 + \tan^{-1} (b^*/a^*) \quad \text{cuando } a^* < 0 \quad (8)$$

En el sistema CIELAB, el parámetro de luminosidad (L^*) tiene un intervalo de 0 para el color negro a 100 para el blanco. Los valores de las coordenadas (a^* , b^*), las cuales localizan el color sobre una coordenada rectangular perpendicular a L^* , se utilizaron para calcular los parámetros de C^* y h^* , análogos a la intensidad, saturación y tonalidad del color. Las mediciones del color se realizaron por duplicado para cada almidón oxidado.

5.2.4 PROPIEDADES FUNCIONALES

5.2.4.1 Capacidad de Hinchamiento e Índice de Solubilidad

Para determinar la capacidad de hinchamiento (CH) y el índice de solubilidad en agua (ISA), de los almidones oxidados de plátano, se aplicó la técnica propuesta por Tecante y Doublier (1999). Las mediciones de hinchamiento y solubilidad de los almidones oxidados y del nativo, se

realizaron durante la formación de la pasta, utilizando un Microviscoamilógrafo (marca Brabender OHG Duisburg, Alemania). Se prepararon 100 mL de las dispersiones de almidones oxidados y del nativo al 5 % de sólidos totales (p/v) en base seca, y se colocaron en el tazón del Microviscoamilógrafo. Se estableció una cinética de calentamiento que inicio a los 30 °C y se llevó hasta los 95 °C, con una velocidad de calentamiento de 1.5 °C/min, manteniéndose isotérmico a esta última temperatura por 10 minutos e iniciando un enfriamiento hasta los 40 °C (1.5 °C/min), manteniéndose isotérmico en esta, por 10 minutos; la cinética. Las mediciones de hinchamiento y solubilidad de las pastas, se realizaron a diferentes temperaturas (50, 70, 80 y 95 °C). Del tazón del Microviscoamilógrafo, se tomaron dos muestras de almidón de 0.5 ml cada una, con las cuales se prepararon dos alícuotas de 10 mL con una concentración de sólidos del 0.5 %, para cada una de las temperaturas; las muestras fueron enfriadas rápidamente a 25 °C. Una de las alícuotas se centrifugó a 2500 rpm por 25 minutos y la otra se secó en una estufa a 100 °C por 24 horas para dar la masa total del almidón seco. El sobrenadante de la porción centrifugada fue cuidadosamente separada del residuo, para determinar el contenido de azúcares totales por referencia de una curva de calibración (0-50 mg/mL de glucosa) aplicando el método de fenol-sulfúrico (Dubois y col., 1956).

El porcentaje de solubilidad (%) fue calculado con la siguiente ecuación:

$$ISA = (m_{ss}/m_{DS}) \times 100 \quad (9)$$

Donde m_{ss} es la masa del almidón en los sobrenadantes, calculada como el producto de la concentración de azúcares totales en los sobrenadantes y

m_{DS} es la masa de almidón seco en la 2^{da} alícuota, calculada como el producto de la relación de la masa húmeda a masa seca, asumiendo una densidad de 1000 Kg/m³.

La capacidad de hinchamiento (CH) fue calculada con la siguiente ecuación:

$$CH = m_R/m_{RH} \quad (10)$$

Donde m_R es la masa del residuo húmedo y m_{RH} es la masa del residuo seco. El último calculado como la diferencia entre m_{SS} y m_{DS} . Los valores reportados corresponden al promedio de dos mediciones.

5.2.5 ANÁLISIS TÉRMICO

Las propiedades térmicas de los almidones oxidados y del nativo, temperatura y entalpía de gelatinización, fueron evaluadas con un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC, TA Instruments, modelo 2010, New Castle, USA) previamente calibrado con indio. La temperatura de gelatinización de los almidones fue evaluada mediante el método propuesto por Paredes-López y col. (1994). Se pesaron 2 mg de muestra (base seca) directamente en charolas de aluminio y se adicionaron 7 μ L de agua desionizada dejando reposar 30 minutos. Las charolas de aluminio se sellaron herméticamente y se dejaron estabilizar otros 30 minutos antes de realizar el análisis. Como referencia, se utilizó una charola de aluminio vacía. Las muestras se sometieron a un programa de calentamiento en un intervalo de temperatura de 10 a 120 °C, con incrementos de 10 °C/min. La temperatura de pico ó de gelatinización (T_p), así como la entalpía de transición (ΔH),

fueron obtenidas directamente a partir del análisis de los termogramas utilizando el Software TA Instruments OS/2 versión 2.1.

5.2.6 MICROVISCOAMILOGRAFÍA

Los perfiles de viscosidad (Unidades Brabender, UB) de las pastas de los almidones oxidados de plátano, se determinaron por la técnica propuesta por la AACC (2000). Se prepararon dispersiones de almidón al 10 % de sólidos totales (p/v) en base seca; 100 mL de esta dispersión (muestra) fueron transferidos al tazón del Microviscoamilógrafo (marca Brabender OHG Duisburg, Alemania). El equipo se programó con un ciclo de calentamiento-cocción-enfriamiento, que inició a los 30 °C y se llevó hasta 95 °C, manteniéndose isotérmico a esta temperatura por 10 minutos, para luego enfriar a 40 °C (isotérmico 10 minutos). El incremento de temperatura fue de 1.5 °C/min, durante todo el ciclo completo con una velocidad de agitación de 125 rpm.

5.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Se aplicó un análisis de varianza (ANDEVA) con un nivel de significancia del 5 % ($\alpha = 0.05$); para obtener los resultados, se utilizó el programa estadístico Sigma-Stat, versión 2.1 (Fox y col., 1995); cuando se encontraron diferencias estadísticas se aplicó la prueba de comparación múltiple de Tukey (Montgomery, 1976).

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 ALMIDÓN NATIVO DE PLÁTANO

Del procesamiento de 100 kg de pencas de frutos verdes de plátano, el 51.4 % correspondió a cáscaras y residuos de las pencas y el 48.5 % a la pulpa (base húmeda), de la cual se obtuvieron 10 kg de almidón nativo con 6 % de humedad, 80 % de almidón total y un contenido de proteína del 0.7 %.

6.2 ALMIDONES OXIDADOS DE PLÁTANO

Se trabajó con una dispersión de almidón al 40 %, siendo ligeramente mayor a la reportada por Wang y Wang (2003) para almidones de maíces normales y cerosos, la cual fue la necesaria para mantener en agitación magnética constante la dispersión del almidón nativo de plátano, antes de iniciar el proceso de oxidación. Se ha reportado, que el método de lavado de los almidones oxidados con NaOCl de papa, maíz y arroz, consistió en filtrar al vacío la mezcla de reacción, utilizando un embudo Büchner con filtro de papel de porosidad media, una bomba de vacío y varios volúmenes de agua destilada (Kuakpetoon y Wang, 2001; Wang y Wang, 2003); sin embargo, este método resultó inadecuado para los almidones oxidados de plátano, debido a que no se logró filtrar la fase acuosa de la mezcla de reacción y continuar con los lavados de la fase sólida con agua destilada; esto probablemente tenga relación con el gran tamaño que presentan estos gránulos (20 a 50 μm) (Bello-Pérez y col., 2000) y la alta adhesividad provocada por la oxidación (Kuakpetoon y Wang, 2001). Por lo anterior, se estableció un método diferente (Figura 12), colocando la mezcla de reacción en un matraz Erlenmeyer de 1 L, después se adicionó agua

destilada hasta su volumen y se esperó de 20 a 30 minutos para eliminar la fase acuosa por decantación, una vez que el almidón oxidado (fase sólida) había precipitado; la adición de agua destilada se repitió de tres a cinco veces con el fin de realizar los lavados de cada almidón. La superficie de los almidones oxidados donde se observó material pigmentado, se desechó con pequeños volúmenes de agua, lo cual ayudó para remover la capa superficial y eliminarla.



Figura 12. Método de lavado para los almidones oxidados de plátano, después de la reacción de oxidación.

El porcentaje de recuperación de almidones oxidados fue del 40 al 80 %; las mayores pérdidas (60 %), se registraron cuando se aplicaron las concentraciones más bajas de NaOCl, particularmente cuando se utilizaron 0.50 y 0.75 % de cloro activo (Figura 13), donde fueron requeridos mayores volúmenes de agua para lavar los almidones, debido a la presencia de precipitados cafés, difíciles de eliminar. En relación a la concentración de 0.25 % de cloro activo, la presencia de precipitados cafés fue mínima; el lavado de estos almidones representó menor dificultad que los que fueron oxidados al 0.50 y 0.75 % de cloro activo, logrando recuperar un porcentaje mayor de almidón oxidado con respecto a estos dos almidones (Figura 13).

Comparativamente, los almidones oxidados con las concentraciones de cloro activo más altos (1.75 y 2.0 %) no presentaron precipitados cafés, ni tampoco una capa amarillenta sobre la superficie, como la observada en las concentraciones del 1.0 al 1.50 %; por lo que estos almidones se lavaron con mayor facilidad, lo que permitió recuperar el mayor porcentaje de almidón oxidado en las concentraciones más altas de cloro activo (Figura 13), debido a que fueron eliminados prácticamente todos los pigmentos y compuestos insolubles en la mezcla de reacción, obteniéndose los almidones más blancos desde los primeros lavados.

La pérdida de almidón oxidado durante el lavado, es atribuida a diferentes factores, en parte, debido a la formación de productos de bajo peso molecular (Parovuori y col., 1995) ocasionada por la hidrólisis que produce el agente oxidante, la cual se incrementa al aumentar la concentración (Morton y Solarek, 1984) y la eliminación de gránulos pequeños; la recuperación del almidón oxidado, podría depender del tipo y

concentración del agente oxidante, pH y fuente botánica (Chattopadhyay y col., 1997; Morton y Solarek, 1984; Parovuori y col., 1995).

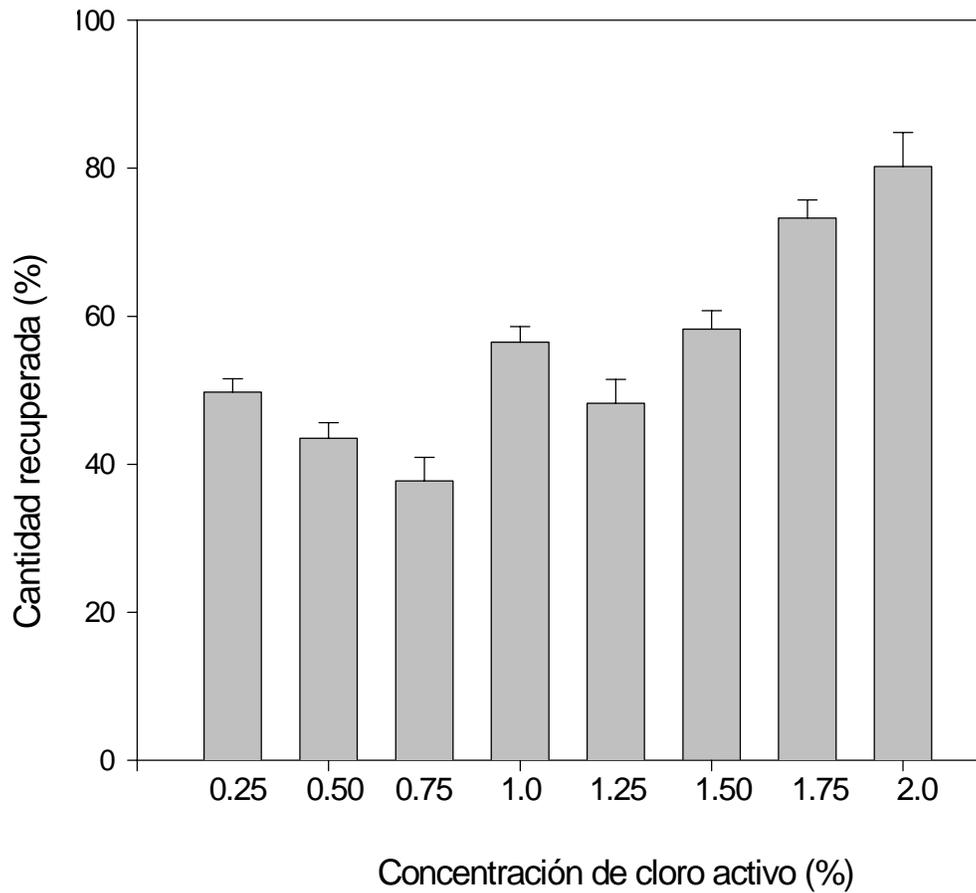


Figura 13. Porcentaje de recuperación de los almidones oxidados de plátano (0.25 al 2.0 % de cloro activo) después de los lavados, valores promedios de dos almidones oxidados a la misma concentración de cloro activo.

6.2.1 CONTENIDO DE GRUPOS CARBONILOS Y CARBOXILOS

6.2.1.1 Carbonilos

La presencia de grupos carbonilos (C=O) no se detectó en los almidones oxidados de plátano en las concentraciones del 0.25 al 0.75 % de cloro activo; por lo que, la producción de estos grupos se cuantificó a partir de la concentración del 1.0 al 2.0 % (Figura 14); los valores fueron significativamente diferentes ($\alpha=0.05$). La tendencia general que mostraron los carbonilos, fue que se incrementaron conforme aumentó la concentración de cloro activo; esta tendencia se relaciona con trabajos realizados con almidones oxidados con NaOCl de papa, maíz, arroz y amaranto (Chattopadhyay y col., 1997; Kuakpetoon y Wang 2001; Wang y Wang 2003); sin embargo, el GS de los grupos carbonilos en las concentraciones del 1.0 al 1.5 % (0.015, 0.021 y 0.032 respectivamente) fue menor a los reportados para almidones oxidados de maíz normal (0.030, 0.036 y 0.044 respectivamente) (Wang y Wang, 2003). Por otra parte, los almidones oxidados de plátano al 2.0 % de cloro activo, presentaron un GS de 0.048, el cual fue ligeramente mayor al reportado para el almidón de maíz normal (0.044) a esta misma concentración. Esta diferencia, podría estar relacionada con la composición química de los gránulos, los de plátano tienen mayor contenido de amilosa (34.9 %) que los de maíz (27.7 %) (González-Soto y col., 2004; Liu y col., 1999; Oates, 1997).

En general, las diferencias obtenidas en cuanto al GS con el almidón oxidado de maíz normal, probablemente estén relacionadas con la fuente vegetal, la composición química de los gránulos, y por otra parte, a la oxidación de los pigmentos (Morton y Solarek, 1984), que junto con otros compuestos son

primeramente atacados por el hipoclorito (OCl^-) antes de oxidar los grupos OH de las glucosas; por lo que quizás, menor cantidad del cloro disociado (residual) es utilizado para oxidar las moléculas del almidón del plátano.

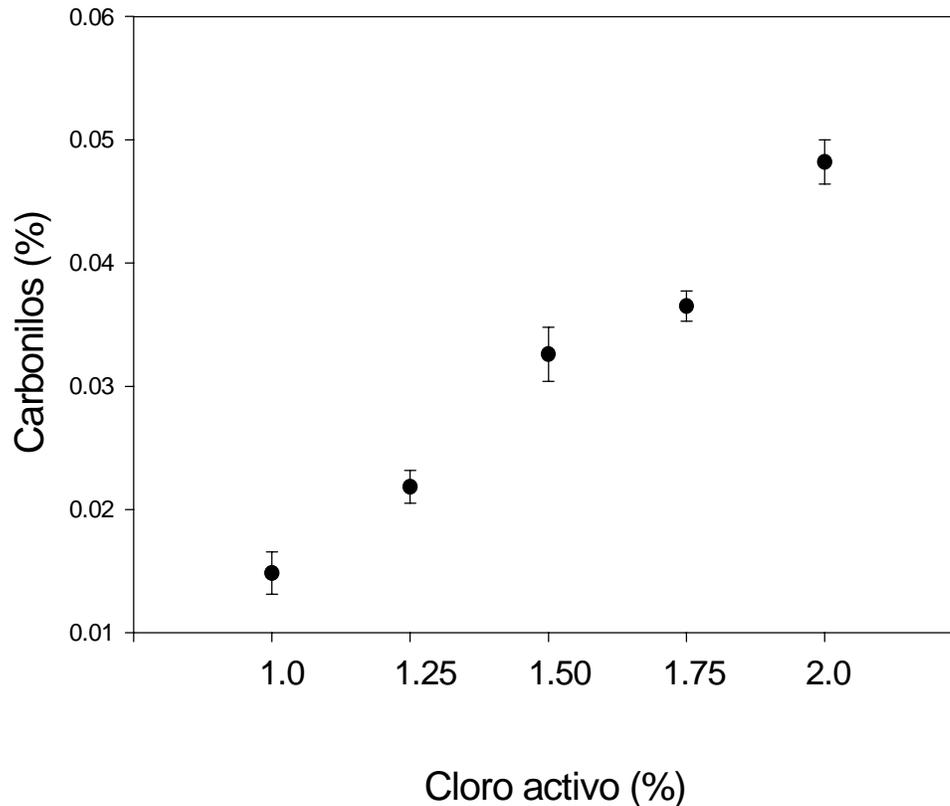


Figura 14. Efecto de la concentración de cloro activo sobre la producción (%) de grupos carbonilos en almidones oxidados de plátano.

Es importante mencionar, que el plátano como otras frutas son muy sensibles a la oxidación enzimática producida principalmente por el daño mecánico que sufren las células, lo cual permite, que sustratos y enzimas reaccionen para producir precursores, que dan el típico color de oscurecimiento enzimático (*Enzymatic Browning*), debido a la presencia de compuestos fenólicos (Mayer y Harel 1979). El oscurecimiento que presenta el almidón

nativo de plátano, fue uno de los motivos por los que se recurrió a la modificación química con hipoclorito de sodio, como una alternativa principalmente de blanqueado. Sin embargo, las formas de cloro residual en medio acuoso, podría reaccionar con los fenoles o bien introducirse en las moléculas, para reducir las insaturaciones de los dobles enlaces, repercutiendo de esta manera en el color y rompimiento de los polímeros para ser eliminados en la mezcla de reacción. En general, los almidones modificados de plátano fueron más blancos que el nativo, debido a que se eliminaron los compuestos relacionados con el oscurecimiento.

Cabe señalar, que los almidones oxidados en las concentraciones de 0.50 y 0.75 %, se cuantificaron grupos carboxilos (Figura 15), estos resultados podrían demostrar la formación de grupos carbonilos en estas concentraciones durante la reacción de oxidación; que posteriormente, fueron transformados a grupos carboxilos, como finalmente fueron detectados. Esta explicación se sustenta en lo que otros autores han mencionado, que en la primera etapa de una reacción de oxidación con NaOCl, los grupos hidroxilos (OH) de las glucosas son oxidados a grupos carbonilos y posteriormente a grupos carboxilos (Chattopadhyay y col., 1997; Morton y Solarek, 1984; Wang y Wang, 2003).

Por otra parte, fue únicamente en los almidones al 0.25 % de cloro activo, donde no se detectaron grupos carbonilos ni carboxilos, por lo que se cree que esta concentración es insuficiente para oxidar las moléculas del almidón de plátano; sin embargo, aunque a esta concentración no se obtuvo un almidón oxidado, si se produjo un almidón modificado, debido a que otras propiedades fueron alteradas.

6.2.1.2 Carboxilos

El contenido de grupos carboxilos (COOH), se cuantificó en las concentraciones del 0.50 al 2.0 % de cloro activo y presentaron el mismo patrón que los C=O, es decir, se incrementaron conforme aumentó la concentración del NaOCl (Figura 15). Patrones similares, también se han reportado para almidones oxidados con NaOCl de papa, arroz, maíz, amaranto y cebada (Chattopadhyay y col., 1997; Forssell y col., 1995; Kuakpetoon y Wang, 2001; Wang y Wang, 2003).

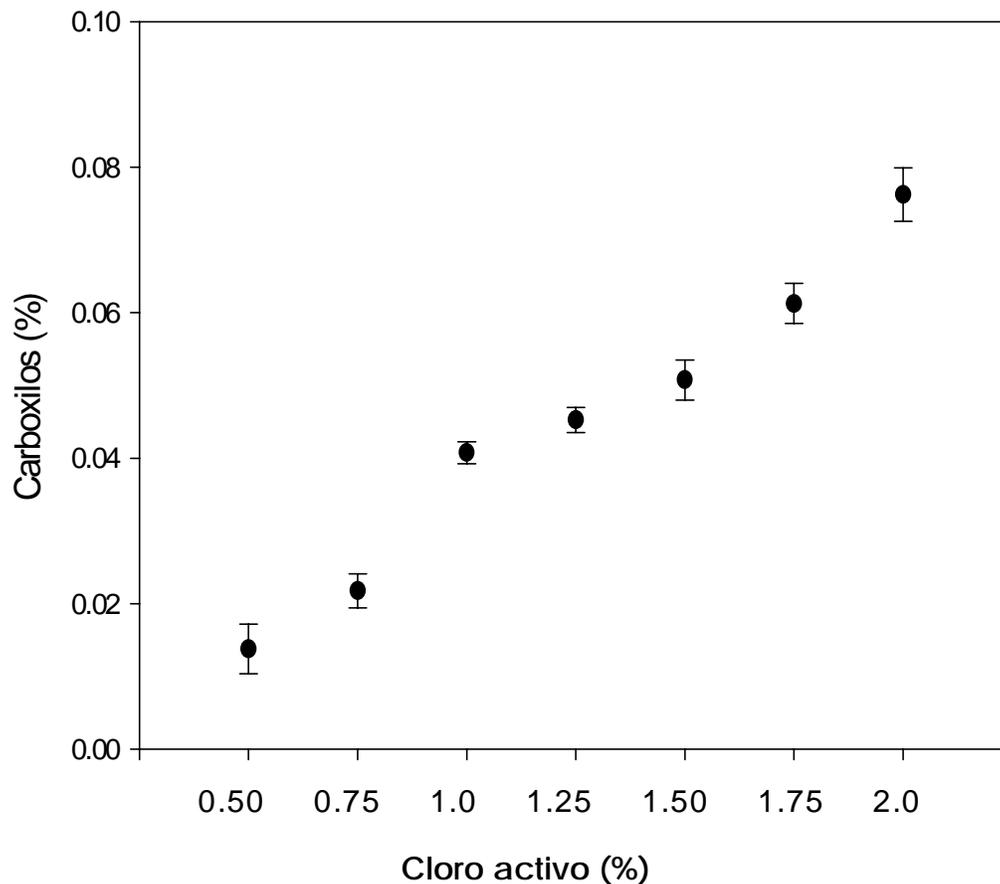


Figura 15. Efecto de la concentración de cloro activo sobre la producción (%) de grupos carboxilos en almidones oxidados de plátano.

Se considera, que los carboxilos, son los que prácticamente determinan el grado de oxidación en este tipo de modificación, debido a que son los productos que se obtienen después de formados los grupos carbonilos, en una segunda etapa del proceso de oxidación (Kuakpetoon y Wang, 2001; Morton y Solarek, 1984). Además, la producción de estos grupos son favorecidos en condiciones de pH alcalino (Kato y col., 2003), a diferencia de los carbonilos que se producen en mayor proporción en condiciones ácidas (Morton y Solarek, 1984). Otros productos que se forman en una reacción de oxidación con NaOCl, son moléculas de HCl y H₂O en condiciones ácidas y alcalinas respectivamente (Morton y Solarek, 1984). En este estudio y en cuanto al pH alcalino de reacción, los almidones oxidados de plátano, presentaron un mayor contenido de grupos carboxilos que de carbonilos, lo cual se relaciona con otros trabajos realizados bajo estas condiciones (Chattopadhyay y col., 1997; Kuakpetoon y Wang, 2001; Wang y Wang, 2003).

En las concentraciones del 1.0 al 1.5 % de cloro activo se observó una mínima diferencia en cuanto al grado de sustitución de estos grupos (0.040, 0.045 y 0.050 respectivamente; sin embargo se encontraron diferencias significativas entre ellos ($\alpha=0.05$); estos resultados podrían estar relacionados en cuanto al consumo del agente oxidante en la oxidación de impurezas (principalmente pigmentos), en comparación con el incremento observado en el GS de 0.061 al 0.076 % en las concentraciones del 1.75 y 2.0 % de cloro activo, respectivamente; estas concentraciones, que fueron las más altas probadas en esta investigación, se relacionan con la mayor blancura que presentaron los almidones oxidados de plátano; por lo tanto, se considera que las impurezas del almidón de plátano, son eliminadas casi en su totalidad, a partir de la concentración del 1.75 % de cloro activo.

Al realizar comparaciones con almidones oxidados de maíz normal, en diferentes concentraciones de cloro activo (0.50, 0.75, 1.0, 1.25, 1.50 y 2.0 %), se observó, que el GS de los grupos carboxilos de los almidones oxidados de plátano, fue menor (0.013, 0.021, 0.040, 0.045, 0.050 y 0.076 respectivamente), al GS de los almidones de maíz (0.036, 0.052, 0.062, 0.102, 0.114 y 0.177) a las mismas concentraciones (Wang y Wang, 2003); por lo que, de manera general, se puede resumir que el GS de los almidones oxidados de plátano fue menor al 0.1%, es decir, con un GS bajo, si se considera que el máximo permitido por la FAO (1972) es del 1.0 % (3.6 grupos COOH por cada 100 unidades de glucosa).

Estos resultados podrían estar en función de la fuente vegetal, la composición química y estructura de los gránulos, además de la presencia de otros compuestos en los almidones nativos de ambas especies. Por una parte, el almidón nativo de maíz es más blanco que el de plátano, esto podría ser una condición que podría favorecer una mayor oxidación de las moléculas del almidón de maíz, debido a que mayor cantidad de hipoclorito (OCl^-) disociado del NaOCl , podría actuar más directamente sobre la oxidación de los polímeros del almidón; a diferencia del almidón de plátano, que presenta una cierta coloración y en el cual, una parte del OCl^- , podría ser desviado para oxidar otros compuestos como pigmentos, particularmente polifenoles, que son los compuestos a los que se les ha atribuido el oscurecimiento del almidón de plátano. En este caso, se cree que una menor cantidad de cloro residual podría estar actuando para oxidar las unidades de glucosa en dicho almidón (Morton y Solarek, 1984).

6.2.2 EVALUACIÓN DEL COLOR

Una propiedad física primordial de los almidones, es la blancura y en muchas aplicaciones, esta característica es muy importante como parámetro de calidad. La tonalidad, está dada indirectamente por el valor de a^* (un valor positivo de a^* mayor que cero indica un color rojo y un valor negativo indica un color verde).

En el caso del valor de b^* , un valor positivo indica un color amarillo y un valor negativo un color azul; sin embargo, cuando ambos valores tienden a cero, la muestra tiene un color blanco; esta misma tendencia fue la que mostraron los almidones oxidados de plátano, porque cuando la concentración de cloro activo se incrementó, los valores de a^* y b^* tendieron hacia cero (Cuadro 1).

6.2.2.1 Luminosidad (L^*)

El parámetro L^* , fue el que mejor caracterizó la blancura de los almidones oxidados (Cuadro 1). Los valores de L^* se incrementaron cuando la concentración de cloro activo aumentó, aunque en las concentraciones más altas de cloro probadas (1.75 y 2.0 %), no se encontraron diferencias estadísticas ($\alpha=0.05$). Los valores de luminosidad obtenidos en los almidones estudiados, fueron cercanos al 100 % (Figura 16), que es el valor máximo para este parámetro, indicando un material blanco. El almidón oxidado al 2.0 % mostró el valor más alto luminosidad, presentando una blancura del 96.74 %. Por otra parte, el valor más bajo de L^* correspondió al almidón nativo, el cual reveló un 81.53 % de luminosidad.

Cuadro 1. Lecturas de los parámetros de color de almidones oxidados de plátano a diferentes concentraciones de cloro activo

Cloro activo (%)	L*	a*	b*	h*	C*
0.25	82±0.39 ^a	4.2±0.19 ^a	12.1±0.26 ^a	70±0.4 ^a	13±0.31 ^a
0.50	86±0.45 ^b	3.1±0.27 ^b	12.1±0.22 ^a	76±1.4 ^b	12±0.15 ^a
0.75	87±0.21 ^c	2.1±0.09 ^c	10.9±0.19 ^b	78±0.2 ^c	11±0.20 ^b
1.0	88±0.29 ^d	1.7±0.16 ^d	10.6±0.32 ^c	80±1.1 ^d	10±0.29 ^c
1.25	92±0.13 ^e	0.7±0.07 ^e	9.1±0.25 ^d	85±0.3 ^e	9±0.26 ^d
1.50	93±0.11 ^f	0.1±0.01 ^f	6.8±0.01 ^e	89±0.08 ^f	7±0.01 ^e
1.75	95±0.40 ^g	-0.3±0.02 ^g	2.3±0.01 ^f	99±0.6 ^g	2±0.00 ^f
2.0	97±0.04 ^g	-0.4±0.04 ^h	1.3±0.19 ^g	107±1.4 ^h	1±0.03 ^g

L* = Luminosidad; h* = Ángulo hue; C* = Cromaticidad. Valores promedios de cuatro mediciones más ± error estándar. Letras iguales en cada columna indican que no existe diferencia significativa ($\alpha = 0.05$).

Cabe mencionar que algunos de los almidones que se han sometido a oxidación provienen del maíz, trigo, arroz y papa (Chattopadhyay y col., 1997), materiales que no son susceptibles a oscurecimiento enzimático como en el caso de algunos frutos como el plátano; uno de los efectos de la oxidación es el blanqueado del almidón nativo, y se ha reportado que la blancura se incrementa conforme aumenta la concentración del agente oxidante (Morton y Solarek, 1984).

El principal propósito del blanqueado en el almidón de maíz fue mejorar la blancura del polvo del almidón, mediante la oxidación de las impurezas tales como carotenos, xantofilas y compuestos relacionados (Thomas y Atwell, 1999).

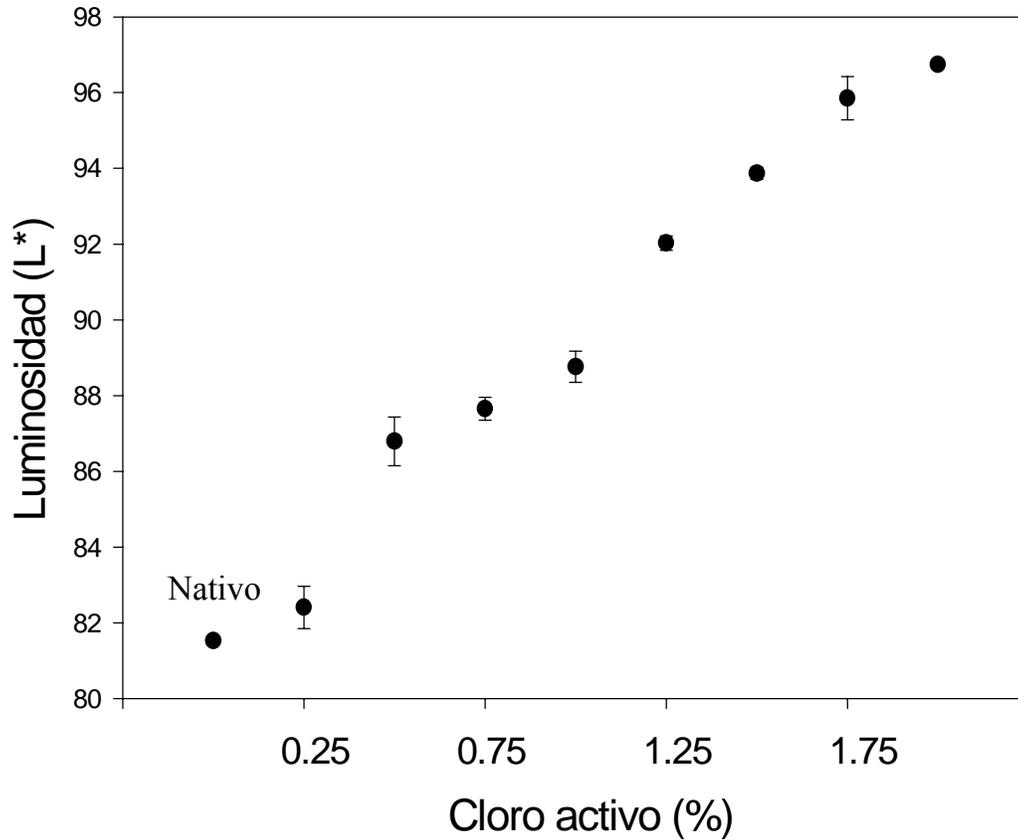


Figura 16. Efecto de la concentración de cloro activo sobre el parámetro de luminosidad (L*) en almidones oxidados de plátano.

En el caso particular del almidón de plátano, se cree que las formas de cloro residual libre, ya sea como ácido hipocloroso (HOCl), ión hipoclorito (OCl⁻) o cloro molecular (Cl₂) (Floor y col., 1989; Hebeish y col., 1989), reaccionan con los compuestos fenólicos que participan en el oscurecimiento en frutas, al introducirse en las moléculas, reducen las insaturaciones de los dobles enlaces, para decolorarlos y eliminarlos en la mezcla de reacción.

Se concluye entonces, que al aumentar la concentración de NaOCl, se produjo mayor disponibilidad de cloro residual, que reaccionó con los pigmentos del almidón; por lo que el parámetro de luminosidad, reveló que a medida que se incrementó la concentración de cloro activo en los almidones oxidados de plátano, se incrementó la intensidad del color blanco.

6.2.2.2 Ángulo hue (h*)

El ángulo hue representa la tonalidad o color (rojo, amarillo, azul y verde) (Clydesdale, 1969). Los almidones oxidados con 1.50 % de cloro activo mostraron un valor de h* cercano a 90° (un h* de 90° representa un material con un color amarillo puro); cuando la concentración de cloro activo disminuyó, el valor de h* también lo hizo, indicando que estos almidones tendieron a una tonalidad roja, mientras que los almidones oxidados de plátano con 1.75 y 2.0 % de cloro activo, presentaron valores mayores de h* dirigiéndose a la tonalidad de color verde (Figura 17).

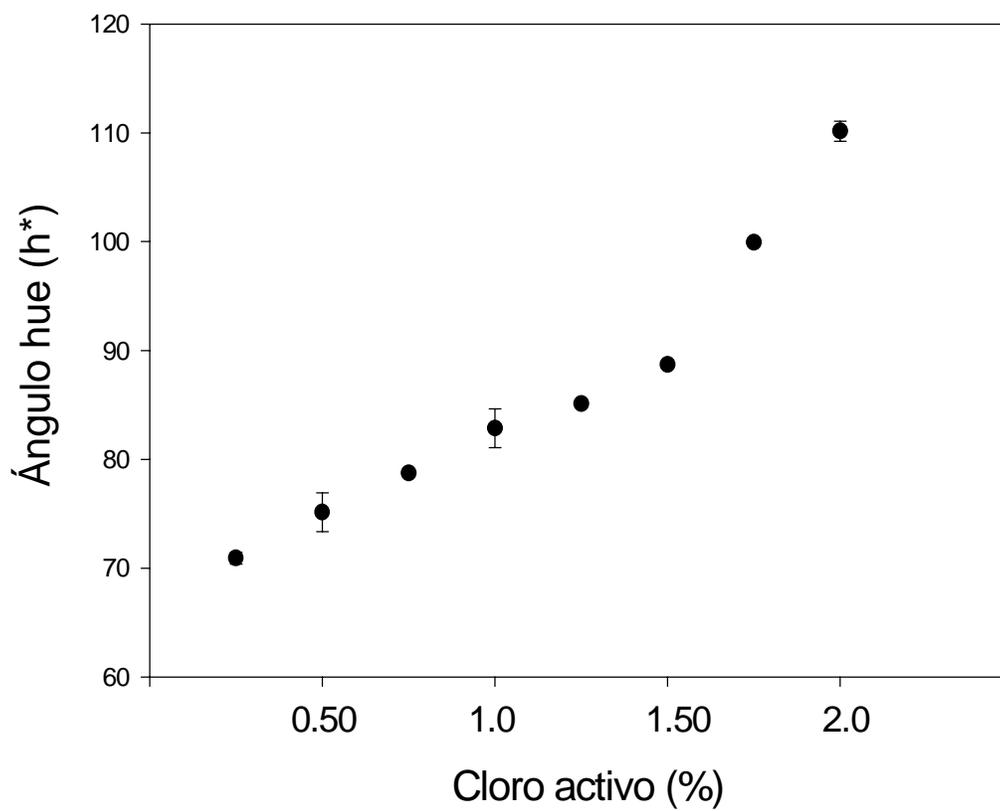


Figura 17. Efecto de la concentración de cloro activo sobre el ángulo hue en almidones oxidados de plátano.

6.2.2.3 Cromaticidad (C*)

El parámetro de cromaticidad (C*) está relacionado con los valores de a* y b*, e indica la intensidad de la tonalidad; cuando este valor es cercano a cero, la tonalidad tiene una baja saturación y la muestra presenta una tendencia al color blanco. La cromaticidad definida como el grado de saturación de un color, se relaciona con los valores de ángulo hue; un valor de 100 en C*, corresponderá a la saturación más completa de una tonalidad determinada por el h*. Relacionando los valores de cromaticidad con los de ángulo hue, particularmente con el almidón oxidado al 1.5 % (el cual presentó un ángulo cercano a los 90° para el color amarillo), el valor de cromaticidad fue de seis, es decir, con una intensidad muy tenue y visualmente casi imperceptible (Figura 18).

Como se puede ver en la Figura 18, los almidones oxidados al 1.75 y 2.0 % de cloro activo, presentaron los valores más bajos de cromaticidad con respecto a los otros almidones, indicando saturación mínima del color en las concentraciones más altas de NaOCl y podría decirse, sin color, por los valores obtenidos de C* (Cuadro 1). Los almidones oxidados al 0.25 y 0.50 %, mostraron poca diferencia en cuanto a la intensidad del color (13 y 12); de igual manera los que fueron oxidados en las concentraciones de 0.75 y 1.0 % (11 y 10), así como los de 1.0 y 1.25 % (10 y 9) presentaron valores de C* muy cercanos. Posterior a la concentración de 1.25 %, se observó una disminución importante en los valores de cromaticidad conforme fue aumentando la concentración de cloro activo; obteniéndose valores de cromaticidad de 7 a 1 en los almidones oxidados del 1.50 % y 2.0 % respectivamente (Cuadro 1).

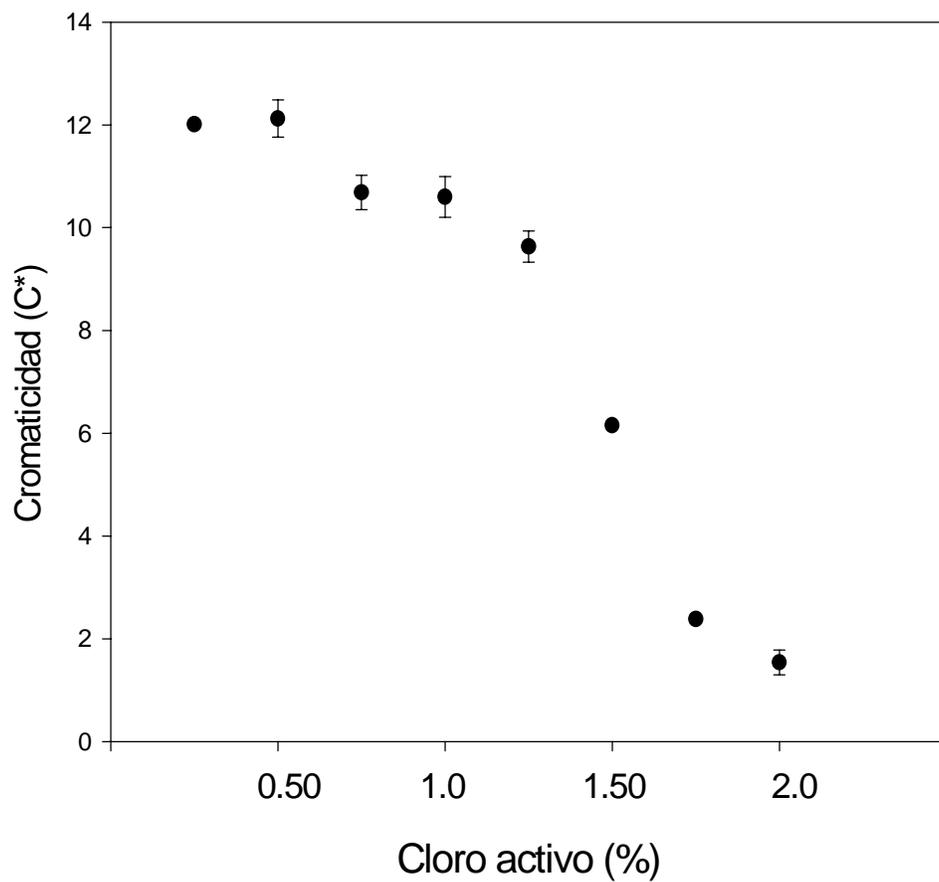


Figura 18. Efecto de la concentración de cloro activo sobre el parámetro de cromaticidad en almidones oxidados de plátano.

6.2.3 PROPIEDADES FUNCIONALES

6.2.3.1 Capacidad de Hinchamiento

En la Figura 19, se muestra la tendencia general que presentaron los almidones oxidados de plátano sobre esta propiedad, en las diferentes temperaturas tomadas de la cinética y en comparación con el almidón sin modificar. En las temperaturas de 50 y 70 °C, los almidones oxidados presentaron menor capacidad de hinchamiento que el almidón nativo. En esta primera etapa de calentamiento, la cantidad de agua captada por el almidón nativo fue más alta; sin embargo, lo que seguramente provocó la oxidación fue una mayor absorción de agua, que no pudo ser retenida en la misma proporción como en el nativo, debido a una disminución de la región amorfa en los gránulos, que se produjo durante la oxidación y a un incremento en la lixiviación de la amilosa a partir de los 50 °C; por lo que la región amorfa intacta de los gránulos nativos, tuvo la capacidad de retener mayor cantidad de agua absorbida. Se ha reportado, que la oxidación con hipoclorito es un medio altamente efectivo para el debilitamiento de la estructura interna de los gránulos del almidón, por consiguiente el almidón se hace más soluble y disminuye su capacidad de hinchamiento (Adebowale y col., 2002). Los almidones oxidados con 0.75 y 1.0 % de cloro activo a 80 °C, presentaron valores de hinchamiento igual y ligeramente mayor que su contraparte nativa, pero su aumento en la capacidad de hinchamiento fue mas alto a 95 °C; estos resultados podrían estar relacionados con la hidrólisis de la amilosa en la etapa inicial de oxidación, sugiriendo que la depolimerización de este polímero contribuyó al hinchamiento del almidón (Wang y Wang, 2003) permitiendo mayor absorción de agua, por parte de los gránulos y produciéndose al mismo tiempo, una lixiviación mayor de la

amilosa. Cuando la concentración de cloro activo se incrementó del 1.5 al 2.0 %, los almidones oxidados fueron perdiendo la capacidad de absorber y retener el agua absorbida, conforme se incrementó la concentración del oxidante y la temperatura de incubación; estos resultados van de acuerdo con los reportados por (Wang y Wang, 2003), quienes mencionan que a altas concentraciones de cloro activo se produce depolimerización de la amilopectina.

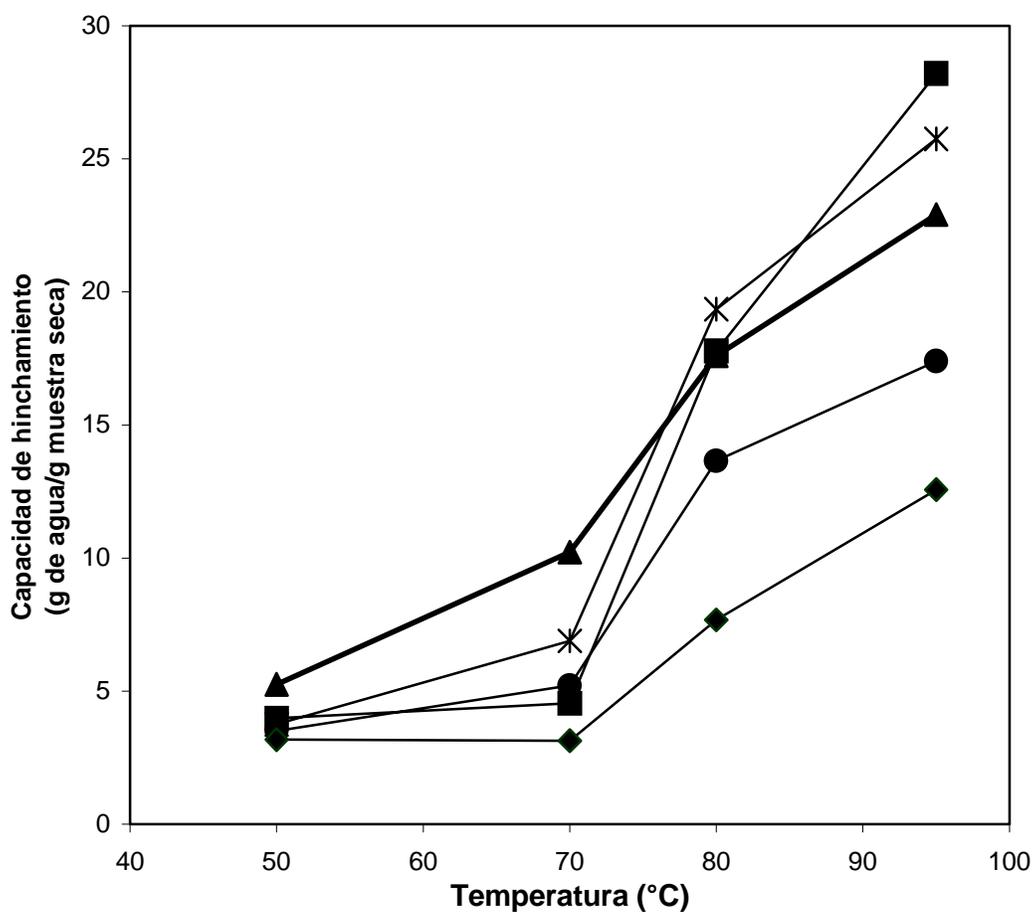


Figura 19. Capacidad de hinchamiento de los almidones oxidados de plátano obtenidos con diferentes concentraciones de cloro activo (▲ 0 %, ■ 0.75 %, ✕ 1 %, ● 1.5 % y ◆ 2 %).

Resultados similares se ha reportado para almidones oxidados de una leguminosa (*Voandzeia subterranean*), en los cuales la oxidación redujo la capacidad de hinchamiento de los gránulos en todas las temperaturas de incubación probadas, con respecto al almidón nativo (Adebowale y col., 2002). Sin embargo, es importante mencionar que el grado de hinchamiento y la cantidad de almidón soluble dependen de la fuente botánica. El efecto de la temperatura sobre el hinchamiento, revela que cada tipo de almidón se hincha de manera diferente, indicando diferencias en la organización molecular de los componentes del almidón dentro de los gránulos.

Una consideración importante de los gránulos de almidón nativo de plátano, es que están constituidos del 34.9 % de amilosa (González-Soto y col., 2004), por lo que son considerados dentro de los almidones de tipo normal, con mayor proporción de amilosa que los gránulos del almidón de maíz (27.7 %) (Liu y col., 1999; Oates, 1997). Esta característica podría ser un factor importante a considerar, debido a que la oxidación ocurre principalmente en las regiones amorfas de los gránulos, siendo la amilosa más susceptible a ser oxidada e hidrolizada que la amilopectina (Kuakpetoon y Wang, 2001).

Se puede resumir, que la capacidad de hinchamiento en los almidones oxidados de plátano, fue más notorio en las concentraciones más altas de cloro activo, donde se observó una marcada disminución de los valores de hinchamiento conforme aumentó la concentración del agente oxidante; además, la amilopectina es mayormente depolimerizada a altas temperaturas. Con relación a la temperatura más alta probada (95 °C), los valores de hinchamiento para los almidones oxidados de plátano en las concentraciones de 0.75 y 1.0 % fueron más altos en comparación al almidón nativo y en relación a los almidones modificados con las concentraciones

más altas de NaOCl (Figura 19). El efecto de la modificación es más pronunciado a esta temperatura, debido a un ataque más elevado de las cadenas externas de la amilopectina, lo que ocasiona una menor fracción de partícula dentro del gránulo, reteniendo mayor cantidad de agua a estas concentraciones; diferente en los almidones modificados con bajas concentraciones de cloro activo (0.25 y 0.50 %), los cuales presentaron depolimerización parcial de la amilosa, en todas las temperaturas de incubación; como se sabe, la amilosa tiene la capacidad de retener más moléculas de agua; pero en el caso de aquéllos almidones modificados con las concentraciones más altas de NaOCl, adicionalmente al efecto en la amilosa, se produjo mayor depolimerización de la amilopectina, contribuyendo a una captación menor de agua.

Estos resultados, se relacionan con el hecho de que el hinchamiento de los gránulos es controlado tanto por la amilosa como la amilopectina, considerando además que las regiones amorfas, son las responsables de retener el agua absorbida, a diferencia de la región cristalina (Wang y Wang, 2003).

6.2.3.2 Índice de Solubilidad

El índice de solubilidad, representa la cantidad de moléculas de almidón que han sido solubilizadas a una cierta temperatura (Wang y Wang, 2003). En la Figura 20, se muestra la tendencia general que presentaron los almidones oxidados de plátano y del nativo con respecto al índice de solubilidad, en las diferentes temperaturas de incubación probadas. La solubilidad que presentaron los almidones oxidados en las diferentes concentraciones de cloro activo, así como en todas las temperaturas de incubación, fue mayor a

la del nativo. Por lo tanto, los valores de solubilidad obtenidos se incrementaron conforme aumentó la concentración de cloro activo y la temperatura de incubación; estos resultados se relacionan con trabajos previos, realizados con almidones oxidados de papa, cebada y maíz (Autio y col., 1992; Parovuori y col., 1995; Wang y Wang, 2003) y pueden explicarse probablemente por el debilitamiento de la estructura de los gránulos del almidón durante la oxidación, lo cual mejoró la solubilidad, aún a 50 °C, que está por debajo de la T_p , medida por DSC (74.5 °C), en la cual una pequeña cantidad de moléculas de bajo peso molecular, fue capaz de lixiviarse a partir de los gránulos, presumiblemente amilosa.

A partir de los 70 °C, la solubilización de los almidones tanto nativo como oxidados fue notoria; teóricamente a esta temperatura, la amilosa comienza a ser liberada de los gránulos del almidón; sin embargo, los almidones oxidados presentaron valores mayores de solubilidad. Estos resultados, podrían estar relacionados con la depolimerización de las cadenas de amilosa y amilopectina que produjo la oxidación, obteniendo el efecto más alto, cuando la concentración de hipoclorito se incrementó, y por esta razón, la concentración de carbohidratos solubilizados fue más alta; aunado probablemente a la hidratación mejorada que favorecieron los grupos funcionales introducidos (Wang y Wang, 2003). El incremento en la solubilidad podría ser también influenciado por el pH alcalino, debido al carácter hidrofílico del almidón (Adebowale y col., 2002).

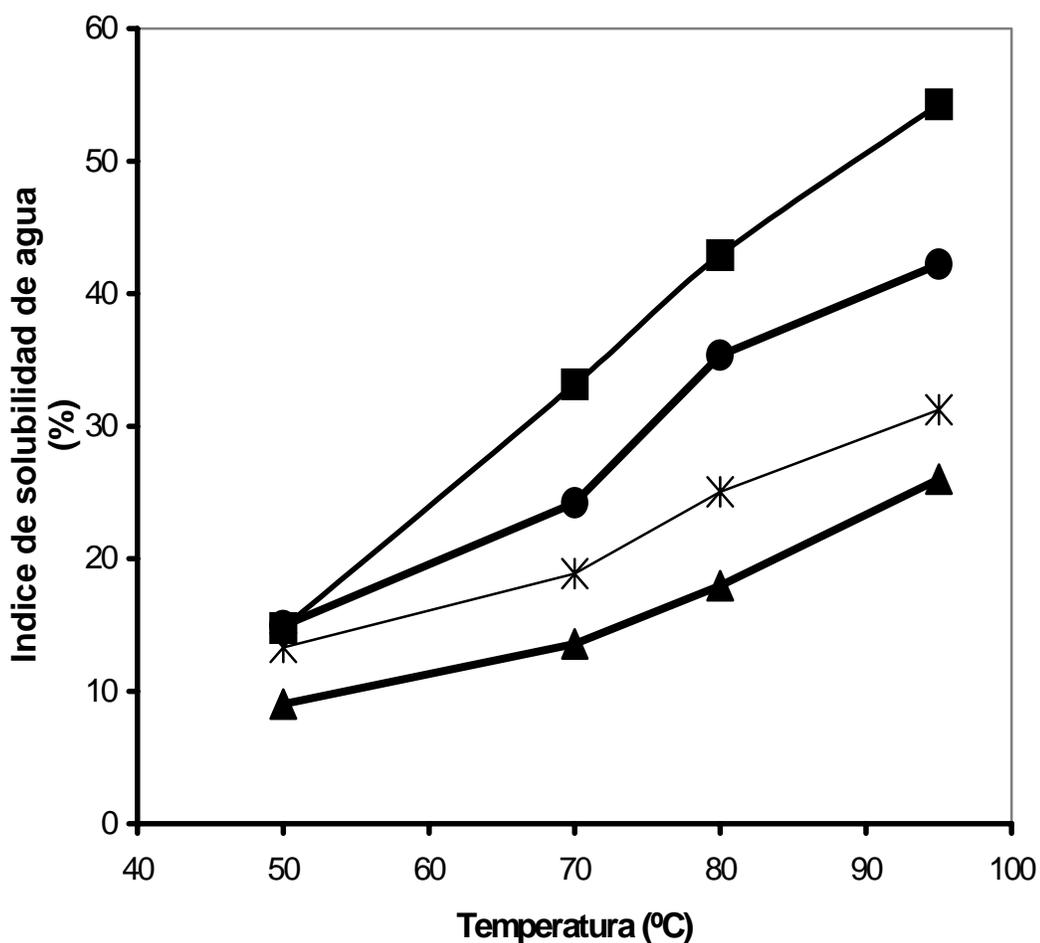


Figura 20. Índice de solubilidad de los almidones oxidados de plátano obtenidos con diferentes concentraciones de cloro activo (▲ 0 %, ✱ 0.5 %, ● 1.25 % y ■ 2 %).

En condiciones de alta oxidación, los estudios realizados por Floor y col. (1989), revelaron que un alto nivel de oxidante (más de cuatro moles de OCl_2 por unidad de glucosa), produce almidones totalmente solubles, con alto contenido de grupos carboxilos. Cuando los gránulos de almidón son desintegrados a través de sus puntos débiles, después de que son calentados

y en una oxidación extrema, la amilosa y amilopectina que han sido solubilizadas quedan mezcladas en la solución (Autio y col., 1992).

Los resultados de solubilidad, obtenidos en este trabajo, se relacionan con los obtenidos en almidones oxidados de cebada y papa, en los cuales, el porcentaje de solubilidad se incrementó con el grado de oxidación y la temperatura de incubación; en ambos almidones y a 85 °C, se recuperó del 70 al 80 % de carbohidratos solubles en el sobrenadante (Forssell y col., 1995). Patrones similares, también fueron reportados por Wang y Wang (2003) para almidones oxidados de maíz normal y ceroso a diferentes concentraciones de cloro activo; sin embargo, los valores de solubilidad de estos almidones, fueron menores a los obtenidos en este estudio, por esta razón los almidones oxidados de plátano podrían ser usados en “nuevas” aplicaciones.

6.2.4 PROPIEDADES TÉRMICAS

El estudio realizado por Calorimetría Diferencia de Barrido (CDB) para evaluar la temperatura de gelatinización (T_p) de los almidones oxidados de plátano, así como del nativo, revelaron una transición endotérmica (Figura 21) en todas las concentraciones de NaOCl empleadas.

La T_p del almidón modificado (0.25 %) y de los oxidados (hasta 1.75 %), fue más alta en comparación con la del nativo, el almidón oxidado a 0.50 % de cloro activo, presentó la T_p más alta (76.8 °C), a diferencia de la T_p del almidón nativo, que fue de 74.5 °C (Cuadro 2). El incremento en la T_p , en estas concentraciones, es atribuido por una parte, a la hidrólisis de la lamela amorfa, lo que desestabiliza la lamela cristalina al incrementarse la hidratación y el hinchamiento de los cristalitos (Wang y Wang, 2003). Por

consiguiente, cuando la lamela amorfa fue degradada, la transición de gelatinización cambió a una temperatura mayor, hasta 1.75 % de cloro activo. Parovuori y col. (1995), reportaron que la temperatura de gelatinización elevada, se relaciona con la disolución de las partes amorfas durante la oxidación, por lo que la cristalinidad de los gránulos se incrementa y por consiguiente, la T_p .

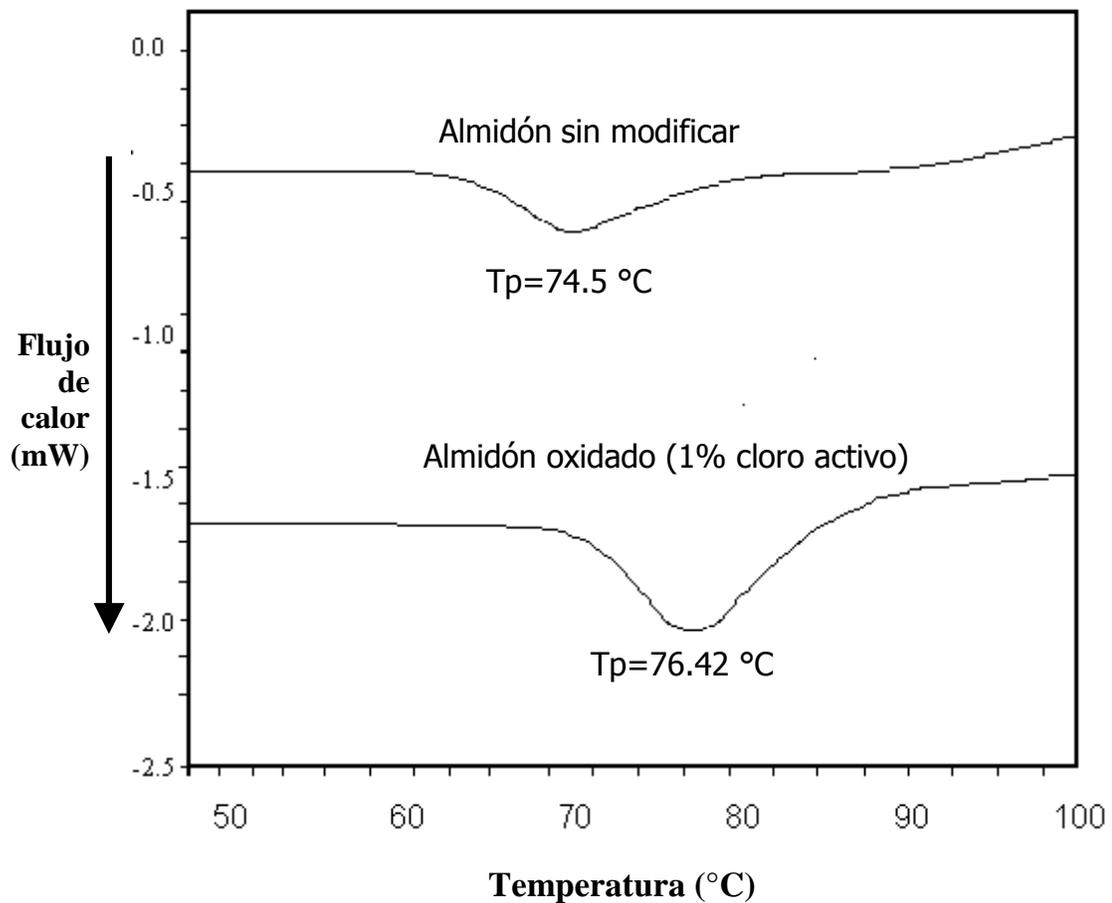


Figura 21. Transiciones endotérmicas de almidones de plátano sin modificar (nativo) y oxidado (1.0 % de cloro activo).

En estudios realizados con almidones oxidados de cebada, la oxidación con NaOCl, incrementó la T_p de 63 (nativo) a 67 °C (oxidados); sin embargo, en el almidón oxidado de papa se mantuvo inalterada; estos resultados están relacionados con diferencias en la estructura granular (Forssell y col., 1995). Resultados recientes mostraron que los almidones de papa altamente oxidados, tuvieron una T_p de alrededor de 4 °C más alta que el almidón nativo, cuando el peróxido de hidrógeno fue usado como oxidante, indicando disolución selectiva de las partes amorfas de los gránulos. Forsell y col. (1995), reportaron que el incremento en la T_p puede deberse al aumento de la temperatura de transición vítrea de las regiones amorfas, ocasionado por la reorientación de la estructura cristalina, o bien por una estructura cristalina más densa. El almidón oxidado de plátano, en la concentración más alta de cloro activo (2.0 %), mostró una disminución en el valor de T_p , el cual fue, aún menor al del nativo (Cuadro 2), este resultado posiblemente sea debido a la degradación de la lamela cristalina.

Estos resultados difieren con los realizados en almidones oxidados de papa con peróxido de hidrógeno, donde la T_p , así como la entalpía de gelatinización se incrementaron con el incremento en el nivel de oxidación (Parovouri y col., 1995), lo cual refleja diferencias en cuanto a los efectos que produce cada agente oxidante en particular. Es importante mencionar, que la T_p es una temperatura promedio, y los gránulos tienen un intervalo de temperatura donde son desorganizados, por esta razón, los valores de T_p de los almidones oxidados no cambió con la concentración de cloro sino hasta aquella de 1.25 %, proporcionando información sobre la organización de las cadenas del almidón (Cuadro 2) así como de la proporción de zona amorfa que incrementó la cantidad de agua dentro de los gránulos, incrementando la T_p , y la cual disminuyó al aumentar la concentración de cloro activo,

siendo más significativo en la concentración más alta; en la cual se presentó el valor más bajo de T_p , posiblemente debido a la degradación de la lamela cristalina. Estos resultados, sugieren que la amilosa fue más susceptible a la oxidación en comparación con la amilopectina, lo cual puede ser debido a la naturaleza más accesible y estructura lineal de la amilosa (Wang y Wang, 2003).

Cuadro 2. Temperatura y entalpía de gelatinización de almidones oxidados de plátano preparados con diferentes concentraciones de cloro activo.

Cloro activo (%)	T_p (°C)	ΔH (J/g)
0	74.5 ± 0.70 ^a	13,00±0,60 ^a
0.25	76.53 ± 0.21 ^b	13,22±0,29 ^a
0.50	76.8 ± 0.57 ^b	13,29±0,68 ^a
0.75	76.36 ± 0.9 ^b	9,04±0,23 ^b
1.00	76.42 ± 0.24 ^b	9,04±0,23 ^b
1.25	76.0 ± 0.41 ^b	9,81±0,59 ^b
1.50	75.45 ± 0.22 ^b	8,26±0,39 ^c
1.75	75.74 ± 0.15 ^b	7,26±0,44 ^d
2.0	73.72 ± 0.36 ^a	3,31±0,52 ^e

Valores promedios de tres mediciones ± error estándar. Valores con las mismas letras dentro de cada columna, indican que no existen diferencias significativas ($\alpha = 0.05$)

En cuanto a los valores de entalpía (ΔH), los almidones oxidados de plátano presentaron en general, valores menores a los que presentó el almidón nativo, excepto en las concentraciones de 0.25 y 0.50 % de cloro activo. Los valores de entalpía disminuyeron conforme la concentración de cloro activo se incrementó (Cuadro 2). Los almidones preparados con 0.25 y 0.5 % de cloro activo no fueron diferentes ($\alpha=0.05$) y el mismo patrón fue mostrado para aquéllas muestras oxidadas con 0.75, 1.0 y 1.25 % de cloro activo. Sin embargo, a las concentraciones más altas de cloro activo, se obtuvieron los menores valores de entalpía y diferencias significativas. Estos resultados se relacionan con un reordenamiento de la estructura interna de los gránulos; la disminución en los valores de entalpía, se explican por el hecho de que los almidones oxidados tuvieron mayor captación de agua, lo que hizo que al haber mayor cantidad de agua dentro de los gránulos, los polímeros del almidón fueron más susceptibles a fundirse; lo anterior, relacionado con la disminución de la región amorfa al aumentar la concentración de NaOCl; en la concentración más alta (2.0 %), el valor de entalpía fue el más bajo, debido a la que la amilopectina fue mayormente afectada. En almidones oxidados de maíz normal y maíz ceroso, la entalpía se mantuvo inalterada, posiblemente debido a que la región cristalina no fue afectada por la oxidación (Wang y Wang, 2003).

6.2.5 PERFILES DE CONSISTENCIA Y VISCOSIDAD (UB) DE LAS PASTAS

En el amilograma de la Figura 22, se muestra la tendencia general de los perfiles de consistencia que presentaron las pastas de los almidones oxidados de plátano y del almidón nativo. El almidón modificado al 0.25 % y los oxidados de 0.50 % al 1.0 % de cloro activo, presentaron el pico de viscosidad máxima (etapa de calentamiento, 30-95 °C) más alto que el almidón nativo.

Particularmente, el almidón modificado al 0.25 %, en el cual no se cuantificaron grupos carbonilos ni carboxilos, la oxidación con NaOCl, causó incremento en el pico de viscosidad máximo con respecto al nativo (perfil no mostrado), probablemente debido a que la oxidación favoreció la hidratación; además, se considera que hubo eliminación de gránulos pequeños y recuperación más alta de gránulos de mayor tamaño después de los lavados, lo que contribuyó al hinchamiento.

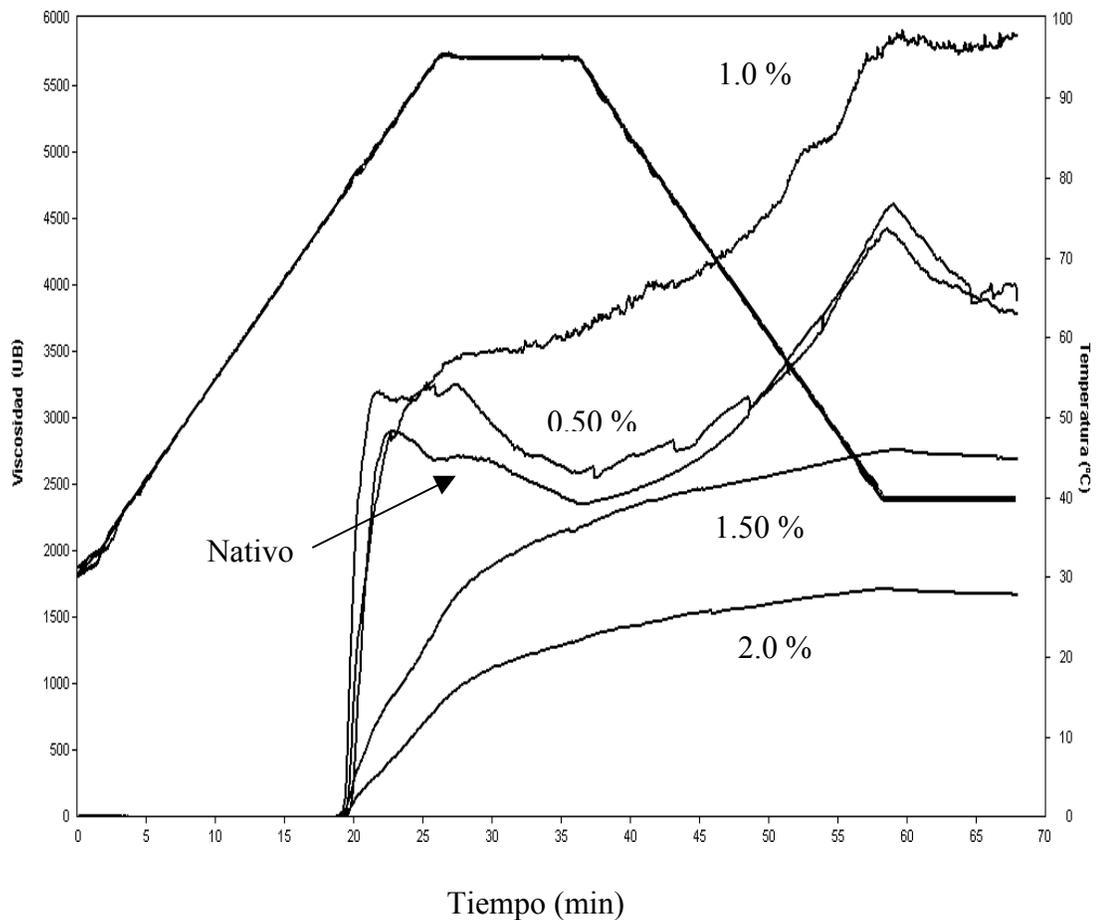


Figura 22. Perfiles de viscosidad de las pastas de almidones de plátano nativo y oxidados (0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 % de cloro activo).

En una población de gránulos, los de mayor tamaño se hinchan primero; lo anterior podría ser una razón del aumento en el pico de la viscosidad máxima y otra la hidratación mejorada que causó la oxidación. Los almidones oxidados al 0.25 y 0.50 % de cloro activo, en la etapa de cocción o disociación (isotérmica, 95 °C), la viscosidad de las pastas de estos almidones, así como del nativo, presentaron una disminución de la viscosidad. Esta disminución en los valores se explica por la disociación molecular que sufren los componentes del almidón (amilosa y amilopectina), ya que en esta fase, la amilosa es liberada a la fase acuosa. Los almidones oxidados al 0.25 y 0.50 %, presentaron un comportamiento muy similar a la del almidón nativo, indicando que la oxidación no afectó de manera importante la viscosidad a estas concentraciones.

En las etapas de calentamiento y disociación molecular, el incremento de la viscosidad de los almidones oxidados del 0.75 y 1.0 %, está relacionado con el incremento de gránulos hinchados con respecto al nativo, traducido como, una entrada mayor de agua dentro de los mismos, ocasionado por una lixiviación más alta de la amilosa al medio acuoso. Además de las condiciones de temperatura, esfuerzo de corte y agua, la oxidación así como los grupos carbonilos y carboxilos introducidos en las moléculas de los contribuyeron al hinchamiento de los gránulos. Estudios realizados en almidones oxidados de maíz y arroz, el incremento en el pico de viscosidad en la etapa de calentamiento (Kuakpetoon y Wang, 2001) con respecto al nativo, sugiere que los gránulos de almidón oxidados son más fáciles de hincharse y aumentar a un mayor volumen que los no modificados, debido a un debilitamiento de las fuerzas de asociación entre las moléculas del almidón nativo, ocasionado por la introducción de grupos carbonilos y carboxilos, favoreciéndose por consiguiente, la entrada de más agua a

gránulos. Este comportamiento, se vio reflejado en la etapa de reasociación molecular, cuando las pastas de almidón fueron enfriadas de 95 a 40 °C, obteniéndose geles de mayor consistencia, con una diferencia en UB con respecto al nativo de poco más de 1500 unidades (Figura 22). Este patrón está relacionado con las cadenas de amilosa particularmente, que fueron solubilizadas durante las etapas de calentamiento y de disociación molecular (cocción), y donde seguramente la solubilización, tanto de la amilosa, como de la amilopectina fue mayor, después del período isotérmico, formándose una estructura de gel más rígido y compacto en la etapa enfriamiento, ocasionado por la reasociación, particularmente de la amilosa, que en el medio acuoso forma mallas tridimensionales al reorganizarse entre ellas en forma paralela mediante interacciones no covalentes, a través de puentes de hidrógeno (Lii y col., 1982; Thomas y Atwell, 1999).

En el caso del almidón oxidado de papa, no se formó un gel durante el enfriamiento, debido a la separación insuficiente de la amilosa y la amilopectina, por lo tanto, la disminución del peso molecular de la amilosa o la separación más completa de la amilosa y la amilopectina, hacen posible la formación del gel (Forsell y col., 1995). En almidones oxidados de papa con peróxido de hidrógeno, la depolimerización influyó grandemente en las propiedades de gelificación, ya que los geles altamente oxidados formaron geles débiles; sin embargo, se reportó que la máxima gelificación fue alcanzada a un nivel de oxidación intermedio (Parovuori y col., 1995). Por otra parte, la capacidad de gelificación de los almidones oxidados de cebada sugirió que la amilosa es la que domina la estructura del gel (Forsell y col., 1995). Se considera que los almidones oxidados al 0.75 y 1.0 % fueron alterados estructuralmente en mayor proporción, por la introducción de grupos químicos, que los almidones oxidados al 0.25 y 0.50 %. En el caso del

almidón oxidado al 1.0 % de cloro activo, se considera que los grupos carbonilos y carboxilos producen un efecto de protección, favoreciendo que las cadenas de amilosa solubilizadas sean más largas, permitiendo una estructura más compacta.

Cuando la concentración de cloro activo se incrementó, del 1.25 al 2.0 % de cloro activo, el patrón fue inverso, la viscosidad fue disminuyendo gradualmente conforme fue incrementándose la concentración de NaOCl, en las diferentes etapas de calentamiento, disociación (cocción) y reasociación (enfriamiento), como se puede ver en el amilograma de la Figura 22. Se puede interpretar un efecto de saturación, porque a una concentración mayor de 1.25 %, se produjo mayor rompimiento de las cadenas de las moléculas del almidón y por lo tanto el pico de viscosidad disminuyó. Igualmente, las viscosidades de los almidones oxidados de cebada y papa disminuyeron conforme se incrementó la oxidación, aunque se observó un efecto más significativo sobre la viscosidad en el almidón oxidado de papa aún a bajos niveles de oxidación (Forssell y col., 1995; Kuakpetoon y Wang 2001).

El almidón oxidado de plátano al 1.25 %, presentó un ligero incremento en la viscosidad en la etapa de disociación, en relación al nativo, manteniéndose sin cambios hasta la etapa de enfriamiento; en este caso particular, ya no hubo aumento de la viscosidad debido a una hidrólisis más marcada en las moléculas de amilosa durante la oxidación; de tal forma, que la reasociación con las moléculas del agua ocasionó geles menos rígidos. Este mismo comportamiento se observó para los almidones oxidados al 1.50, 1.75 y 2.0 %, siendo evidente que a partir del 1.50 % de cloro activo, los valores de viscosidad fueron menores a los del nativo. La caída de la viscosidad a estas

concentraciones, se debió a una disminución más marcada del peso molecular en las moléculas del almidón, ocasionado por la hidrólisis parcial de enlaces glucosídicos por el efecto del agente oxidante, lo que provocó una menor resistencia al corte, esto debido al efecto combinado de la agitación y la fricción, provocándose un mayor colapso, rompimiento y pérdida de la integridad de los gránulos del almidón; por consiguiente, produciéndose una viscosidad más baja.

De manera general se considera, que los almidones oxidados de plátano, en las concentraciones más altas de cloro activo, el efecto del rompimiento de las cadenas del almidón es más notorio, en relación a aquellos almidones que presentaron aumento en la viscosidad durante la etapa de enfriamiento. Esto es debido a que cuando las cadenas cortas son alineadas para la formación de una red, se producen menores interacciones y la estructura del gel tiene una consistencia más suave. Se ha demostrado que el peso molecular de la amilopectina, disminuye significativamente con la oxidación con hipoclorito, lo cual contribuye a obtener geles más firmes durante el enfriamiento, aún a niveles bajos de oxidación (Forssell y col., 1995; Parovuori y col., 1995).

Se puede concluir, que los efectos más marcados de la oxidación sobre el almidón, son la depolimerización de sus moléculas, que resulta en una dispersión con menor viscosidad e introduce grupos carbonilos y carboxilos que contribuyen al debilitamiento, la estructura del gel y retardan la recristalización (Forssell y col., 1995). En este sentido, la presencia de estos grupos impide la reasociación entre las cadenas del almidón y por consiguiente, la estructura del gel ("verdadero") no es obtenida (Adebowale y col., 2002). Se ha demostrado que la amilopectina, no tiene buenas

propiedades de gelificación, en comparación con la amilosa (Autio y col., 1992). En almidón de cebada se encontró que la oxidación disminuyó la capacidad de gelificación (Forsell y col., 1995).

Finalmente, es importante mencionar que la fuente botánica es de considerable importancia en las propiedades del almidón oxidado resultante y que durante el proceso de oxidación, algunas fuentes de almidón son más susceptibles a ser oxidadas que otras (Autio y col., 1992; Kuakpetoon y Wang, 2001).

VII. CONCLUSIONES

Se obtuvo un almidón modificado de plátano al 0.25 % de cloro activo y almidones oxidados en las concentraciones de 0.50 al 2.0 %, el GS global fue menor al 0.1 %.

Los grupos carbonilos (C=O) en los almidones oxidados, presentaron un grado de sustitución del 0.015 al 0.036 % a partir de la concentración del 1 % de cloro activo y se incrementaron conforme aumentó la concentración de NaOCl.

La producción de grupos carboxilos (COOH) fue mayor a los C=O, presentaron un GS en un intervalo de 0.013 al 0.076 %, cuantificado a partir de la concentración del 0.50 % de cloro activo. Los COOH mostraron la misma tendencia que los C=O, (se incrementaron conforme aumentó la concentración del agente oxidante).

A la temperatura de 95 °C, los almidones oxidados al 0.75 y 1.0 % de cloro activo, presentaron los valores más altos de capacidad de hinchamiento.

El índice de solubilidad en agua de los almidones oxidados de plátano se incrementó conforme aumentó la temperatura de incubación y la concentración de cloro activo.

Los valores de luminosidad de los almidones oxidados de plátano, fueron más altos y cercanos a 100, en comparación con el almidón nativo, el cual presentó el valor más bajo. Por lo que los almidones oxidados fueron más blancos. Este parámetro caracterizó más adecuadamente el color blanco en

los almidones oxidados de plátano conforme se incrementó la concentración de NaOCl.

La T_p de los almidones oxidados de plátano en las concentraciones de cloro activo del 0.25 al 1.75 %, fue más alta que la muestra de almidón nativo, obteniéndose incrementos de alrededor de 2.0 °C. La ΔH de los almidones oxidados disminuyó conforme se incrementó la concentración de cloro activo.

Los valores más altos de viscosidad en UB, se registraron en la conformación del gel, en las concentraciones de 0.75 y 1.0 %. La viscosidad disminuyó gradualmente a partir de la concentración del 1.25 %, obteniéndose las mínimas fluctuaciones en las concentraciones más altas de cloro activo (1.75 y 2.0%).

Finalmente se concluye, que el almidón de plátano modificado químicamente con NaOCl, resultó ser un método conveniente para mejorar la apariencia física de este almidón; por otra parte, los cambios presentados en los almidones oxidados en cuanto a sus propiedades químicas, térmicas, funcionales y reológicas como parte de su caracterización parcial, ofrecen posibilidades de usos en aplicaciones industriales.

VIII. PERSPECTIVAS

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo, se considera importante realizar estudios sobre la aplicabilidad que pudieran tener los almidones oxidados de plátano.

Para reducir el efecto que produce la oxidación con NaOCl, es recomendable optimar algunos parámetros del proceso de oxidación, como la relación almidón:agua, temperatura y tiempo de reacción; además de probar con otros agentes oxidantes, como el peróxido de hidrógeno. Si se desea obtener almidones oxidados de viscosidad más alta y mayor transparencia, se recomienda el uso de catalizadores inorgánicos ($MgCl_2$, $CuSO_4$ y $NiSO_4$, entre otros).

Se recomienda establecer un método que asegure la destrucción del exceso de cloro que haya quedado libre después de neutralizar la mezcla de reacción, como bisulfito de sodio 2 N y otro para determinar si las muestras están libres de cloro, como nitrato de plata 0.1 N).

Realizar estudios de los cambios reológicos que ocurren durante el calentamiento y enfriamiento, evaluando las propiedades viscoelásticas dinámicas como herramienta no destructiva para estudiar la estructura de los almidones, aplicando pruebas de oscilación de baja amplitud y determinar los parámetros independientes: el módulo de almacenamiento (G') y de pérdida (G''), así como la $\tan \delta$. Por otra parte, determinar el comportamiento de los fluidos de los almidones oxidados y la viscosidad aparente.

Sería interesante realizar pruebas de textura para determinar las propiedades adhesivas de los almidones oxidados, así como aplicar técnicas cromatográficas para estudiar la distribución del peso molecular de los productos obtenidos y más específicamente, conocer la longitud de la distribución de las cadenas de la amilopectina.

Por otra parte, realizar experimentos para determinar la capacidad de los almidones oxidados para la formación de películas.

Otros estudios que podrían contribuir a la caracterización de los almidones oxidados, podrían encaminarse al conocimiento de la estructura de las dispersiones, la morfología de los gránulos y cristalinidad mediante la aplicación de técnicas de microscopía y de difracción de rayos X. Para un estudio más minucioso del proceso de oxidación, sería necesario un análisis de Resonancia Magnética Nuclear de los productos oxidados.

IX. BIBLIOGRAFÍA

- AACC (2000) (10TH ed) (Vol. II). Approved methods of the American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN: American Association of Cereal Chemists.
- Adebowale, K. O., Afolabi, T. A. and Lawal, O. S. (2002). Isolation, chemical modification and physicochemical characterization of bambarra groundnut (*Voandzeia subterranean*) starch and flour. *Food Chemistry*. 78: 305-311.
- AOAC. (1980). Official Methods of Analysis. 13 th Association of Official Analytical Chemists. Washington, USA.
- Alexander, J. R. 1999. Starches used in paper. *Cereal Foods World*. 44: 372.
- Arias, R.; Lee, T-Ch.; Logendra, L. and Janes, H. (2000). Correlation of lycopene measured by HPLC with the L*, a*, b* color readings of a hydroponic tomato and the relationship of maturity with color and lycopene content. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. 48: 1697-1702.
- Asha, J. and Shastri, P.N. (1998). Studies on food macromolecules by differential scanning calorimetry: A critical appraisal. *Journal of Food Science and Technology*. 35(1): 1-14.
- Autio, K., Suortti, T., Hamune, A. and Poutanen, K. (1992). Microstructural and physicochemical properties of oxidized potato starch for paper coating. *Starch/Stärke*. 44: 393-398.
- Bao, J., Xing, J., Phillips, D. L. and Corkee, H. (2003). Physical properties of octenyl succinic anhydride modified rice, wheat and potato starches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51: 2283-2287.
- Bello-Pérez, L. A., Agama-Acevedo, E., Sánchez-Hernández, L. and Paredes-López, O. (1999). Isolation and partial characterization of banana starches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 47: 854-857.

-
-
- Bello-Pérez, L. A., Agama-Acevedo, E., Sáyago-Ayerdi, S., Moreno-Damian, E. and Figueroa, J. D. C. (2000). Some structural, physicochemical and functional studies of banana starches isolated from two varieties growing in Guerrero, México. *Starch/Stärke*. 52: 68-73.
- Bello-Pérez L. A., Contreras-Ramos, S. M., Romero-Manilla, R., Solorza-Feria, J. and Jiménez-Aparicio, A. (2002a). Propiedades químicas y funcionales del almidón modificado de plátano *Musa paradisiaca* L. (var. Macho). *Agrociencia*. 36(2): 169-180.
- Bello-Pérez, L. A., Sánchez-Hernández, L., Moreno-Damián, E. and Toro-Vázquez, J. F. (2002b). Laboratory scale production of maltodextrins and glucose syrup from banana starch. *Acta Científica Venezolana*. 53: 44-48.
- Bowers, J. (1992). Polysaccharides, Sugars and Sweeteners. In: Food Theory and Applications. Second Edition. MacMillan Publishing Company. Printed in USA; pp. 81, 88, 96.
- Calvo, C. y Duran, L. (2002). Propiedades Físicas II: Ópticas y Color. En Temas en Tecnología de Alimentos Vol. 1. Editado por José Miguel Aguilera. Primera Reimpresión. CITED-IPN. Editorial Alfa y Omega. México, D.F.; pp. 261-287.
- Casey, J., Halil, K. and Okita, W. T. (2000). Engineering starch for increased quantity and quality. *Trends in Plant Science*. 5: 291-298.
- Chattopadhyay, S., Singhal, R. S. and Kulkarni, P. R. (1997). Optimisation of conditions of synthesis of oxidised starch from corn and amaranth for use in film-forming applications. *Carbohydrate Polymers*. 34: 203-212.
- Choi, S. G. and Kerr, W. L. (2004). Swelling characteristics of native and chemically modified wheat starches as a function of heating temperature and time. *Starch/Stärke*. 56: 181-189.

-
-
- Clydesdale, F. (1969). The measurement of color. *Food Technology*. 23: 16-22.
- Delville, J., Joly, C., Dole, P. and Bliard, C. (2002). Solid state photocrosslinked starch bases films: a new of family of homogeneous modified starches. *Carbohydrate Polymers*. 49: 71-81.
- Dexter, F., (1984). Organization of starch granules. In: *Starch Chemistry and Technology*, 2nd Ed. (Eds. R.L. Wistler, J.N. BeMiller, E.F. Paschall), Academic Press, New York; pp. 200.
- Díaz-Molina, M. y Carreras-Collazo, I. (1999). Síntesis y caracterización del almidón oxidado para su posterior evaluación como agente aglutinante en tabletas. *Revista Cubana Farmacéutica*, 33(2): 98-103.
- Donald, A. M., Kato, L., Perry, P. A. and Waigh, T. A. (2001). Scattering studies of the internal structure of starch granules. *Starch/Stärke*. 53: 504-512.
- Donovan, J. W. (1979). Phase transitions of starch-water system. *Biopolymers*. 18: 263-275.
- Dubois, M., Gill, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A. and Smith, F. (1956). Colorimetric methods of determination of sugars and related substance. *Analytical Chemistry*. 28: 350-356.
- Edwards, A., Fulton, D. C., Hylton, Ch. M., Jobling, S. A. , Gidley, M., Rössner, U., Martin, C. U, and Smith, A. M. (1999). A combined reduction in activity of starch synthases II and III of potato has novel effects on starch of tubers. *The Plant Journal*. 17: 251-261.
- FAO. (1972). Toxicological evaluation of some enzymes, modified starches and certain other substances. In: *Nutrition Meetings Report Series*, No. 50A.
- Fleche, G. (1985). Chemical modification and degradation of starch. In: *Starch Conversion Technology*. Van Beynum, G. M. A. y Roels, J. A, Eds. Marcel Dekker, Inc., New York, USA, Cap. 4; pp. 73-99.
- Flores-Gorosquieta, E. (2003). Obtención de jarabe de glucosa a partir del almidón de plátano empleando un reactor enzimático a nivel de planta

-
-
- piloto. Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional. Centro de Desarrollo de Productos Bióticos.
- Floor, A., Kieboom, A. P. G. and Delft, H. B. (1989). Preparation and calcium complexation of oxidized polysaccharides. *Starch/Stärke*. 41: 348-354.
- Forsell, P., Hamunen, A., Autio, K., Suortti, T. and Poutanen, K. (1995). Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. *Starch/Stärke*. 47: 371-377.
- Fox, E., Shotton, K. and Ulrich, C. (1995). Sigma-Stat user manual. USA: Jandel Scientific Co.
- Francis, F. J. (1987). Food Colorimetry: Measurement and Interpretation. In: Physical Properties of Foods. Edited by Ronald Jowitt, Felix Escher, Michael Kent, Brian McKenna and Michael Roques. Elsevier Applied Science. London and New York; pp. 237-249.
- Fredriksson, H., Silverio, J., Andersson, R., Eliasson, A. C. and Aman, P. (1998). The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. *Carbohydrate Polymers*. 35: 119-134.
- Freitas, R. A., Paula, R. C., Feitosa, J. P. A., Rocha, S. and Sierakowski, M. R. (2004). Amylose contents, rheological properties and gelatinization kinetics of yam (*Discorea alata*) and Cassava (*Manihot utilissima*) starches. *Carbohydrate Polymers*. 55: 3-8.
- French, D. (1984). Organization of starch granules. In: Starch Chemistry and Technology, 2nd Ed. (Eds. R. L. Wistler, J. N. BeMiller, E. F. Paschall), Academic Press, New York; pp. 183-247.
- González-Soto, R. A., Sánchez-Hernández, L., Solorza-Feria, J., Núñez-Santiago, C., Flores-Huicochea, E. and Bello-Pérez, L. A. 2004. Resistant starch production from non-conventional starch sources by a single-screw

-
-
- extruder. *Food Science and Technology International*. Sometido para publicación.
- Goñi, I., García-Alonso, A. and Saura-Calixto, F. (1997). A starch hydrolysis procedure to estimate glycemic index. *Nutrition Reseca*. 17: 427-437.
- Gómez-Ladrón, R. and Pardo-González, J. E. (1996). Evolution of color during the ripening of selected varieties of paprika pepper (*Capsicum annum* L.). *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 44: 2049-2052.
- Hebeish, A., El-Thalouth, I. A., Refai, R. and Dokki, A. R. (1989). Synthesis and characterization of hypochlorite oxidized starches. *Starch/Stärke*. 41: 293-298.
- Iturriaga, L. (2001). Estudio de las propiedades fisicoquímicas de almidón y su relación con la adhesividad de granos de arroz cocido de siete genotipos argentinos. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de la Plata, Argentina. Facultad de Ciencias Exactas.
- Jiménez, A. y Gutiérrez, G. (2001). Color. En: Métodos para medir Propiedades Físicas en industrias de Alimentos. Editores Juan de Dios Alvarado y José Miguel Aguilera. Editorial Acribia, S. A. Zaragoza, España; pp. 325-345.
- Kato, Y., Matsuo, R. and Isogai, A. (2003). Oxidation process of water-soluble starch in TEMPO-mediated system. *Carbohydrate Polymers*. 51: 69-75.
- Kuakpetoon, D. and Wang, Y. (2001). Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. *Starch/Stärke*. 53: 211-218.
- Lagrimini, M. L. (1991). Wound-induced deposition of polyphenols in transgenic plants overexpressing peroxidase. *Plant Physiology*. 96: 577-583.
- Laurentin, A., Cárdenas, M., Ruales, J., Pérez, E. and Tovar, J. (2002). Preparation of indigestible pyrodextrins from different starch sources. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.
- Lee, C. Y. and Whitaker, J. R. (1995). Enzymatic browning and its prevention. ACS Symposium. Series 600, Washington. D.C.

-
-
- Lehmann, U., Jacobasch, G. and Schmiedl, D. (2002). Characterization of resistant starch type III from banana (*Musa acuminata*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 50: 5236-5240.
- Lii, C. Y., Chang, S. M. and Young, Y. L. (1982). Investigation of the physical and chemical properties of banana starches. *Journal of Food Science*. 47: 1493-1497.
- Liu, Z. G., Yi, X. H. and Feng, Y. H. (1999). Effect of bound water on thermal behaviors of native starch, amylose and amylopectin. *Starch/Stärke*. 51: 406-410.
- Lloyd, J. R., Springer, F., Buleón, A., Müller, R. B., Willmitzer, L. and Kossamann, J. (1999). The influence of alterations in ADP-glucose pyrophosphorylase activities on starch structure and composition in potato tubers. *Planta*. 209: 230-238.
- Mayer, A. M. and Harel, E. (1979). Review: Polyphenol oxidases in plants. *Phytochemistry*. 18: 193-215.
- MacAllister, R. V. (1979). Nutritive sweeteners made from starch. In: *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. Vol. 36, Eds. S. T. Tipson and D. Hunton, Academic Press, Inc. New York; pp. 15-50.
- McGrane, S. J., Mainwaring, D. E., Curnell, H. J. and Rix, C. J. (2004). The role of hydrogen bonding in amylose gelation. *Starch/Stärke*. 56: 122-131.
- McGuire, G. R. (1992). Reporting of objective color measurements. *HortSciencie*. 27(12): 1254-55.
- McKenzie, R. C. (1970). *Differential thermal analysis*. Ed. Academic. Press. Vol.1. Craigiebuckler, Aberdeen, Scotland.
- Montgomery, D.C. (1976). *Design and analysis of experiments*. New York: Wiley.

-
-
- Morton, R. W. and Solarek, D. (1984). Starch derivatives: Production and uses. In: *Starch Chemistry and Technology*, 2nd Ed. (Eds. R.L. Wistler, J. N. BeMiller, E. F. Paschall), Academic Press, New York; pp. 311-366.
- Murat, M. K., Gürbüz, H. K. and Celik, L. (2001). Effects of utilization of modified starches on the cake quality. *Starch/Stärke*. 53: 162-169.
- NG, K. Y., Pollak, L. M., Duvick, S. A. and White, P. J. (1997). Thermal properties of starch from 62 exotic maize (*Zea mays* L.) lines grown in two locations. *Cereal Chemistry*. 24(6): 837-841.
- Nuessli, J., Handschin, S, Conde-Petit, B. and Escher, F. (2000). Rheology and structure of amylopectin potato starch dispersions without and with emulsifier addition. *Starch/Stärke*. 52: 22-27.
- Oates, Ch. G. (1997). Towards an understanding of starch granule, structure and hydrolysis. *Trends in Food Science and Technology*. 81: 375-382.
- Obanni, M. and BeMiller, J. N. (1997). Properties of some starch blends. *Carbohydrates*. 74(4): 431-436.
- Okita, T. W. (1992). Is there an alternative pathway for starch synthesis?. *Plant Physiology*. 100: 560-564.
- Parker, R. and Ring, S. G. (2001). Aspects of the physical chemistry of starch. *Journal of Cereal Science*. 34: 1-17.
- Paredes-López, O., Barba de la Rosa, A. P. y Carábez-Trejo, A. (1990). Enzymatic production of high-protein amaranth flour and carbohydrate rich fraction. *Journal of Food Science*. 55: 1157-1161.
- Paredes-López, O and Hernández-López, D. (1991). Application of differential scanning calorimetry to amaranth starch gelatinization-influence of water, solutes and annealing. *Starch/Stärke*. 43 (2): 58-59.
- Paredes-López, O., Bello-Pérez, L. A., y López, M. G. (1994). Amylopectin: Structural, gelatinization and retrogradation studies. *Food chemistry*. 50: 411-418.

-
-
- Parovuori, P., Hamunen, A., Forssell, P., Autio K. and Poutanen, K. (1995). Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. *Starch/Stärke*. 47: 19-23.
- Raemy, A. and Lambelet, P. (1991). Thermal behaviour of foods. *Thermochemical Acta*. 49(4): 142-152.
- Rasper, V. (1956). Theoretical aspect of amilography. T. J. Schoch and E. C. Maywald. *Analytical Chemistry*. 28: 382.
- Richardson, P. H., Jeffcoat, R. and Yong-Cheng, S. (2000). High-amylose starches: from biosynthesis to their use as food ingredients. MRS BULLETIN/December; pp. 20-24.
- Robles-De la Torre, R. R. (1986). Cambios fisicoquímicos del almidón durante la nixtamalización del maíz. Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. México, D.F.
- Rolle, R. S. and Chism, G. W. (1987). Physiological consequences of minimally processed fruits and vegetables. *Journal of Food Quality*. 10: 57-117.
- Sarna-Manchado, P., Fulcrand, H., Bouquet, J. M., Cheynier, V. and Mountounet, M. (1996). Stability and color of unreported wine anthocyanin-derived pigments. *Journal of Food Science*. 61(5): 938-941.
- Shewfelt, R. L., Thai, C. N. and Davis, J. W. (1988). Prediction of changes in color of tomatoes during ripening at different constant temperatures. *Journal of Food Science*. 53 (5): 1433-1437.
- Slattery, C. J., Halil, I. K. and Okita, W. T. (2000). Engineering starch for increased quantity and quality. *Trends in Plant Science*. 5: 291-298.
- Smith, R. J. (1967). Production and use of hypochlorite oxidized starches. In *Starch chemistry and technology*, R.L.Whistler, & E.F. Paschall (Eds.), New York: Academic Press, Vol II; pp. 620-625.
- Smith, A. M. (2001). The biosynthesis of starch granules. *Biomacromolecules*. 2: 335-341.

-
-
- Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings : post, present and future. *Trends in Food Science and Technology*. 14: 71-75.
- Steven, G. B. (1995). Recent views on the biosynthesis of the plant starch granule. *Trends in Glycoscience and Glycotechnology*. 7(37): 405-415.
- Tecante, A. and Doublier, J. L. (1999). Steady flow and viscoelastic behavior of crosslinked waxy corn starch- κ -carrageenan pastes and gels. *Carbohydrate Polymers*. 40: 221-231.
- Tester, R. F., Karkalas, J. and Qi, X. (2004). Starch-composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*. 39: 151-165.
- Thomas, D. J. and Atwell, W. (1999). Starch Modifications. In: *Starches*. Eagen Press Handbook. USA; pp. 31-48.
- Thygesen, P. W., Dry, I. B. and Robinson, S. P. (1995). Polyphenol oxidase in potato. *Plant Physiology*. 109: 525-531.
- Torneport, L. J., Salomonsson, A. C. and Theander, O. (1990). Chemical characterization of bromine oxidized potato starch. *Starch/Stärke*. 42: 413-417.
- Van der Bij, J. (1976). The analysis of starch derivatives. In: *Examination and analysis of starch*. Radley, J. A. Editor. Applied Science Publishers, Ltd., London, England, Cap. 7; pp. 189-213.
- Visser, R. G. and Jacobsen, E. (1993). Towards modifying plants for altered starch content and composition. TIBTECH/ February, Vol. II.
- Wang, Y. and Wang, L. (2003). Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers*. 52: 207-217.
- Whistler, R. L. and Daniel, J. R. (1984). Molecular structure of starch. In: *Starch Chemistry and Technology*, 2nd Ed. (Eds. R. L. Wistler, J. N. BeMiller, E. F. Paschall), Academic Press, New York; pp. 160-161.

-
-
- Wolf, B. W., Bauer, L. L. and Fahey, G. C. (1999). Effects of chemical modification in vitro rate and extent of food starch digestion: an attempt to discover a slowly digested starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 47: 4176-83.
- Yamin, E. E., Svendsen, L. and White, P. J. (1997). Thermal properties of corn starch extraction intermediates by differential scanning calorimetry. *Carbohydrates*. 74(4): 407-411.
- Yuan, R. C., Thompson, D. B. and Boyer, C. D. (1993). Fine structure of amylopectin in relation to gelatinization and retrogradation behavior of maize starches from three *wx*-containing genotypes in two inbred line. *Cereal Chemistry*. 70(1): 81-89.
- Ziegler, G. R., Thompson, D. R. and Cassanova, J. (1993). Dynamic measurement of starch granule swelling during gelatinization. *Cereal Chemistry*. 70(3): 247-251.



CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de Yautepec, Mor. el día 03 del mes de Noviembre del año 2004, el que suscribe SÁNCHEZ RIVERA MIRNA MARÍA alumna del Programa de MAESTRÍA EN DESARROLLO DE PRODUCTOS BIÓTICOS con número de registro B021747, adscrita al Centro de Desarrollo de productos Bióticos, manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Luis Arturo Bello Pérez y cede los derechos del trabajo intitulado “MODIFICACIÓN POR OXIDACIÓN DEL ALMIDÓN DE PLÁTANO (*Musa paradisiaca* L.) Y SU CARACTERIZACIÓN PARCIAL” al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: Carr. Yautepec-Jojutla, Km 8.5, Col., San Isidro, Yautepec, Morelos. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Mirna María Sánchez Rivera