



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

PROGRAMA DE POSGRADO EN ALIMENTOS DEL
CENTRO DE LA REPÚBLICA (PROPAC)

“ALMIDÓN ACETILADO DE PLÁTANO: CARACTERIZACIÓN
FISICOQUÍMICA Y MOLECULAR”

TESIS

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA DE LOS ALIMENTOS

PRESENTA:

M. en C. MAYRA RIVAS GONZÁLEZ

DIRIGIDO POR:

Dr. LUIS ARTURO BELLO PÉREZ

C.U. QUERÉTARO, QRO., NOVIEMBRE DE 2012



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Químicas
Doctorado en Ciencias de los Alimentos
PROGRAMA DE POSGRADO EN ALIMENTOS DEL CENTRO DE LA REPÚBLICA (PROPAC)

“Almidón acetilado de plátano: caracterización fisicoquímica y molecular”

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIA DE LOS ALIMENTOS

Presenta:

M en C. Mayra Rivas González

Dirigido por:

Dr. Luis Arturo Bello Pérez

SINODALES


Dr. Luis Arturo Bello Pérez
Presidente

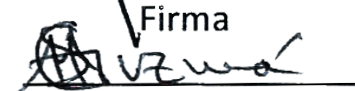
Dr. Octavio Paredes López
Secretario

Dr. Horacio Guzmán Maldonado
Vocal

Dr. Eleazar Escamilla Silva
Suplente

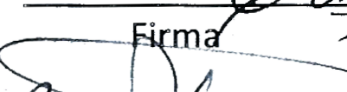
Dr. Carlos Regalado González
Suplente



Firma

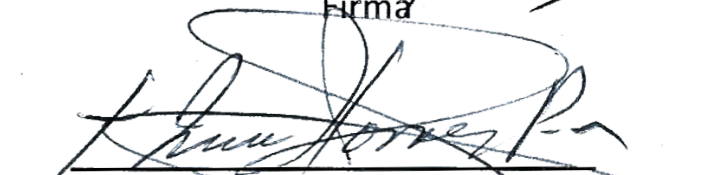

Firma


Firma


Firma


Firma


M en S.P. Sergio Pacheco Hernández
Director de la Facultad


Dr. Irineo Torres Pacheco
Director de Investigación y
Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Noviembre, 2012
México

El presente trabajo se realizó en los Laboratorios de Control de Calidad e Instrumentación del Departamento de Desarrollo de Tecnológico del Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del Instituto Politécnico Nacional, bajo la dirección del Dr. Luis Arturo Bello Pérez.

Resumen

El almidón es potencialmente utilizado en la industria como agente de relleno, floculante, adhesivo y como excipiente en tabletas, sin embargo debido a que día a día las exigencias de los consumidores van en aumento, las características propias de los almidones (fuentes convencionales y no convencionales) ya no son suficientes por lo que requieren de ser cambiadas o modificadas. Una de las modificaciones más utilizadas a nivel industrial es la modificación química por acetilación debido a que provee al almidón características de estabilidad y textura. Es importante conocer el efecto de diferentes grados de acetilación (bajo y alto) sobre las características fisicoquímicas, morfológicas, moleculares y estructurales del almidón de plátano macho (*Musa paradisiaca* L). La modificación química por acetilación provocó cambios en las características morfológicas y fisicoquímicas del almidón de plátano; debido a la despolimerización de los componentes del almidón (amilosa y amilopectina). En el almidón de plátano acetilado con bajo grado de sustitución (APABGS) no se alteraron las características morfológicas de los gránulos de almidón, sin embargo, en el almidón de plátano acetilado con alto grado de sustitución (APAAGS) los gránulos fueron modificados completamente. Con la espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (EITF) se corroboró que se llevó a cabo la acetilación, mientras que a nivel laboratorio se cuantificó a los grupos acetilos presentes en el almidón y por lo tanto deducir el nivel de modificación de la muestras. La temperatura y la entalpia de gelatinización disminuyeron en mayor proporción en el APAAGS que en el APABGS. Se encontró que el APAAGS retrograda menos que el APABGS. Por otro lado, se observó que el grado de acetilación afectó la estructura del almidón de plátano con una reducción significativa en la viscosidad de las pastas de almidón. El patrón reológico dió a conocer que al acetilar se obtienen pastas y geles más firmes dependiendo del nivel de acetilación que estos presenten. También se encontró que al incrementar el grado de acetilación la estructura cristalina del almidón de plátano es afectada por los grupos acetilos, dando como resultado un patrón de difracción ligeramente amorfo, esto debido a la despolimerización de sus componentes durante la acetilación como se pudo observar al disminuir el peso molecular y el radio de giro de los almidones acetilados. Dicha despolimerización incrementó conforme aumentó el grado de acetilación. El almidón de plátano al ser acetilado presentó cambios en sus características morfológicas, así como también, en sus propiedades fisicoquímicas, funcionales y moleculares, dichos cambios están en función al nivel de acetilación.

(Palabras claves: Almidón, acetilación, propiedades fisicoquímicas y funcionales)

SUMMARY

Starch is potentially used by industry as a bulking agent, flocculant, adhesive and excipient in tablets, but since consumer demand increases, every day, the characteristics of the starches (non-conventional and conventional sources) are no longer sufficient and therefore need to be changed or modified. One of the modifications most used in industry is chemical modification by acetylation because it provides stability and texture. It is important to know the effect of different degrees of acetylation (low and high) on the physicochemical, morphological, molecular and structural characteristics of plantain (*Musa paradisiaca* L) starch. Chemical modification by acetylation led to changes in morphological and physicochemical characteristics of plantain starch, due to the depolymerization of the starch components (amylase and amylopectin). In acetylated plantain starch with low substitution (APABGS, from its initials in Spanish), the morphology of the starch granule did not change; however, in acetylated plantain starch with high substitution (APAAGS, from its initials in Spanish) the granules were modified completely. With Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), acetylation was shown to have been carried out, while at the laboratory level of change in the samples. The temperature and enthalpy of gelatinization decreased in a greater proportion in the APAAGS than in the APABGS. It was found that the APAAGS rearranges itself less than the APABGS. On the other hand, it was observed that the degree of acetylation affected the structure of plantain starch with a significant reduction in the viscosity of starch pastes. The rheological pattern made it obvious that acetylation causes stronger pastes and gels depending on the level of acetylation. It was also found that upon increasing the degree of acetylation, the crystal structure of plantain starch is affected by acetyl groups, resulting in a slightly amorphous diffraction pattern; this is due to the depolymerization of its components during acetylation, as observed by lowering molecular weight and gyration radius of acetylated starches. This depolymerization increased with the degree of acetylation. When acetylated, plantain starch showed changes in its morphological characteristics, as well as in its physicochemical, functional and molecular properties. These changes are dependent on the level of acetylation.

(Keywords: Starch, acetylation physicochemical and functional properties)

Agradecimientos

A **Dios** por darme la oportunidad de concluir con esta etapa tan importante en mi vida.

Agradezco profundamente al **Dr. Luis Arturo Bello Pérez** por sus sabios consejos y por darme la oportunidad de participar en su grupo.

A **Mi Papá Abel Rivas Ocaña y mi Mamá Rosario González Espinoza** por su apoyo incondicional para lograr cada una de las etapas de mi vida, Gracias, los AMO.

A Mis maravillosos **Hijos Jesús Eduardo y Gisselle Itzayana** que con sus sonrisas y sus ganas de vivir son mi motor y mi inspiración cada día, los Amo.

A los miembros de mi comité tutorial, **Dr. Octavio Paredes López, Dr. Eleazar Escamilla Silva, Dr. Horacio Guzmán Maldonado, Dr. Carlos Regalado González**, por sus valiosos comentarios para el enriquecimiento de este trabajo

A mis **Hermanos (Abel, Carlos, Sandro, Rafael) y Hermanas (Yady, Leticia y Olga)** por su apoyo y sabios consejos para seguir adelante siempre con la frente en alto.

A mis **sobrinas y sobrinos** que son muchos y para no dejar a nadie fuera no los describo, solo sé que los quiero mucho.

A **Jesús** por tu cariño, compañía y comprensión, gracias por todo y por nuestros Hijos, TAM.

Rocio por su amistad, compañía, comprensión y todas las aventuras vividas durante esta etapa.

A **Marcelo y Bety** por su apoyo y amistad durante toda esta etapa que está por terminar.

A **Carmelita y Laurita** por todas sus atenciones durante todo el doctorado.

A La **Facultad de Ciencias Ambientales de la UAGro** por su apoyo y en especial a la **M. C. Guadalupe Toache Berttolini**.

A todas y todos que de alguna manera formaron parte de este viaje.

A **CONACYT** por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

Gracias Mil Gracias a Todos por esta oportunidad que me brindaron para seguir estudiando.

Dedicatorias

Este trabajo es dedicado especialmente a mi **Papá Abel Rivas Ocaña** y mi **Mamá Rosario González Espinoza** porque siempre me brindaron amor, cariño y sabios consejos, así como también su brazo fuerte para levantarme en los momentos difíciles.

A mis pequeños **Jesús Eduardo y Gisselle Itzayana** que son lo más Hermoso que me ha pasado en la vida y porque son mi motor para salir siempre adelante.

A mis **Hermanos y Hermanas** Por su apoyo, por sus maravillosos consejos y porque siempre me han ayudado a levantarme con su amor y cariño.

A **Jesús** por su ejemplo para sobresalir ante las adversidades.

A mi toda mi **gran familia** por su amor y cariño que me ha ayudado a salir adelante.

Índice

	Página
Resumen	i
Summary	ii
Agradecimientos	iii
Dedicatorias	iv
Índice de cuadros	viii
Índice de figuras	ix
I INTRODUCCIÓN	1
II ANTECEDENTES	2
2.1 Generalidades del almidón	2
2.1.1 Amilosa	3
2.1.2 Amilopectina	5
2.2 Propiedades fisicoquímicas y funcionales del almidón	7
2.2.1 Gelatinización	7
2.2.2 Retrogradación	9
2.3 Fuentes de obtención del almidón	11
2.3.1 Fuentes convencionales	11
2.3.2 Fuentes no convencionales	12
2.4 El Plátano	12
2.4.1 Almidón de plátano	18
2.5 Almidón modificado	23
2.5.1 Modificación química	23
2.5.1.1 Acetilación	26
2.6 Caracterización morfológica, molecular y estructural del almidón	30
2.6.1 Características morfológicas	30
2.6.2 Características moleculares	32
2.6.2.1 Cristalinidad del almidón	32
2.6.3 Características estructurales	34
2.6.3.1 Relación estructura-función	37

2.6.3.2	Dispersión de luz estática (DEL)	40
2.7	Propiedades fisicoquímicas	41
2.7.1	Calorimetría de barrido diferencial (CBD)	43
2.7.2	Reología	44
2.8	Aspectos nutricionales y toxicológicos	46
III	JUSTIFICACIÓN	47
IV	OBJETIVOS	48
4.1	Objetivo general	48
4.2	Objetivos específicos	48
V	MATERIALES Y MÉTODOS	49
5.1	Aislamiento del almidón de plátano	49
5.2	Acetilación del almidón	49
5.2.1	Determinación de grupos acetilos	50
5.2.2	Determinación del grado de sustitución	51
5.3	Espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (EITF)	51
5.4	Composición química	51
5.4.1	Almidón total	52
5.4.2	Cuantificación de amilosa total y aparente	53
5.5	Caracterización morfológica, molecular y estructural	53
5.5.1	Microscopia de luz y luz polarizada	53
5.5.2	Microscopia electrónica de barrido	54
5.5.3	Difracción de rayos X	54
5.6	Caracterización estructural	54
5.6.1	Disolución del almidón con dimetil sulfoxido (DMSO) al 90 %	54
5.6.2	Determinación del porcentaje de carbohidratos disueltos	55
5.6.3	Determinación de la masa molar (M_M) y el radio de giro (R_G) mediante dispersión de luz	56
5.7	Caracterización fisicoquímica	56
5.7.1	Propiedades térmicas de gelatinización y retrogradación	56
5.7.2	Propiedades de las pastas	57

5.7.3 Estudio reológico	57
5.7.3.1 Pruebas dinámicas	57
5.8 Análisis estadístico	58
VI RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
6.1 Acetilación del almidón	59
6.2 Composición química	59
6.2.1 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (EITF)	63
6.3 Caracterización morfológica	65
6.3.1 Microscopía de luz y luz polarizada	65
6.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	70
6.4 Propiedades fisicoquímica	72
6.4.1 Análisis térmico	72
6.4.2 Propiedades de las pastas	75
6.4.3 Reología dinámica	79
6.5 Estudios moleculares	84
6.5.1 Difracción de rayos X del almidón de plátano nativo y acetilados	84
6.5.2 Peso molecular y radio de giro	84
VII CONCLUSIONES	88
VIII BIBLIOGRAFÍA	90

Índice de cuadros

Cuadro		Página
1	Características de almidones de fuentes convencionales y no-convencionales.	15
2	Composición química y bioquímica de plátano y plantain a diferentes estados fisiológicos, y después de su transformación por cada 100 g de producto fresco.	17
3	Composición química del almidón de plátano nativo y acetilado con bajo y alto grado de sustitución.	60
4	Propiedades de gelatinización del almidón de plátano nativo y acetilado con bajo y alto grado de sustitución.	73
5	Propiedades de retrogradación del almidón de plátano nativo y acetilado con bajo y alto grado de sustitución.	76
6	Peso molecular del almidón de plátano nativo y acetilado con bajo y alto grado de sustitución.	87

Índice de Figuras

Figura		Página
1	a) estructura química de la amilosa b) conformacion helicoidal de la amilosa c) complejo amilos-iodo	4
2	a) Estructura quimica de la amilopectina; b) Cadenas A, B y C de la amilopectina, b1) longitud de las cadenas A, B, B1 y c) arreglo estructural de las regiones amorfas y cristalinas; dirección de los racimos de las cadenas de amilopectina en el gránulo.	6
3	Curva típica de analizador rápido de viscosidad del almidón nativo y Representación de la formación de un gel de almidón.	8
4	a) Asociación de los OH de las cadenas de amilosa y la amilopectina durante la gelatinización del almidón de papa y arroz; b) asociación entre las cadenas de amilosa y las cadenas cortas de la amilopectina durante la retrogradación del almidón de papa y arroz.	10
5	Patrones de difracción de rayos X de los almidones del tipo A, B y C.	35
6	Estructura de los cristales polimorfos A- y B-; (a) (b) proyección de la estructura plana (a, b) y (c) representación de las dobles hélices.	36
7	Representación esquemática del radio de giro.	42
8	Espectroscopía de infrarrojo con trasformada de Fourier (EITF) del almidón de plátano nativo (APN) y acetilado (APABGS y APAAGS).	64
9	Organización estructural del gránulo de almidón.	67
10	Micrografías de campo claro (a, c y e) y luz polarizada (b, d y f) de almidón de plátano nativo y acetilado (APN, APABGS y APAAGS)	68
11	Microfotografía de luz y luz polarizada de la lixiviación de la amilosa de los gránulos de almidón de plátano acetilado a) APABGS, c) APAAGS a 100x.	69
12	Fotografías de MEB del almidón de plátano a) nativo (APN); b) acetilado con bajo grado de sustitución (APABGS) y c) acetilado con alto grado de sustitución.	71
13	Perfiles de viscosidad del almidón de plátano nativo (APN) y	77

	acetilado con bajo (APABGS) y alto grado de sustitución (APAAGS).	
14	a) Barridos de frecuencia y b) $\tan \delta$ del (Δ) APN (\bigcirc) APABGS y (\diamond) APAAGS a 90 °C. G' (símbolos llenos); G'' (símbolos vacíos).	81
15	a) Barridos de frecuencia y b) $\tan \delta$ de los almidones (Δ) APN, (\bigcirc) APABGS y (\diamond) APAAGS a 25 °C. G' (símbolos llenos); G'' (símbolos vacíos).	82
16	Patrón de difracción de rayos X del almidón de plátano nativo y acetilado.	85

I. INTRODUCCION

El almidón es el polisacárido de reserva de las plantas superiores, que está compuesto de dos homopolímeros de glucosa, la amilosa y la amilopectina. Estos se encuentran en agregados moleculares semicristalinos denominados gránulos. Los almidones nativos poseen propiedades funcionales particulares que confieren atributos como la viscosidad, claridad de geles, solubilidad, capacidad de retención de agua e hinchamiento; estas propiedades son importantes en la industria alimentaria y no alimentaria. Sin embargo, se ha reportado que el almidón en estado nativo presenta ciertas limitaciones al ser sometido a las condiciones de procesamiento como el esfuerzo de corte, pH, temperatura, entre otras. Por lo tanto, se ha recurrido a métodos de modificación que provocan cambios en su estructura y en sus propiedades fisicoquímicas y funcionales. Estas modificaciones pueden ser de tipo químicas, físicas ó enzimáticas.

En este estudio se aborda a la modificación química del almidón, que a través de la introducción de grupos químicos funcionales en las unidades monoméricas del almidón, se provocan cambios en su estructura. Para la caracterización fisicoquímica, estructural y molecular de los almidones modificados, se utilizan técnicas que permiten conocer el nivel de organización por el arreglo de sus cadenas, así como la distribución de los grupos funcionales introducidos en el almidón. Entre estas técnicas se encuentra la difracción de rayos X, la espectroscopia de infrarrojo, las técnicas microscópicas (microscopia de luz polarizada, electrónica de barrido), las cuales son utilizadas para estudiar las características estructurales y moleculares del almidón. También se han utilizado otras técnicas destructivas como la calorimetría de barrido diferencial y el análisis rápido de la viscosidad, para describir el comportamiento que presenta un material después de haberse sometido a un tratamiento térmico.

El objetivo de este estudio fue conocer el efecto de diferentes grados de acetilación sobre la estructura del almidón de plátano (*Musa paradisiaca* L) y su relación con las propiedades funcionales.

II. ANTECEDENTES

2.1 Generalidades del Almidón

El almidón es el polisacárido de reserva más abundante en la naturaleza, después de la celulosa, depositado en agregados semicristalinos insolubles en agua fría llamados gránulos, que representan la principal fuente de energía para el hombre. Los gránulos de almidón se encuentran en la naturaleza organizados en partículas muy pequeñas cuya morfología, composición química, estructura súpermolécula (arreglo relativo de las macromoléculas en el estado sólido), susceptibilidad al ataque enzimático y reacción química, son características especiales de cada especie.

El almidón en estado nativo presenta diferencias en la apariencia y microestructura de los gránulos (French, 1984; Tester *et al.*, 2004; Jane, 2006). El intervalo de tamaño de los gránulos almidón va de 0.5 a 100 μm , los más grande se han reportado para el almidón de papa (15 a 100 μm) (Tester *et al.*, 2004) y los más pequeños para el amaranto (0.8 a 2.5 μm) (Paredes-López *et al.*, 1990); se han encontrado reportes en los cuales el tamaño de los gránulos osciló entre 10.6 y 16.5 μm (makal, sagu y camote) (Hernández-Medina *et al.*, 2007).

El diámetro ó tamaño de partícula es una de las características que más afectan a las propiedades funcionales de los gránulos de almidón. Se ha reportado que los gránulos pequeños presentan mayor solubilidad y una alta capacidad de adsorción de agua (Singhal y Kulkarni, 1988). Los gránulos de almidón pueden presentar diversas formas: elongadas, esféricas o aplanadas con un surco longitudinal como es el caso del trigo, cebada y centeno (Donald *et al.*, 2001; Smith, 2001); en el almidón de papa se han encontrado gránulos helicoidales con un hilio excéntrico; mientras que en cereales son poliédricos o polimórficos; otra forma que pueden presentar los gránulos de almidón es la esférica truncada y poligonal, entre otras (Hernández-Medina *et al.*, 2007). El almidón consiste principalmente de dos homopolímeros de α -glucosa estructuralmente diferentes: la amilosa y la amilopectina (Buleon *et al.*, 1998; Vermeulen *et al.*, 2004).

2.1.1 Amilosa

La amilosa es un polímero lineal, producto de la condensación de D-glucopiranosas unidas por enlaces α (1-4), los cuales constituyen un 99% de la molécula, mientras que los enlaces α (1-6) se encuentran en 1 % (Figura 1a). La estructura de la amilosa ha sido muy estudiada, en la cual se ha encontrado que presenta algunas ramificaciones; el número de las ramificaciones de las moléculas de amilosa depende del tamaño molecular y la fuente botánica de la que se obtenga (Jane, 2006). Es soluble en agua a temperatura de 70 a 80 °C. También se han encontrado reportes en donde la amilosa presenta un grado de polimerización (GP) que va de 324 a 4920, con puntos de ramificación que van desde 9 a 20 unidades de glucosa; y con un peso molecular que va desde 1×10^5 a 1×10^6 g/mol (Buleon *et al.*, 1998; Yoshimoto *et al.*, 2000; Tester *et al.*, 2004).

Se ha reportado que la amilosa se encuentra interdispersa en las moléculas de amilopectina. El orden de la estructura molecular, es debido al arreglo de las dobles hélices localizadas en la región cristalina, pero no participan en la formación de los cristales de almidón. La configuración de la amilosa en solución ha estado en controversia por lo que se han propuesto tres modelos a) helicoidal, b) hélice interrumpida, c) espiral al azar (Figura 1b). En función a esas características se ha concluido que en solución a temperatura ambiente, la rotación de los enlaces D-glucosídicos presentan impedimento estérico y la estructura que se puede encontrar es en forma helicoidal ó hélice interrumpida. Se considera que las regiones helicoidales son rígidas y presentan de 10 a 15 giros por región (Whistler y Daniel, 1984).

La amilosa tiende a asociarse con iodo dando lugar a la formación del complejo amilosa-iodo (Figura 1c), dando como resultado una coloración azul de la dispersión obtenida, la hélice de la amilosa consiste de seis unidades de anhidroglucosa por vuelta con una inclinación de 0.8 nm y una cavidad helicoidal de 0.5 nm de diámetro (Hoover, 2001).

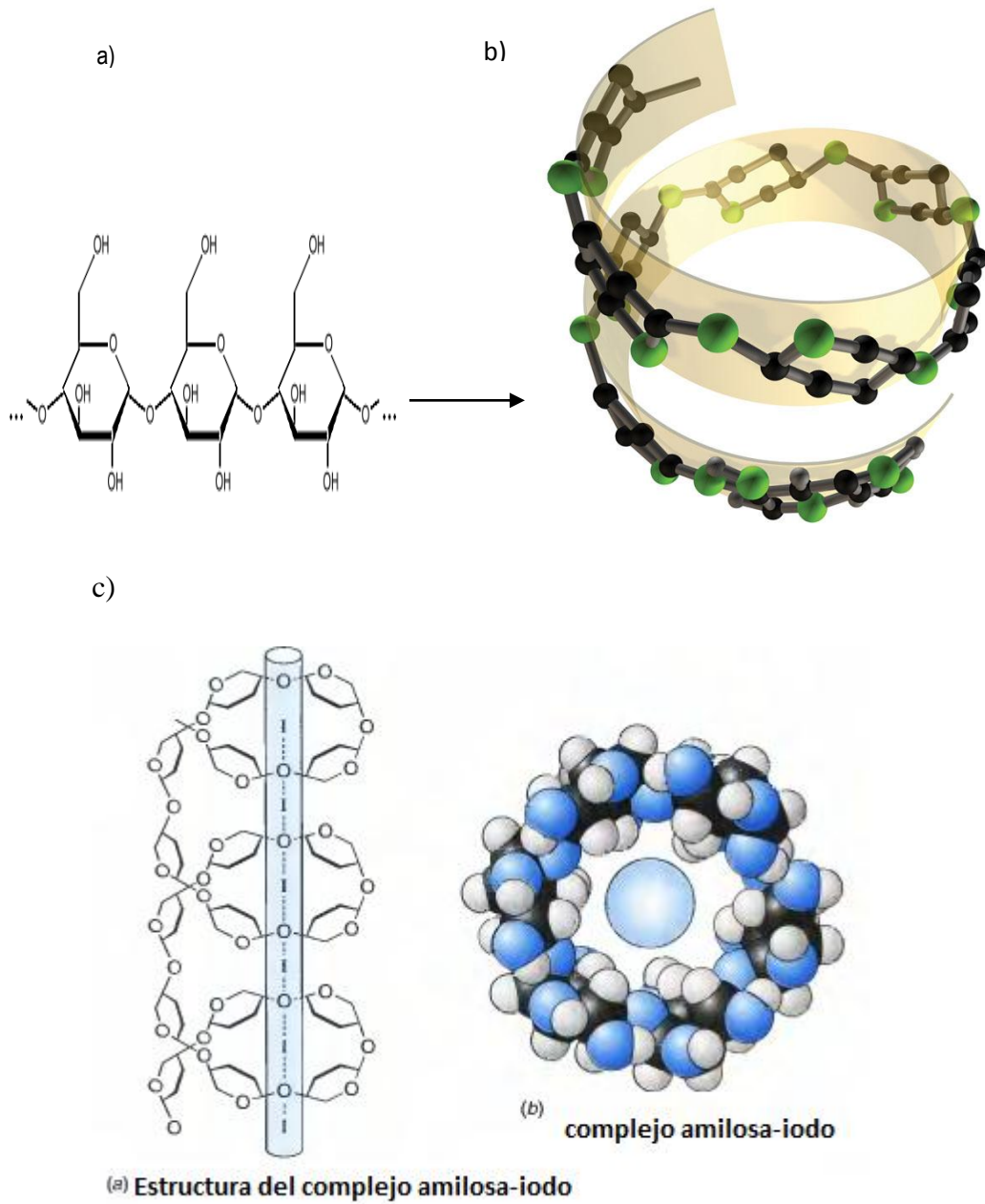


Figura 1. a) estructura química de la amilosa b) conformacion helicoidal de la amilosa c) complejo amilos-iodo

Fuente: www.biociencias.com/revista/1/j.html; knowledgepayback.blogspot.com

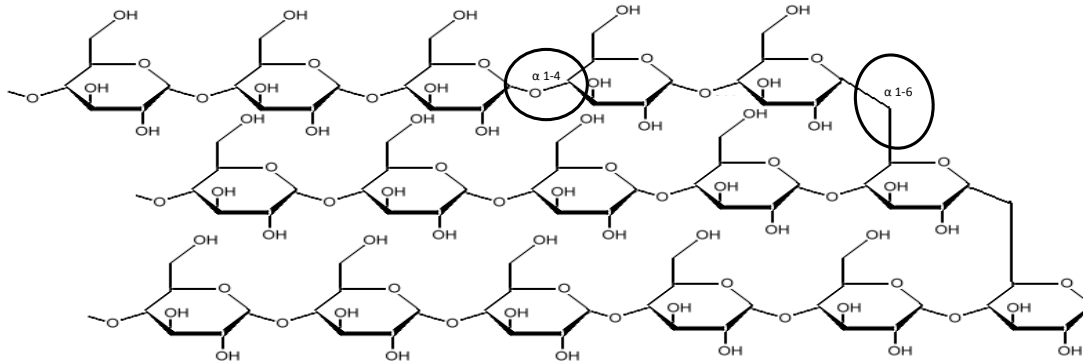
2.1.2 Amilopectina

La amilopectina es el componente mayoritario en los almidones, que además de enlaces α (1-4) los cuales representan un 92-96 %, presenta enlaces α (1-6) en sus puntos de ramificación (4-5 %), dichos enlaces se encuentran organizados dentro de la estructura de los racimos. (Figura 2a) (Hizukuri, 1986; Jane y Shen, 1993). En la literatura se ha encontrado que el peso molecular que presenta la amilopectina se encuentra en un intervalo de 7.0×10^7 a 5.7×10^9 g/mol (Hizukuri, 1986); en donde las ramificaciones se localizan aproximadamente cada 15-25 unidades de glucosa. Por otro lado también se ha reportado que las cadenas que conforman la amilopectina son de tres tipos y pueden ser distinguidas por su tamaño: a) cadenas cortas A con grado de polimerización (GP) de 14-18 unidades de glucosa, b) cadenas interiores largas B (GP = 45-55), y c) cadena con un GP mayor de 60, que posee el extremo reductor (Figura 2b) (Manners, 1989).

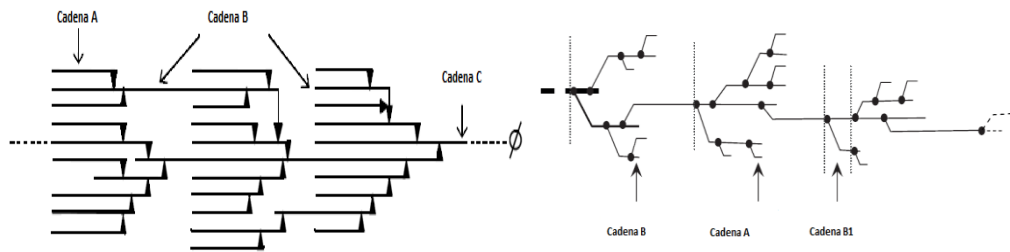
Debido a los múltiples estudios realizados ha sido posible identificar lamelas amorfas y cristalinas en la amilopectina, en donde los racimos conformados por las dobles hélices de las cadenas se encuentran empaquetadas y el espacio entre ellas es de 9-10 μm ; por otro lado; se ha encontrado que la distribución de la longitud de las cadenas varía según la fuente botánica de la que se obtenga el almidón (Figura 2c) (French 1984; Yamaguchi *et al.*, 1979; Srichuwong y Jane 2007). A nivel molecular la lamela cristalina es atribuida al empaquetamiento de las dobles hélices de las cadenas arregladas en pequeños cristales (Thys *et al.*, 2008).

El fraccionamiento del almidón en sus dos componentes, la amilosa y la amilopectina, puede llevarse a cabo por diferentes métodos, porque sus características estructurales son diferentes, así como también; el grado de ramificación, peso molecular y distribución de la amilosa y la amilopectina. Todo esto provoca diferencias en el comportamiento de difusión y solubilidad, propiedades hidrodinámicas y reacciones (Vorwerk *et al.*, 2002). El almidón nativo posee propiedades fisicoquímicas y funcionales que son necesarias para determinada aplicación.

a)



b)



b1)

c)

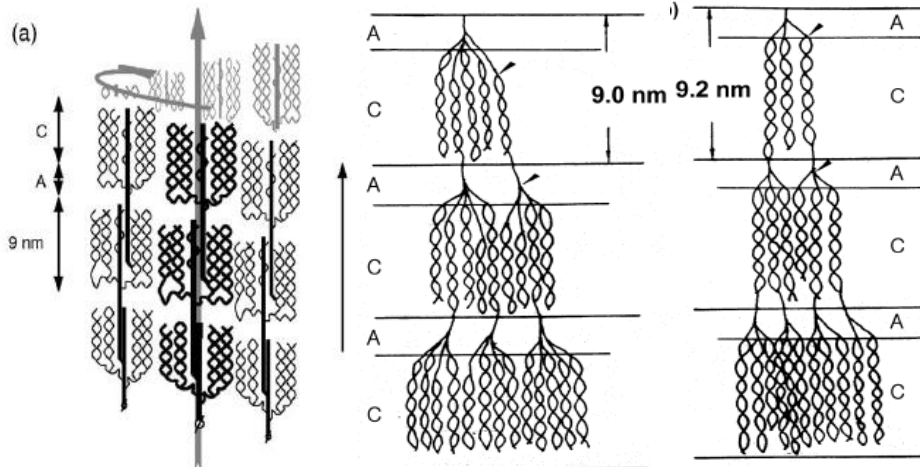


Figura 2. a) Estructura química de la amilopectina; b) Cadenas A, B y C de la amilopectina, b1) longitud de las cadenas A, B, B1 y c) arreglo estructural de las regiones amorfas y cristalinas; dirección de los racimos de las cadenas de amilopectina en el gránulo.

Fuente: Bertof 2000; Srichuwong y Jane, 2007 y Alvani *et al.*, 2011; www.cepis.ops-oms.org

2.2 Propiedades fisicoquímicas y funcionales del almidón

Algunas de estas propiedades son: la viscosidad, claridad de los geles, solubilidad, capacidad de retención de agua e hinchamiento, las cuales son importantes para la industria de los alimentos. Cuando este polímero se somete a tratamientos hidrotérmicos, sufre cambios fisicoquímicos y estructurales, que provocan cambios en la organización de las moléculas de amilosa y la amilopectina: Debido a que son calentados a temperaturas cercanas a la gelatinización, en la cual los enlaces de puente de hidrogeno que hay entre la región cristalina de los gránulos son destruidos, posteriormente se lleva a cabo la introducción de agua e hidratación de los segmentos de las moléculas de amilopectina, esto es el resultado del hinchamiento y solubilidad de sus componentes (Whistler y BeMiller, 1997). La desorganización estructural de los almidones se explica mediante los estudios de gelatinización y retrogradación.

2.2.1 Gelatinización

La gelatinización es el resultado de la modificación del arreglo estructural de sus componentes, que ocurre cuando los gránulos de almidón en solución acuosa son sometidos a calentamiento lo que provoca el hinchamiento hasta su límite máximo (30-50 % almidón en base seca), este proceso puede ser reversible a temperaturas cercanas a la temperatura de gelatinización, por otro lado, el colapso de la estructura cristalina es un proceso irreversible (French, 1984; Lai y Kokini, 1991; Patindol *et al.*, 2009). Otros cambios irreversibles que ocurren durante la gelatinización son la pérdida de birrefringencia y la solubilización de amilosa (Figura 3), este comportamiento puede representarse en una curva de viscosidad, la cual puede ser obtenida por un analizador rápido de viscosidad (ARV), donde se muestran los parámetros como el pico de viscosidad máxima y el tiempo en que se obtiene, así como, la temperatura de formación de pasta o de gel (viscosidad final) antes del rompimiento y la lixiviación de la amilosa (Atwell *et al.*, 1988; Mitchell, 1997).

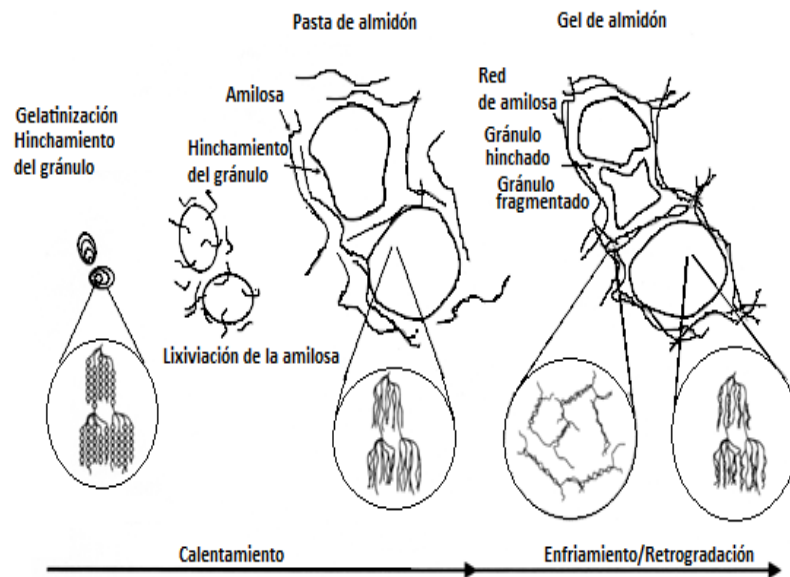
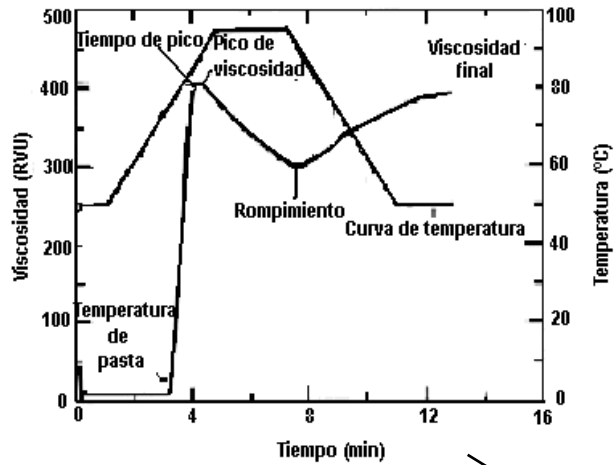


Figura 3. Curva típica de analizador rápido de viscosidad del almidón nativo y Representación de la formación de un gel de almidón.

Fuente: Mitchell *et al.*, 1997; Srichuwong y Wang, 2007

Por otro lado se conoce que el hinchamiento de los gránulos es una característica propia de la amilopectina, mientras que la amilosa restringe dicho comportamiento dando como resultado picos de viscosidad de pasta bajos analizados en ARV (Patindol *et al.*, 2009). Tako *et al.* (2009) sugieren que durante la gelatinización y la retrogradación de los almidones de papa y arroz se lleva a cabo la asociación de los O₆ de la amilosa y el OH₂ de las cadenas cortas de la amilopectina (cadenas A y B₁) por medio de puentes de hidrogeno, las cuales no están involucradas en la asociación intramolecular (Figura 4).

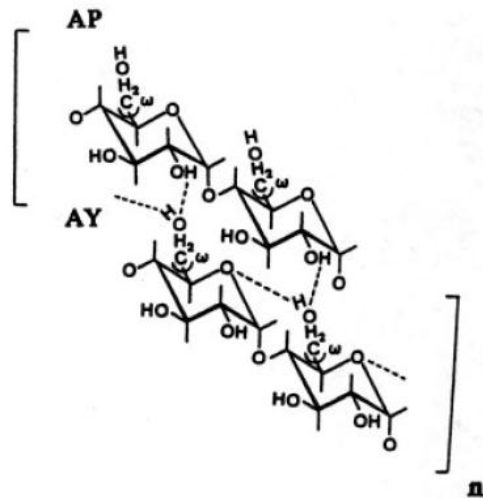
2.2.2 Retrogradación

La retrogradación se lleva a cabo por la insolubilización y la precipitación espontánea de las moléculas de amilosa, debido a que sus cadenas lineales se orientan paralelamente entre sí por puentes de hidrógeno a través de sus grupos hidroxilos; esto puede llevarse a cabo por diversos factores que van a depender de la concentración y temperatura del sistema.

La retrogradación se manifiesta por la formación de precipitados o geles que afectan la textura, aceptabilidad y digestibilidad de los alimentos que contienen almidón. A pesar de que la amilosa y la amilopectina están sujetas a la retrogradación, al parecer la amilopectina es la molécula que más influye en los cambios que se suscitan en los alimentos que contienen almidón cuando se almacenan (Biliaderis y Prokopowich, 1994). Numerosos estudios muestran que la estructura de la amilopectina afecta las propiedades de retrogradación de las pastas o geles del almidón waxy (Chung *et al.*, 2008).

Por otro lado, también se ha encontrado que el contenido de cadenas tipo A, explica que la presencia de estas provocan una retrogradación más lenta que las cadenas tipo B. Jane *et al.* (1999) y Shi y Seib (1992) reportaron que las cadenas largas con grado de polimerización (GP) > 50 aceleran la retrogradación mientras que las cadenas cortas (GP 6-9) retardan dicho fenómeno. El fenómeno de retrogradación es un proceso complejo que depende de diversos factores como: el pH, la presencia de solutos como lípidos, sales, azúcares, tipo y concentración del almidón, regímenes de cocimiento y enfriamiento.

a)



b)

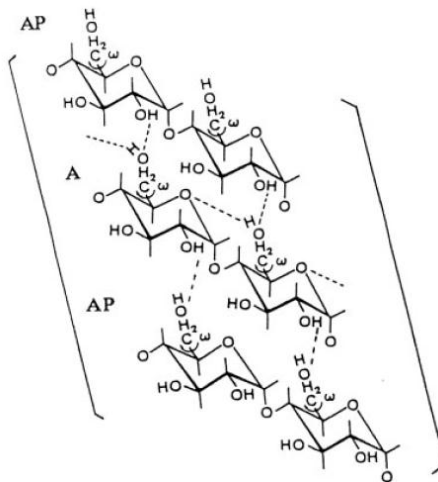


Figura 4. a) Asociación de los OH de las cadenas de amilosa y la amilopectina durante la gelatinización del almidón de papa y arroz; b) asociación entre las cadenas de amilosa y las cadenas cortas de la amilopectina durante la retrogradación del almidón de papa y arroz.

Fuente: Tako *et al.*, 2009

Cuando la suspensión de almidón se gelatiniza y se enfría, se produce la retrogradación, implicando cambios en la estructura cristalina y por consiguiente en sus propiedades mecánicas. En un estudio de calorimetría diferencial de barrido realizado por Paredes-López *et al.* (1994) en almidón de amaranto, encontraron una menor tendencia a la retrogradación después de almacenarlo durante siete días; sin embargo, los valores entálpicos aumentaron, hasta alcanzar valores más altos que los de maíz ceroso y normal.

En todos los casos, los gráficos mostraron endotermas más amplias las cuales iniciaron a temperaturas menores a la de gelatinización, debido a la posible formación de cristales pequeños imperfectos. También encontraron que la amilopectina del almidón de amaranto presentó una baja tendencia a la retrogradación después de haber sido almacenada durante 21 días. El almidón es ampliamente utilizado en la industria de los alimentos, así como también en la industria no alimentaria, con la finalidad de obtener productos de calidad, sin afectar las características originales del producto, las fuentes principalmente utilizadas para la extracción de este polisacárido son las que se conocen como fuentes convencionales que a continuación se describen.

2.3. Fuentes de obtención del almidón

Una gran proporción de este polisacárido forma parte de la composición química de cereales como el maíz, trigo, centeno, sorgo y avena; de tubérculos como la papa, camote, yuca; y de las leguminosas como fríjol, chícharo, haba, lentejas.

2.3.1 Fuentes convencionales

En el 2006, el instituto internacional del almidón, reportó que el maíz es la principal fuente de almidón a nivel mundial seguido de la papa, el camote y la yuca. Más del 80 % del almidón que se produce a nivel mundial se obtiene de maíz, siendo Estados Unidos el principal productor. Europa es el mayor productor de almidón de trigo y papa; en Asia se produce almidón a partir de yuca y tapioca; en menor proporción en varios países se produce almidón de arroz y camote (Jobling, 2004; Huang, 2006). Existe un

número importante de especies que tienen un alto contenido de almidón y que podrían ser fuentes potenciales para la extracción del polisacárido, las cuales son descritas a continuación (Estevez *et al.*, 2000).

2.3.2 Fuente no convencionales

Algunas fuentes vegetales han sido utilizadas para la extracción de almidón, entre las cuales se pueden mencionar: chícharo, tapioca, avena, centeno, cebada, arroz, triticale, mijo, frijol, lenteja, cana, plátano, chayote, arracacha, camote, sorgo, yam chino, taro, piñón, sago, makal, camote, yuca y sagu (Bello-Pérez *et al.*, 1998; Gunaratne y Hoover, 2002; Pal *et al.*, 2002; Shingh-Bora, 2002; Chuenkamol *et al.*, 2007; Jiménez-Hernández *et al.*, 2007; Shujun *et al.*, 2008; Aboubakar *et al.*, 2008; Henriquez *et al.*, 2008; Karim *et al.*, 2008). Se ha encontrado que algunos granos cultivados en Asia poseen una gran cantidad de almidón, dentro de los cuales se encuentra el arroz, yuca y frijol mung (Hongsprabhas *et al.*, 2007). En el cuadro 1 se describen algunas características de almidones de fuentes convencionales y no convencionales. El almidón de algunas fuentes no convencionales (plátano, mango y okenia) ha sido estudiado en estado nativo. Se encontró que el almidón de okenia presentó el tamaño de gránulo más pequeño y la temperatura de gelatinización fue más baja que para el de plátano y mango (Millán-Testa *et al.*, 2005; Romero-Bastida *et al.*, 2005).

Este polímero tiene múltiples usos en la industria, siendo el de maíz el más utilizado, pero debido a la problemática en su precio de venta, hoy en día la búsqueda de fuentes alternativas ha tomado más fuerza. Se ha encontrado que los frutos en estado inmaduro presentan una gran cantidad de almidón, tal es el caso del plátano.

2.4 El Plátano

El plátano macho y el bananito son originarios del Sudoeste Asiático; sin embargo, su cultivo se ha extendido a muchas regiones de Centroamérica, Sudamérica y África subtropical. Este fruto constituye la base de la alimentación de muchas regiones tropicales.

Los plátanos son generalmente frutas grandes alargadas con un alto contenido de almidón, más que los cultivos híbridos triploides de la familia del banano (Robinson, 1996). Los plátanos y los bananos pertenecen a la familia botánica *Musaceae*, además de pertenecer al orden Scitamineae, este tipo de plantas son clasificadas como monocotiledóneas. La familia *Musaceae* está constituida por los géneros *Musa* y *Ensete*. El género *Eumusa* es el de mayor importancia económica, ya que en ella se encuentra a los bananos y plátanos comestibles. Las especies silvestres *Musa acuminata* y *Musa balbisiana* son las más importantes, porque por hibridación y poliploidía dieron origen a los plátanos y bananos cultivados en el mundo.

Estas especies son híbridos diploides, triploides y tetraploides compuestas por subespecies *M. acuminata* y *M. balbisiana* (Robinson, 1996; Stover y Simmonds, 1987). La contribución haploide de los cultivos son clasificadas con las letras A y B. Dentro de estos subgrupos de cultivo de plátano se encuentra Cavendish (*Musa cavendish*), es considerado uno de los principales cultivos de exportación comercial, el cual pertenece a la especie triploide *acuminata* (grupo AAA); el segundo grupo clasificado por Linnaean, *M. paradisiaca* y *M. sapientum*, están integrados en el grupo AAB (Stover y Simmonds, 1987); los cuales se clasifican en grupos que indican la contribución genotípica y el grado de poliploidía con que está constituido cada clon o cultivar (INIFAP, 2003). El plátano es el cuarto cultivo de frutas más importante del mundo, el cual se produce en grandes cantidades en áreas tropicales y subtropicales; la producción mundial de *Musa* en el 2003 fue alrededor de 102 millones de toneladas (t) de las cuales el 62 % fueron clasificados como plátano y el 38 % fue de plantain (*Musa paradisiaca* o plátano macho); para el 2009 la producción mundial de plátano fue de 90.7 millones de t/año, es decir 11.3 millones de t menos que en el 2003 (FAO, 2003 y 2009).

Los principales países exportadores de bananos son: Ecuador, Costa Rica, Colombia, Panamá, Guatemala, Honduras, Filipinas y México. En el continente americano, esta fruta se encuentra distribuida en la parte Norte, Centro y Sur de América, en donde las condiciones climáticas son adecuadas para su desarrollo, siendo Brasil el máximo productor. Los países de Latinoamérica y las islas del Caribe proporcionaron más del 80 %

de la exportación total mundial (15 millones de t). Los cinco principales países bananeros (Ecuador, Costa Rica, Brasil, Filipinas y Colombia) que exportan los dos tercios de la producción mundial (FAO, 2003). En México, los principales estados productores son: Chiapas, Veracruz, Tabasco, Nayarit, Michoacán, Colima, Oaxaca, Guerrero y Jalisco, los cuales se agrupan en dos regiones productoras: región del Golfo de México (Tabasco, Veracruz y Oaxaca) que ocupa el 41 % de la superficie, región del Pacífico Centro (Colima, Michoacán, Jalisco, Guerrero y Nayarit). Alrededor de la quinta parte de toda la cosecha de plátanos viene a ser desechada. Cuando los racimos del plátano llegan al centro de recolección, los plátanos muy dañados son eliminados ya que podrían causar una contaminación microbiana de los racimos sanos. Por otro lado también, se ha encontrado que debido a su acelerada maduración y el mal manejo post-cosecha alrededor del 40% de su producción, al igual que los frutos rechazados son desechados de forma inadecuada (Pelissari *et al.*, 2012). Los plátanos rechazados son desechados inadecuadamente. En base a esto se han realizado esfuerzos para utilizar estos plátanos como alimento animal, para la elaboración de hojuelas, polvo y botanas. Sin embargo, son usados únicamente hasta cierto nivel para este propósito debido al bajo valor comercial de los productos.

Los consumidores del Norte de América lo aprecian sólo como un postre, pero constituye una parte esencial de la dieta diaria para los habitantes de más de cien países tropicales y subtropicales. El plátano se encuentra constituido químicamente de agua (70-74 %), proteínas (1 %), grasas (0.3-0.5 %), cenizas (1 %), carbohidratos totales (20-30 %) (similar al contenido en maíz y papa, que en la actualidad son las fuentes más utilizadas para la obtención de almidón), fibra bruta (0.5 %), fibra dietaria (3-5 %) (Cuadro2) (Tobin y Muller 1988; Chávez *et al.*, 1992; Aurore *et al.*, 2009); en el Cuadro 2 se muestra la composición química del fruto y su harina. Por otro lado, Juárez-García *et al.* (2006) describieron la preparación de la harina de plátano, en la cual encontraron alrededor del 73.4 % de almidón, 17.5 % de almidón resistente y un 14.5 % de fibra dietaria. Diversos estudios sugieren que el consumo del plátano en estado inmaduro proporciona efectos benéficos a la salud, debido a su alto contenido de almidón resistente (47 a 57 %) (Faisant *et al.*, 1995 a, b).

Cuadro 1. Características de almidones de fuentes convencionales y no-convencionales.

<i>Fuente</i>	<i>Intervalo de temperatura de gelatinización (°C)</i>	<i>Forma granular</i>	<i>Tamaño de gránulo (nm)</i>	<i>Contenido de amilosa (%)</i>
Cebada	51-60	Elíptica o Redonda	20-25 2-6	22
Triticale	55-62	Redonda	19	23-24
Trigo	58-64	Lenticular (tipo A) o esférica (tipo B)	20-35 2-10	26(23-27)
Centeno	57-70	Lenticular o redonda	28	27
Avena	53-59	Poliédrico	3-10	23-24
Papa	59-68	Ovalo	40(15-100)	23
Maíz	62-72	Redonda o Poliédrico	15	28
Maíz waxy	63-72	Redonda	15(5-15)	1
Frijol (road)	64-67	Ovalo	30	24
Sorgo	68-78	Redonda	35	25(23-28)
Arroz	68-78	Poligonal	3-8	17-19 (japonica) 21-21 (indica)
Maíz alto en amilosa (amilomaíz)	67-80	Redonda irregular- en forma de salchicha	25	52
Chícharo			5-10	
Tapioca		Esférica/lenticular	5-45	
Mijo		Poliédrico	4-12	
Sago		Ovalo	15-35	
Frijol pinto	79	Ovalo o redondo	14-40	
Frijol "jack"	79.5	Ovalo	15-60	

Fuente: (Pérez e Imberty 1982; Betancourt-Ancona, 2001).

En el estudio de las características fisicoquímicas realizado con harina de plátano de ocho variedades, se encontró que las harinas presentaban un alto contenido de almidón de los cuales alrededor del 70 % de almidón y 17 % de fibra, respectivamente; además de presentar otros compuestos en menor proporción tales como proteínas, lípidos y minerales, entre otros (Da Mota *et al.*, 2000). Estudios realizados en plátano (*Musa cavendish*) se encontraron compuestos antioxidantes como la dopamina y galocatequina; la galocatequina se identificó en mayor proporción en la cáscara que en la pulpa (158 y 29.6 mg/100g en base seca, respectivamente) (Kanazawa y Sakakibara, 2000; Someya *et al.*, 2002).

Zhang *et al.* (2005) Utilizaron diferentes especies de plátano como materia prima para la obtención de harina o almidón; adicionalmente, la harina obtenida de frutos en estado fisiológico inmaduro, como son el mango y el plátano, pueden considerarse como una fuente de polifenoles, compuestos que son considerados antioxidantes naturales, por lo que la harina de plátano también puede ser considerada con efectos similares a los obtenidos de la harina de mango (Vergara-Valencia *et al.*, 2007).

Leite *et al.* (2007), estudiaron el efecto de la temperatura de secado sobre la calidad de plátanos cv *prata* y *d'água*; se encontró que el secado del fruto no afecta su composición química; el secado proporcionó productos de buena calidad sanitaria, además, de presentar parámetros de texturas superiores a los establecidos en las normas. En un estudio sobre las características sensoriales que influyen en la calidad de los productos de repostería (principalmente en los elaborados con frutos como el plátano) se evaluaron el color y textura en dos variedades de plátano *Musa cavendish* y *Musa paradisiaca*; los resultados obtenidos sugieren la introducción del producto al mercado (Salvador *et al.*, 2007). Se han considerado nuevas estrategias económicas para el uso del plátano, tal es caso de la producción de harina de plátano cuando el fruto se encuentra en estado fisiológico inmaduro (Rodríguez-Ambríz *et al.*, 2008).

Cuadro 2. Composición química y bioquímica de plátano y plantain a diferentes estados fisiológicos, y después de su transformación por cada 100g de producto fresco.

Componentes	Unidad	Pulpa de plátano dulce			Pulpa de Plantain		
		Maduro ^a	Inmaduro ^b (verde)	Seco ^a	Harina ó deshidratado ^a	Inmaduro ^c (verde)	Maduro
Energía	Kcal	89	110 ^b	257	340	91	122
Agua	g	74	69	28	3.0	63	65 ^e
Proteína	g	1.1	1.4 ^b	3.0	3.9	0.8	1.3
Lípidos totales	g	0.3	0.2 ^b	1.0	1.8	0.1	0.37
Carbohidratos	g	21.8	28.7	63.0	82.1	24.3	32 ^e
Fibra dietaria	g	2.0	0.5 ^b	5.5	7.6	5.4	2.0-3.4 ^e
Na	mg	1.0		8.0	3.0		4.0 ^e
K	mg	385.0		1150.0	1491.0		500 ^e
Ca	mg	8.0	8 ^b	20.0	22.0	7	3.0 ^e
Mg	mg	30		90.0	108.0	33	35.0 ^e
P	mg	22		75.0	74.0	35	30.0 ^e
Fe	mg	0.42	0.9 ^b	1.3	1.15	0.5	0.6 ^e
Cu	mg	0.11		0.4	0.39	0.16	
Zn	mg	0.18		0.5	0.61	0.1	
Mn	mg	0.2			0.57	15	
B-Caroteno Eq	mg	68.0	48.3 ^b	150.0	183.0	0.03-1.20	390-1035 ^d
Vitamina E	mg	0.29		0.6		-	
Vitamina C	mg	11.7	31 ^b	4.0		220	20 ^d
Tiamina	mg	0.04	0.04 ^b	0.1	0.18	0.05	0.08 ^d
Riboflavina	mg	0.07	0.02 ^b	0.1	0.24	0.05	0.04 ^d
Niacina	mg	0.61	0.6 ^b	2.0	2.8	0.7	0.6 ^d
Ac. Pantoténico	mg	0.28				0.37	
Vitamina B ₆	mg	0.47				-	
Folato total	µg	23.0				0.016	
Biotina	µg	2.6				-	
Isoleucina	mg	34.0			167.0		
Leucina	mg	71.0			359.0		
Lisina	mg	50.0			162.0		
Metionina	mg	14.0			74.0		
Cisteína	mg	20.0			63.0		
Fenilalanina	mg	41.0			201		
Tirosina	mg	26.0			121		
Treonina	mg	36.0			171		
Triptófano	mg	13.0					
Valina	Mg	49.0			282		
Arginina	mg	57			176		
Histidina	mg	86			333.0		
Alanina	mg	43			222.0		
Ac. Aspártico	mg	120			503.0		
Ac. Glutámico	mg	115			399.0		
Glicina	mg	41.0			190.0		
Prolina	mg	43.0			229.0	45 ^c	76 ^c
Serina	mg	49.0			226.0		
Dopamina	mg	65.0					
Serotonina	mg	3.3					
Tiamina	mg	0.7					
Ac. Málico	meq	6.20 ^c	1.36 ^c				
Ac. Cítrico	meq	2.17 ^c	0.68 ^c				
Ac. Oxálico	meq	1.37 ^c	2.33 ^c				
Otros Ácidos	meq	0.17 ^c	0.19 ^c				

Fuente: Aurore *et al.*, 2009.

Otros estudios realizados en harina de plátano demuestran que al someter el material a tratamientos químicos como lo es la hidrólisis acida, da como resultado un producto con alto contenido de fibra (61 %), que puede ser utilizado en alimentos y en la elaboración de productos farmacéuticos con posibles efectos benéficos a la salud (Aguirre-Cruz *et al.*, 2008). Pelissari *et al.* (2012) realizaron un estudio en harina y almidón de plátano *musa Terra* encontraron un tamaño de granulo de 31.7 y 43.7 respectivamente, un patrón de difracción de rayos X tipo C para ambas muestras, temperaturas de gelatinización altas y la temperatura de hinchamiento y solubilidad alrededor de 65 °C para el almidón y para la harina fue mas alta.

En un estudio realizado con la pulpa de plátano verde se encontró que esta presentaba alrededor de un 70-74 % de almidón en base seca, que durante la maduración se transforma a glucosa, durante este proceso se encuentran involucradas diversas enzimas y más de una vía metabólica. Las amilasas son las enzimas participantes durante la hidrólisis del almidón (Cordenunsi y Lajolo, 1995).

García y Lajolo, (1988) identificaron tres enzimas α -amilasa y 4 β -amilasa, las cuales se encuentran activas durante todos los estados de maduración del fruto. En ese mismo estudio también se encontró que la actividad de estas enzimas aumenta significativamente, pero únicamente hasta que gran parte del almidón fue hidrolizado. La desaparición del almidón durante la maduración es relativamente rápido, ya que este es convertido a azucares simples (glucosa, fructosa) los cuales son utilizados en la actividad metabólica del fruto (Cordenunsi y Lajolo, 1995; Glass y Rand, 1982; Gomes y Lajolo, 1981; Mao y Kinsella, 1981 y Marriot *et al.*, 1981). El conocimiento de esta hidrólisis es importante para elegir en qué etapa de desarrollo del fruto tendrá el mayor contenido de almidón para ser aislado (Zangh *et al.*, 2005).

2.4.1 Almidón de plátano

El almidón es el principal componente del plátano en estado inmaduro, el cual sufre cambios importantes durante la maduración y el almacenamiento del fruto; en un estudio

realizado en gránulos de almidón de plátano, se encontró que los gránulos pequeños son más rápidamente convertidos en azúcares simples que los grandes (Lii *et al.*, 1982).

El almidón en el plátano se encuentra entre un 74 a un 80 % del peso seco del fruto y los diversos estudios realizados lo sitúan con alto potencial de aplicación debido a sus propiedades funcionales, de digestión y a su proceso de obtención de bajo costo. También se ha encontrado que el almidón de plátano tiene características que lo hacen una materia prima comercialmente disponible que puede ser aplicado en alimentos procesados, adhesivos, papel, etc. Adicionalmente, con el empleo de este fruto como materia prima para la obtención de almidón, se disminuye en gran medida el problema ambiental generado por los desechos (Zhang *et al.*, 2005).

El almidón de plátano presenta birrefringencia desconcéntrica, en la cual el crecimiento de los anillos no es de forma elíptica alrededor del *hilium*, como en la mayoría de los gránulos. En el almidón de *Musa cavendish* se encontró una variedad de formas y tamaños; la forma esférica varía de 15 a 40 μm de diámetro; los gránulos elongados van desde 7-25 μm de ancho y 20-50 μm de largo; por medio del uso de la microscopía electrónica de barrido y de transmisión se ha podido observar que el gránulo de almidón de esta variedad en su forma irregular (óvalos elongados), además de presentar crestas presenta una capa superficial espesa (varios nm), que impide la acción de los agentes externos; también presenta una superficie suave y densa (Lii *et al.*, 1981; Lii *et al.*, 1982; Kayisu *et al.*, 1981; Eggleston *et al.*, 1992; Jane *et al.*, 1994; Gallant *et al.*, 1997; Zhang y Whistler, 2002 y Millán-Testa *et al.*, 2005).

Otros investigadores identificaron que el peso molecular de la amilosa es de 270,000 g/mol y el grado de polimerización de las cadenas de amilopectina del almidón de plátano es de GP_n 45 y 15 unidades de glucosa, en una proporción molar 1:6 (Kayisu y Hood, 1981; Zhang *et al.*, 2005). También, se ha estudiado la β -amilólisis del almidón de plátano la cual fue de 67.3 % y para el almidón desramificado con pululanasa y dextrinas limite se identificaron longitudes de cadena con GP_n 26 y 10, respectivamente. El contenido de amilosa para el gránulo de almidón de plátano va desde 16-45 %, este contenido va a

depender de la variedad de la que se obtenga (Kayisu y Hood 1981; Ling *et al.*, 1982; García-Lajolo 1998; Waliszewski *et al.*, 2003; Millán- Testa *et al.*, 2005; Rivas-González *et al.*, 2008). La longitud máxima de absorción (λ_{max}) del complejo amilosa-iodo del almidón de plátano de las variedades valery, macho y criollo fue a 563, 577, 583 y 589 nm, respectivamente (Bello-Pérez *et al.*, 1999; Waliszewski *et al.*, 2003; Núñez-Santiago *et al.*, 2004). La capacidad de hinchamiento, la baja solubilidad y retrogradación, son indicativos de que existe un mayor orden, una estructura más densa y con enlaces muy fuertes (Eggleston *et al.*, 1992; Faisant *et al.*, 1995 a, b; Kayisu y Hood, 1981; Lii *et al.*, 1982; Nuñez-Santiago *et al.*, 2004; Sugimoto *et al.*, 1980; Waliszewski *et al.*, 2003; Zhang y Whistler, 2002).

En el almidón de plátano se han identificado patrones de difracción tipo A, B y la mezcla de estos dos patrones que es el tipo C; esto ha sido relacionado con la variedad de la que se obtenga, las condiciones de crecimiento y el proceso de extracción (Bello-Pérez *et al.*, 2000; Millán-Testa *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2005; Rivas-González *et al.*, 2008). Debido a estas características, el almidón nativo presenta alta resistencia al ataque enzimático de las amilasas y a la digestión con glucoamilasa *in vivo* e *in vitro*, con un 75-84 % de almidón indigestible. La resistencia que presenta puede disminuirse al ser sometido a proceso de cocción, y su uso puede servir para la preparación de productos de bajo índice glucémico o de digestión lenta (Cerning-Beroard y le Dividich, 1976; Fuwa *et al.*, 1979; Sugimoto *et al.*, 1980; Englyst y Cummings, 1986; Cummings y Englyst, 1991; Eggleston *et al.*, 1992; Faisant *et al.*, 1995 a, b; Englyst *et al.*, 1996).

De la Torre-Gutiérrez *et al.* (2007) encontraron en almidón de plátano (*Musa Balbisiana*) un tamaño de gránulo de 24.6 μm y una longitud de cadena promedio (GP 3-20), esto se debió a la presencia de cadenas cortas tipo A (GP 15-20) y cadenas largas tipo B (GP de 45), lo cual indica que se trata de una distribución bimodal. En un estudio sobre la transformación del almidón durante la maduración del plátano, se encontró que la concentración del almidón va disminuyendo con respecto al tiempo, la relación amilosa/amilopectina se conserva; por otro lado los gránulos observados bajo el microscopio electrónico, presentaban una estructura más suave, una disminución en su

tamaño y agrietamiento en su superficie (García y Lajolo, 1988). Por otro lado, Lii *et al.* (1982) investigaron las propiedades físicas y químicas del almidón de plátano; así mismo, Kiyisu *et al.* (1981) realizaron la caracterización del almidón y fibra del almidón de plátano Valery. Estos investigadores encontraron que la relación de pulpa y cáscara para el plátano inmaduro es de 1.20:1, la cual incrementa con la maduración. En este mismo estudio se encontró que el contenido de almidón fue de 20 a 25 g/100 g de fruto. El almidón obtenido de esta variedad de plátano presentó un comportamiento de formación de pasta similar a los encontrados en yuca y sago, pero más bajo al reportado para papa y camote, y más altos que los almidones de cereales cerosos.

Bello-Pérez *et al.* (1998) realizaron el aislamiento y caracterización del almidón de plátano cuyo contenido de almidón fue de 98.1 ± 3.3 , la capacidad de hinchamiento, solubilidad y la capacidad de retención de agua incrementaron conforme aumento la temperatura; en este mismo estudio se encontró que las muestras presentaban inestabilidad al proceso de congelamiento-deshielo durante el almacenamiento, presentando una liberación del 92% del agua adicionada en la preparación de las pastas.

El análisis de las propiedades fisicoquímicas y funcionales del almidón de plátano de dos variedades denominadas “Macho y Criollo”, desarrolladas en el estado de Guerrero, (Bello-Pérez *et al.*, 1999) mostraron que ambas presentaban una composición química similar, excepto en el contenido de cenizas que fue aproximadamente tres veces más alta en la variedad Macho que en el Criollo; también se encontraron diferencias en el valor azul (macho 0.18 y criollo 0.87), esto sugiere que existen diferencias en el contenido de amilosa y amilopectina. En este mismo estudio se encontró que el almidón de plátano obtenido de la variedad macho presentó una capacidad de hinchamiento mayor que el obtenido para el criollo; sin embargo, se encontró que la capacidad de retención de agua y solubilidad fue similar en ambos. También se encontró que este comportamiento aumenta con el incremento de la temperatura. Dos de las características más importante para determinar el uso industrial del almidón de plátano inmaduro son: la resistencia a ser digerido en el intestino del hombre y la inestabilidad a las temperaturas de congelación (Bello-Pérez *et al.*, 1999).

La fuente botánica del almidón y temperatura de gelatinización, entre otros parámetros, tienen un papel importante en la elaboración de películas, debido a que estas características son importantes en el método de elaboración, ya sea por el método de gelatinización en frío y tratamiento por calor. En este mismo estudio se encontró que el almidón de fuentes no convencionales (plátano, mango y okenia) presentaban propiedades fisicoquímicas, mecánicas y de barrera adecuadas para la elaboración de películas (Romero-Bastida *et al.*, 2005).

El almidón de plátano fue utilizado para la elaboración de espaguetis con diferentes concentraciones de almidón, en este estudio se encontró que al incrementar la concentración de almidón de plátano en la formulación de las pastas, el contenido de almidón resistente fue aumentando, además de ser bien aceptado por el grupo de panelistas (Hernández-Nava *et al.*, 2009). Por otro lado el almidón de plátano también ha sido utilizado para la elaboración de alimentos funcionales en donde destacan los elaborados

El almidón nativo de cada fuente tiene propiedades únicas, las cuales son explotadas por la industria de alimentos. Los almidones pueden modificarse debido a que proveen atributos funcionales a los productos en donde son utilizados, que no son conferidos por los almidones nativos; además, este polímero es abundante, fácilmente disponible y es más económico que las gomas ó hidrocoloides. La industria busca la innovación de nuevos productos de acuerdo a las exigencias de los consumidores, pero debido a que las exigencias son mayores, los almidones nativos carecen de versatilidad y por lo tanto su funcionalidad no es adecuada en los productos alimenticios, por lo que se ha recurrido a la modificación de los almidones. Aunque los almidones nativos han sido por muchos años el pilar fundamental de estudio para los científicos en el área de alimentos, los almidones modificados también presentan aspectos a ser investigados.

Los almidones nativos en la actualidad no son ampliamente utilizados en la industria de los alimentos debido a sus propiedades funcionales: térmicas, estabilidad al esfuerzo, en medios ácidos y la rápida tendencia a la retrogradación, baja viscosidad, etcetera (Chung *et al.*, 2008). Las limitaciones funcionales de los almidones nativos pueden

superarse modificando su estructura por métodos físicos, químicos, enzimáticos y genéticos (Fleche, 1985), dando como resultado un almidón modificado (Van Der Bij, 1976).

2.5 Almidón modificado

Un almidón modificado es el derivado del almidón que presenta el cambio de una o más de sus propiedades físicas, químicas y reológicas (CFR, 1995). Colonna *et al.* (1987) y Rogol (1986), reportaron que la modificación de los almidones nativos involucra el cambio en la forma física, por la introducción de un grupo químico y/o una degradación controlada. Las características funcionales de los almidones modificados son la base para una aplicación en particular (Pérez, 1994; Satín, 1999; Tomás y Atwell, 1999). Generalmente, los almidones modificados son más utilizados en la industria que los nativos, debido a que tienen una amplia gama de aplicación como agentes estabilizantes, emulsificantes, humectantes, espesantes, entre otros; además, pueden utilizarse en productos con pHs extremos, sales, lípidos, entre otros; de esta manera se cuenta con un almidón modificado para cada necesidad. La susceptibilidad del almidón a la modificación química va a depender del tamaño, forma y de su estructura, dichas características van a depender en gran parte a su origen botánico del almidón (Fortuna *et al.*, 1989; Lewandowicz y Mączyński, 1990).

2.5.1 Modificación Química

La modificación química se encuentra dividida en dos grandes grupos: la conversión y la derivación, dentro de los cuales se engloban todos los métodos con los que se pueden obtener almidones químicamente modificados. La modificación química involucra la introducción de grupos funcionales en la molécula del almidón, provocando cambios en las propiedades fisicoquímicas, funcionales y estructurales del almidón nativo; estos cambios son debido a que se altera su comportamiento de formación de pastas, gelatinización y retrogradación (Choi y Kerr, 2003; Kim *et al.*, 1993; Liu *et al.*, 1999a, 1999b; Perera *et al.*, 1997; Seow y Thevamalar, 1993).

Las condiciones de reacción, concentración del almidón, temperatura, pH y concentración del catalizador son los factores que influyen en la modificación (Lim y Seib, 1993). La eficiencia y velocidad de reacción dependen del tipo de reactivo, fuente botánica del almidón, tamaño y estructura del gránulo (Huber y BeMiller, 2001). Esto también incluye a la superficie del gránulo, ya que en algunos almidones se pueden encontrar poros y canales los cuales facilitan la difusión de los reactivos (Juszczak, 2003). Los canales de la superficie exterior de los gránulos permiten que los agentes químicos penetren con mayor facilidad. Sin embargo, los reactivos pueden difundirse en la superficie externa de la matriz de los gránulos en ausencia de los canales (BeMiller, 1997). Los almidones de diversas fuentes muestran estructuras similares, las cuales difieren en sus detalles específicos de microestructura y ultraestructura. Estas diferencias estructurales tienen un efecto potencial durante el proceso de modificación química (Huber y BeMiller, 2001).

El almidón de plátano ha sido modificado por métodos físicos, químicos y enzimáticos, con la finalidad de conocer el cambio en sus propiedades fisicoquímicas y funcionales, y por lo tanto, proponer algunas aplicaciones de este almidón en la industria. El almidón de plátano modificado por métodos físicos como la extrusión y el tratamiento en autoclave, han sido utilizados con el objetivo de obtener un almidón con alto contenido de almidón resistente, almidones granulares solubles en agua fría y almidones pregelatinizados (Bello-Pérez *et al.*, 2002b; Waliszewski *et al.*, 2003; Aparicio-Saguilan *et al.*, 2005; Bello-Pérez *et al.*, 2006; González-Soto *et al.*, 2007). El almidón de plátano se modificó a diferentes niveles de oxidación utilizando varias concentraciones de hipoclorito de sodio, los resultados obtenidos mostraron que durante este proceso se llevó a cabo la degradación del almidón, provocando cambios en sus propiedades fisicoquímicas, así como también un incremento en el índice de solubilidad al aumentar la concentración del hipoclorito (Sánchez-Rivera *et al.*, 2005). Rivas-González *et al.* (2008), realizaron la caracterización morfológica, fisicoquímica y molecular del almidón de plátano (*Musa paradisiaca* L) modificado por oxidación y lintnerización; en los resultados obtenidos, se encontró que el almidón oxidado presentó valores similares al almidón nativo en la mayoría de las determinaciones, debido a que el reactivo utilizado en esa modificación no fue agresivo con el almidón, dejando una estructura casi intacta. El almidón resultante fue utilizado en la

elaboración de películas; los resultados obtenidos recomiendan su uso en la elaboración de empaques para productos hortofrutícolas (Zamudio-Flores *et al.*, 2007). Por otro lado, en un estudio realizado por Sánchez-Rivera *et al.* (2009) encontraron que el pH tiene un papel importante en la formación de grupos carboxilo en la oxidación del almidón de plátano. Aunado a esto Zamudio-Flores *et al.* (2011) elaboraron películas de almidón de plátano doblemente modificado (oxidación y acetilación) y almacenadas durante 60 y 120 días, dichos autores encontraron que los parámetros térmicos y de cristalinidad aumentan con el tiempo de almacenamiento comparado con las recién elaboradas.

Por otro lado el almidón de plátano lintnerizado presentó cambios en su estructura, debido a la hidrólisis de las cadenas, dando como resultado un mayor contenido de cadenas lineales, que al reorganizarse confieren una estructura más cristalina. Este comportamiento fue demostrado con los estudios de rayos X y de espectroscopia de infrarrojo. Otro cambio en el almidón lintnerizado fue el observado en sus propiedades fisicoquímicas, uno de ellos fue el perfil de viscosidad, el cual es menor que el del almidón nativo y oxidado (Rivas-González *et al.*, 2008). Por otro lado, el almidón de plátano ha sido entrecruzado y sometido a tratamiento por autoclave con la finalidad de obtener un polvo rico en almidón resistente, el cual pueda ser adicionado en alimentos que requieran o no un tratamiento por calor (Aparicio-Saguilan *et al.*, 2008). Utrilla-Coello *et al.* (2011) en la búsqueda de alimentos funcionales elaboraron una barra (tipo galleta) con harina de plátano y maíz en donde encontraron que las barra elaboradas únicamente con harina de plátano presentó valores altos de almidón total y almidón de rápida digestión, mientras que las elaboradas con harina de maíz azul presento valore bajos de almidón de lenta digestión. Aunado a esto Espinoza-Solís *et al.* (2011) realizaron la hidrólisis ácida del almidón de plátano y mango con el fin de incrementar el contenido de almidón de digestión lenta así como el porcentaje de almidón resistente. Casarrubias-castillo *et al.* en el 2012 encontraron un incremento en el contenido de almidón de lenta digestión en almidón de plátano hidrolizado con enzimas dicho contenido fluctúa entre un 10 a 18% cuando este fue tratado con β -AMY-TGs, el cual con β -AMY sola se reduce a 10.9 a 7.1% en el almidón de lenta digestión. Sin embargo el contenido de almidón resistente incrementa en ambos tratamientos.

Otros estudios realizados en el almidón de plátano modificado se encuentra el monitoreo de los isotermas de sorción de películas biodegradables, en este estudio las isotermas de sorción fueron realizadas por el método estático de microclimas. Las películas elaboradas por gelatinización térmica fueron más estables cuando las películas fueron expuestas a la humedad relativa del medio ambiente, siendo las más adecuadas para la elaboración de material de empaque (Romero-Bastida y Bello-Pérez 2007). Por su parte Aguirre-Cruz *et al.*, 2010 realizaron un estudio para determinar la cantidad de humedad absorbida en la monocapa en muestras de almidón y harina de plátano nativo y modificado por hidrólisis, dichos autores encontraron que la harina de plátano tratada durante 11 días de hidrólisis presenta un valor de absorción de agua de la monocapa mayor que el resto de las muestras analizadas, estos resultados sugieren que los cambios en estructura y las características morfológicas de las muestras son a causa del tratamiento.

Dentro de los principales métodos de modificación utilizados en la industria y los más estudiado son: la oxidación, hidroxipropilación, entrecruzamiento, fosforilación y la acetilación, siendo esta la más importante para este estudio.

2.5.1.1 Acetilación

La acetilación es una modificación química usada por la industria de los almidones, que se obtiene por la esterificación del almidón nativo con anhídrido acético, en el cual se lleva a cabo la introducción de los grupos acetilos ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$) que interfiere en el orden de la estructura del almidón nativo, así como también, en la reasociación de la amilosa y la amilopectina después de la gelatinización del almidón. Por la introducción de los grupos acetilos, este tipo de modificación química mejora sus propiedades funcionales, por lo que se provoca la disminución en la temperatura de gelatinización, además incrementa la capacidad de hinchamiento y solubilidad, así como también un incremento en la viscosidad, mayor claridad de los geles, además provee estabilidad durante el almacenamiento a los productos donde se adiciona (Jarowenko, 1986; González y Pérez, 2002; Hoover y Sosulski, 1985; Liu *et al.*, 1997, Liu *et al.*, 1999). La principal acción de los grupos acetilos

sustituyentes es la reducción de los enlaces entre las moléculas del almidón previniendo la asociación inter-cadenas (Liu *et al.*, 1997).

La acetilación del almidón se lleva a cabo por la sustitución de los grupos OH de las posiciones C₂, C₃ y C₆ por los grupos acetilos (Xu *et al.*, 2004). La sustitución está dada por un mecanismo de adición-eliminación (Roberts, 1965). Los grupos OH libres presentan diferentes niveles de reactividad. El grupo OH primario se encuentra situado en C₆, el cual es más reactivo que los secundarios (C₂ y C₃) debido al impedimento estérico. El OH primario se encuentra localizado al exterior de la superficie de las moléculas de glucosa del almidón, mientras que los OH secundarios están localizados en el interior del gránulo, formando puentes de hidrógeno con los OH de las glucosas vecinas; el OH del C₂ es más reactivo que el C₃, principalmente porque es la forma más cercana al hemiacetal y por tanto es más ácido que el otro (Fedorova y Rogovin, 1963).

El número de grupos acetilos incorporados en la molécula depende de la concentración del reactivo, tiempo de reacción, pH y la presencia del catalizador (Betancur-Ancona, *et al.*, 1997). El almidón acetilado con bajo grado de sustitución es comúnmente obtenido por la esterificación del almidón nativo en un medio acuoso en presencia de un catalizador alcalino (Caldwell, 1949). Jarowenco (1986) postuló que el complejo almidón-álcali interactúa con el anhídrido acético para conducir la eliminación del ion carboxilato y una molécula de agua durante la acetilación. Sin embargo, no está muy claro si diversos catalizadores usados en la acetilación provocan cambios en las características del almidón acetilado (Wang y Wang, 2002).

Durante la acetilación los grupos acetilos son introducidos exclusivamente en la lamela exterior del gránulo, mientras que a altos grados de sustitución esto puede ocurrir en la amilosa como en la amilopectina (Phillips *et al.*, 1999). Se ha reportado que la acetilación del almidón ocurre en la región amorfa (la amilosa) pero también en los puntos de ramificación de la amilopectina; esto puede ser debido a la capacidad de penetración del anhídrido acético hacia el interior de los gránulos de almidón (Biliaderis, 1982; Chen *et al.*, 2004). Singh *et al.* (2004) encontraron que el cambio en las propiedades funcionales del

almidón acetilado va a depender de la morfología del gránulo del almidón nativo. Los cambios en las propiedades fisicoquímicas del almidón acetilado comparado con el almidón nativo son proporcionales al grado de acetilación (Philipps *et al.*, 1999).

La acetilación provoca cambios en el almidón que le confiere características para ser utilizado en la industria de los alimentos, ya que este tipo de almidones puede ser utilizado como espesante (Singh *et al.*, 2004). En la industria de los alimentos el uso del almidón modificado con alto grado de sustitución es limitado; sin embargo, los almidones que tienen un bajo grado de sustitución (DS) de 0.01-0.02, son los recomendados por la administración de medicamentos y alimentos (FDA por sus siglas en inglés) (da Graaf *et al.*, 1998).

Teóricamente, el grado de sustitución máximo permitido es de 3 (Xu *et al.*, 2004). Por otro lado, los almidones acetilados con altos grados de sustitución han sido preparados desde mediados del siglo pasado, con el objetivo de obtener un sustituto de los acetatos de celulosa (Mullen II y Pacsu, 1942b; Whistler y Hilbert, 1944; Wolff *et al.*, 1951). La piridina ha sido utilizada como catalizador en la preparación de almidones acetilados con altos grados de sustitución; sin embargo, no es el único catalizador que lleva acabo la esterificación completa del almidón, sin causar degradación durante la reacción (Mullen II y Pacsu, 1942a).

Estudios realizados en el almidón de papa, sugieren que en los gránulos pequeños y con bajos contenidos de amilosa, la introducción de los grupos acetilo se favorece dando como resultado un alto grado de sustitución (Singh *et al.*, 2004a). Otros autores realizaron la acetilación de tres fuentes de almidón (papa, maíz y arroz), en los cuales se encontró que presentaban grados de sustitución diferentes después de ser modificados bajo las mismas condiciones (Singh *et al.*, 2004 a, b; Sodi y Singh, 2005).

Por otro lado, se encontró que la proporción de amilosa, amilopectina, el empaquetamiento o arreglo estructural de los gránulos y la presencia de lípidos, tienen un papel importante en el grado de sustitución de las diferentes fuentes de almidón; la

concentración del agente químico sustituyente y la fuente botánica, son importantes para llevar a cabo la acetilación de almidón, debido a que algunos almidones presentan mayor susceptibilidad a la modificación (Phillips *et al.*, 1999; Singh *et al.*, 2004a; Singh *et al.*, 2004b).

En un estudio realizado en almidón de papa y maíz, se encontró que almidón de maíz presentó mayor resistencia a ser acetilado que el almidón de papa; la adición de anhídrido acético al 4% provocó la fusión de los gránulos en el almidón de papa, mientras que los gránulos de almidón de maíz tienden a fundirse a concentraciones del 8 % ó mayores (Singh *et al.*, 2004a). La fusión y la rugosidad aparente de los gránulos son algunas deformaciones que aparecen en la superficie de los gránulos durante la acetilación, debido a la gelatinización superficial provocada por la adición del NaOH utilizado para mantener las condiciones alcalinas durante la acetilación (Singh *et al.*, 2004).

Los métodos de modificación como la acetilación e hidroxipropilación incrementan la claridad de los geles de almidón (Kuar *et al.*, 2004; Lawal, 2004; Singh *et al.*, 2004; Singh *et al.*, 2004). La sustitución química de los grupos OH en las moléculas de almidón por la acetilación, impide la formación de una estructura ordenada seguida de la gelatinización, retardando la retrogradación, dando como resultado una pasta más fluida y clara por más tiempo (Lawal, 2004).

Se han encontrado estudios en donde la fuente de almidón, distribución de tamaño de los gránulos, contenido de amilosa y grado de sustitución introducido durante la modificación, son los factores más importantes que afectan la claridad de los geles de los almidones acetilados (Singh *et al.*, 2007). Singh *et al.* (2004), reportaron que los almidones acetilados de papa presentaban geles más claros que los obtenidos del almidón de maíz acetilado, estos dos materiales fueron modificados bajo las mismas condiciones de reacción.

Bello-Pérez *et al* (2000b), obtuvieron almidones acetilados de plátano y maíz a los cuales les realizaron estudios sobre sus propiedades fisicoquímicas y funcionales, en donde

ellos compararon la acetilación a bajos grados de sustitución de almidón de maíz y plátano, encontrando que el GS fue similar en ambas fuentes, las cuales fueron sometidas a las mismas condiciones de reacción. Sin embargo, los resultados obtenidos en ambas fueron diferentes, observando que el almidón de plátano tiene mayor estabilidad en la retrogradación, menor capacidad de retención de agua y mayor solubilidad. Por su parte Núñez-Santiago *et al.*, 2010 realizaron la acetilación de almidón de maíz y cebada con anhídrido acético y acetato de vinilo con el fin de conocer el efecto del agente químico sobre las propiedades de las muestras, en donde encontraron que el almidón acetilado de cebada presento cambios significativos en sus características fisicoquímicas y moleculares que el almidón maíz.

El almidón de plátano acetilado se ha utilizado para elaborar películas biodegradables, debido a que este tipo de materiales presentan propiedades mecánicas y de barrera adecuadas; las películas elaboradas con este tipo de almidón cuentan con una superficie más suave comparadas con las preparadas con almidón oxidado y nativo de plátano; el uso de polímeros biodegradables como el almidón de plátano modificado químicamente es factible para la elaboración de películas biodegradables (Vargas-Torres *et al.*, 2007). Guerra Della Valle *et al.* (2008), realizó la evaluación de las características morfológicas y moleculares del almidón de plátano (*Musa paradisiaca*) modificado a diferentes niveles de acetilación; en el estudio morfológico se encontró que el daño en el gránulo de almidón acetilado de plátano fue superficial.

2.6 Caracterización morfológica, molecular y estructural del almidón

La morfología y micro-estructura de los gránulos de almidón dependen de la fuente botánica de la que se obtengan (Chen *et al.*, 2006).

2.6.1 Características morfológicas

La estructura interna de los gránulos se ha estudiado por medio de la microscopia electrónica de barrido (SEM) por una hidrólisis parcial con ácido y/o α -amilasa (French,

1984; Nara y Tsu, 1983). Como resultado se observó que los gránulos de almidón presentan una región cristalina ordenada y una región amorfa, en donde las cadenas del polímero están menos ordenadas y más susceptibles al ataque enzimático y ácido (Chen *et al.*, 2006). Los anillos concéntricos del almidón pueden ser observados con microscopía óptica. Cuando se observa bajo microscopía de luz polarizada, la mayoría de los gránulos muestran la cruz de malta, como consecuencia de su orden cristalino (Gallan *et al.*, 1997).

La modificación del almidón provoca cambios físicos y químicos en la superficie de contacto del agente químico. La microscopía electrónica de barrido (MEB) tiene un papel importante en el entendimiento de la estructura molecular de los almidones modificados. Esta técnica es utilizada para detectar cambios en la morfología y superficie provocados por la modificación química (Kuar, 2004, Kim *et al.*, 1992). Los almidones químicamente modificados pueden presentar cambios en su arreglo molecular y estructural como resultado del tratamiento, sin embargo esto no ocurre a un mismo nivel en la misma muestra debido a que estructuralmente no son homogéneos (French, 1984). Por otro lado, también la microscopía de luz polarizada ha sido utilizada para conocer la organización de las moléculas, su orientación radial y del arreglo de los cristales de la amilopectina en el gránulo de almidón en los principales ejes, esta información es reflejada por la birrefringencia mejor conocida como cruz de malta (French, 1984).

La morfología de los gránulos de almidón acetilado va cambiando conforme al grado de sustitución (GS 2.23). La estructura que presentan es porosa; sin embargo, cuando estos son modificados a bajos GS la estructura no se ve afectada (Xu *et al.*, 2004).

En el estudio morfológico de almidones acetilados de plátano y maíz a diferentes grados de sustitución, se encontró que el efecto en el almidón de plátano es superficial, mientras que en el de maíz es interno, esto es debido a la presencia de los poros o canales en su superficie del almidón de maíz (Guerra-DellaValle *et al.*, 2008).

2.6.2 Características moleculares

2.6.2.1 Cristalinidad del almidón

Los almidones presentan estructuras cristalinas y no cristalinas, la relación de estas estructuras es el principal factor que determina las propiedades del almidón. Esas estructuras dan como resultado un patrón típico de difracción de rayos X, dependiendo de la fuente de almidón en estudio. La difracción de rayos X ha llegado a ser una técnica bien establecida para estudiar el nivel cristalino de los polímeros (ordenamiento de largo rango); también ha sido utilizada como una herramienta para medir el grado de gelatinización, además de dar información de su estructura, (Ottenhof, 2003). Los gránulos de almidón presentan diferentes tipos de cristalinidad, mostrando patrones de difracción tipo A, B y C, estos patrones dependen de la longitud de las cadenas y las ramificaciones de la amilopectina.

Las cadenas externas principalmente de la amilopectina forman dobles hélices, las cuales conforman modelos de estructura ordenada que son entidades cristalinas, que presentan dos tipos principales de patrón de difracción de rayos X: el tipo A- el cual se ha encontrado en cereales, el B- en tubérculos, se ha encontrado un tercero; el tipo C-, que es una mezcla de los tipos A- y B- (Figura 5) (Tester y Karkalas, 2004). El almidón con cadenas cortas exhibe un patrón de difracción tipo A-, y los que presentan longitudes de cadena intermedia y larga muestran patrones de difracción tipo B- y tipo C- (Zobel, 1988b).

El arreglo de las dobles hélices dentro de la estructura polimórfica tipo A- es relativamente compacta con bajos contenidos de agua (de 4-6 moléculas de agua por hélice) (Figura 6); el tipo B- presenta una estructura más abierta, por lo tanto hay mayor cantidad de agua, haciéndola una hélice hidratada (36 moléculas de agua por hélice) (Pérez e Imberty, 2000). En un estudio realizado con diferentes fuentes de almidón nativo y contenidos de amilosa y amilopectina, se encontró que los almidones waxy tienen cristalinidad mayor que los altos en amilosa; esto indica que la relación entre la

cristalinidad y la cantidad de cadenas de amilopectinas del tipo B1, son las responsables de la formación de los cristales (Hizukuri, 1985).

En un estudio realizado por Kuakpetoon y Wang. (2001), en almidones de papa, maíz y arroz oxidados con 0.8 y 2 % de NaOCl, encontraron que el patrón de difracción de rayos X no fue afectado por la modificación. Lawal. (2004), realizó un estudio en almidón acetilado de híbridos de maíz, en el cual encontró que el patrón de difracción de rayos X era similar entre el almidón nativo y el modificado; también se reportó que las muestras presentaban características similares a la de los cereales. Se realizó la modificación del almidón de chícharo de diferentes variedades con anhídrido acético y acetato de vinilo, y se llevó a cabo la separación de las fracciones y tamaño de gránulos de los almidones modificados. Se encontró que la acetilación no afectó el patrón de difracción de rayos X, el cual es un indicativo de que los reactivos no tienen efecto en la región cristalina de los gránulos cuando los almidones son ligeramente sustituidos ($GS < 0.1$) (Huang *et al.*, 2007).

Por otro lado, Guerra-DellaValle *et al.* (2008), encontraron cambios en el patrón de difracción de rayos X del almidón acetilado; este cambio fue relacionado con la pérdida de la estructura cristalina del almidón; dicho fenómeno fue más claro en almidón de maíz que en almidón de plátano, también se encontró, que al hacer reaccionar el almidón durante 5 h, el almidón de maíz presentó un patrón de difracción tipo amorfo, esto debido a que este material es más susceptible a la modificación por acetilación. En otra investigación, se encontró que la distribución de los grupos acetilos no sólo difiere a nivel molecular, sino también a nivel granular entre la modificación con anhídrido acético y acetato de vinilo (Huang *et al.*, 2007).

En un estudio realizado en harina de papa y camote, se encontró que el espectro de infrarrojo (IR) mostró la sensibilidad que tienen las moléculas a los cambios en la estructura molecular de las hélices de las cadenas de amilosa y amilopectina, así como también en la cristalinidad y retrogradación (Goodfellow y Wilson, 1990 y Van Soest *et al.*, 1994). En las muestras modificadas, se observó claramente que la vibración de los enlaces O-H, C-H y del esqueleto glucosídico fue a las absorbancias $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$; $2800 -$

3000 cm^{-1} y 900 – 950 cm^{-1}), respectivamente; los cambios en las absorbancias a 1020 cm^{-1} están asociados a la flexión y deformación del enlace C-O-H y a 1640 cm^{-1} con la vibración del enlace (O-H), indicando la ruptura de los enlaces hidrogeno intra e inter molecular entre el almidón y el agua, los cuales se acompañan de la transición de fase en las muestra modificadas. También se observó que durante el proceso de modificación hay cambios en la conformación de las hélices cuando la orientación molecular y la cristalinidad de los almidones se han perdido, esto fue posible debido a la sensibilidad del espectro de infrarrojo (corto alcance). A las absorbancias 1050, 1080 y 1020 cm^{-1} se encuentra la huella digital del almidón (Ramesh-Yadav *et al.*, 2007). Por otro lado Singh *et al.*, (2011) encontraron que en almidón acetilado de sago con anhídrido acético y piridina como catalizador la intensidad de los picos a longitudes de onda de 1748 y 3444 cm^{-1} hacen referencia a la esterificación del grupo carbonilo y la presencia de enlaces puente hidrogeno del grupo hidroxilo, los cuales al incrementar su intensidad aumenta el GS.

La espectroscopia de infrarrojo y la resonancia magnética nuclear han sido utilizadas para estudiar la reacción de acetilación. La espectroscopia de infrarrojo da a conocer que se lleva a cabo la sustitución del material por la acetilación mientras que con RMN se ha obtenido información que la acetilación se llevó a cabo en bajo grado de sustitución (Adebajo y Frost, 2004)

2.6.3 Características estructurales

Los gránulos de almidón están organizados en diferentes niveles estructurales. El primer nivel incluye el crecimiento de los anillos amorfos cristalinos (Yamaguchi *et al.*, 1979). Estudios realizados con microscopia de fuerza atómica sugieren que ambas estructuras están construidas por blockets o racimos (Balwin *et al.*, 1998; Gallant *et al.*, 1997). Las partículas elípticas de la amilopectina de 400 nm fueron observadas dentro de los gránulos de almidón durante la gelatinización (Atkin *et al.*, 1997).

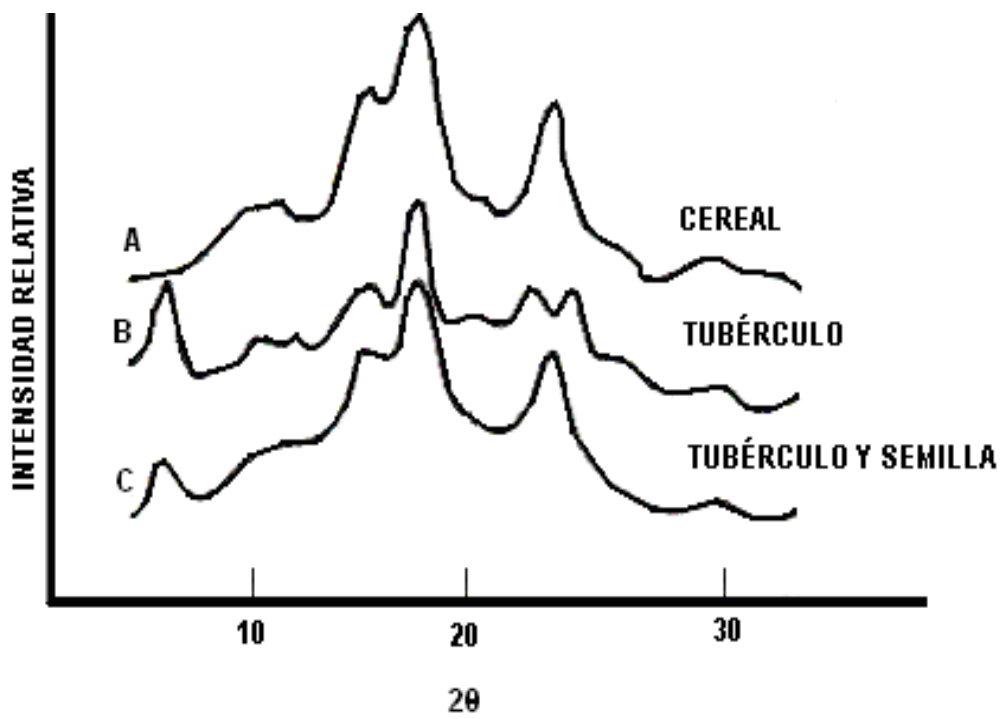


Figura 5. Patrones de difracción de rayos X de los almidones del tipo A, B y C.

Fuente: Hizukuri, 1986.

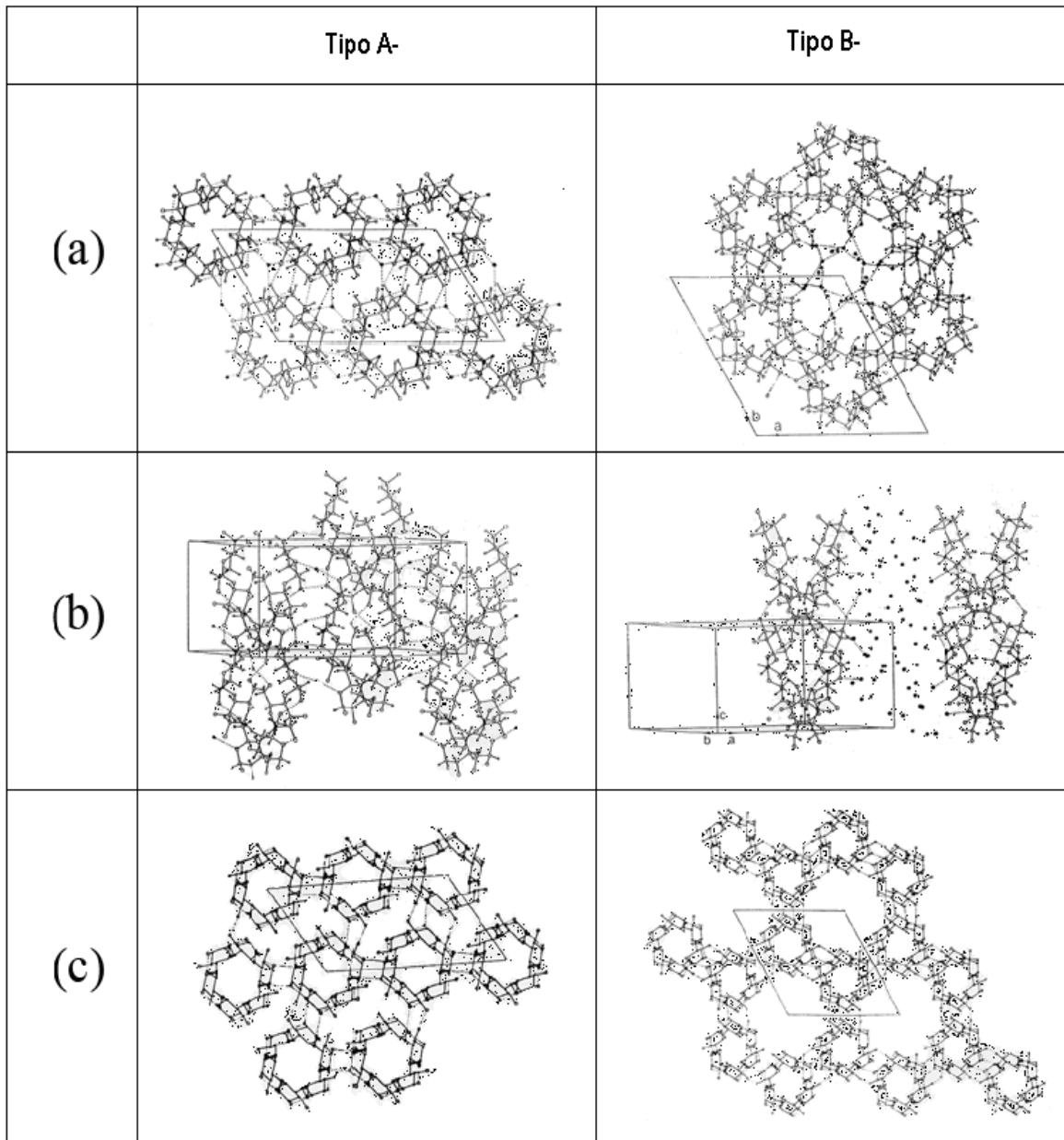


Figura 6. Estructura de los cristales polimorfos A- y B-; (a) (b) proyección de la estructura plana (a, b) y (c) representación de las dobles hélices.

Fuente: Imberty *et al.*, 1991.

La arquitectura molecular de los anillos amorfos no es conocida, pero la existencia de los bloques o racimos indican cierto grado de organización en el área. En la región cristalina de los puntos de ramificación de la amilopectina, los componentes de los gránulos de almidón están organizados en un segundo nivel de las regiones amorfas y cristalinas (Gallan *et al.*, 1997).

En el exterior las cadenas lineales de la amilopectina se encuentran como dobles hélices en la lamela cristalina, y las cadenas están unidas a los racimos por los enlaces α -D-(1-6). Principalmente encontradas en las regiones amorfas (Imberty *et al.*, 1991). En almidones de cereales algunas ramificaciones son encontradas dentro de la lamela cristalina (Jane *et al.*, 1997). Las cadenas cortas de la amilopectina están arregladas en racimos, en donde las cadenas grandes están unidas a los racimos (Hizukuri, 1986). Los segmentos de cadenas largas internas como las encontradas entre los racimos fácilmente interactúan con los nueve subsitios de las alfa-amilasas de *Bacillus amyloliquefaciens* (Robyt y French, 1963). Como resultado del intervalo de las α -dextrinas se producen de unidades de D-glucosa de los racimos aislados (Bertof y Spoof, 1989; Zhu y Bertof, 1996).

2.6.3.1 Relación estructura-función

La relación estructura función del almidón ha ido cambiando constantemente, ya que en los 60's se reportó la importancia del tamaño y la forma de los gránulos en las propiedades funcionales del almidón. Más tarde en los 70's, se resaltó la importancia de la relación amilosa/amilopectina sobre las propiedades funcionales; a finales de los 80's y principios de los 90's, los estudios se enfocaron al conocimiento de la longitud promedio de las cadenas de la amilopectina, la relación de las cadenas cortas/largas, el grado de ramificación, además como influyen en las propiedades funcionales la masa molar de los componentes del almidón (Bello-Pérez, 2002). En la actualidad los estudios del almidón se han enfocado en relacionar la M_M y el R_G de los almidones de varias fuentes botánicas, con las ramificaciones presentes en la amilosa y la amilopectina, además de investigar los diversos métodos de solubilización para poder dar valores reales (Yoo y Jane, 2002; Han y Lim, 2004; Han *et al.*, 2005; Chen y Bergman, 2007).

La relación de las cadenas A:B, cuyo intervalo es de 2.6:1.0 ó 1.0-1.0, se ha utilizado como patrón para verificar o rechazar diferentes modelos estructurales de la amilopectina (Eliasson *et al.*, 1987). La difracción de rayos X también ha sido utilizada para conformar el modelo de grupos y el papel de la amilopectina en la cristalinidad del almidón. El tipo de cristal de la amilopectina depende de la masa molar promedio y la longitud de las cadenas. Los cambios en la distribución de las longitudes de cadena siguen un mecanismo de control fino, el cual difiere ligeramente en las especies botánicas estudiadas; en esto está involucrada la biosíntesis de la amilopectina; además, se puede concluir que la longitud de las cadenas de la amilopectina es un factor intrínseco que determina la estructura cristalina de los gránulos.

La variación regular de la estructura molecular de la amilopectina, es importante para entender las propiedades funcionales del almidón (Bello-Pérez, 1995). Yuan *et al.* (1993), realizaron un estudio con amilopectinas de diferentes genotipos de almidón de maíz ceroso, en el cual encontraron que presentaban una mayor cantidad de cadenas largas mostraban una mayor tendencia a retrogradar que aquellas con una mayor proporción de cadenas cortas. Ward *et al.* (1994), encontraron en la amilopectina de maíz una mayor tendencia a retrogradar que la amilopectina de trigo, debido a que la amilopectina de maíz presentaba una alta proporción de cadenas con grado de polimerización (GP) de 15-20, siendo más largas que las encontradas en la amilopectina de trigo (GP 9-13).

Los cambios en la estructura de los gránulos de almidón, causados por la modificación química, pueden ser importantes para entender las propiedades funcionales y con esto desarrollar almidones modificados con propiedades deseables para la industria (Kim *et al.*, 1992). La distribución de los sustituyentes químicos incorporados o introducidos en las cadenas de amilosa y amilopectina, puede estar afectada por los canales o poros presentes en algunos gránulos de almidón; la proporción de amilosa y amilopectina y su arreglo, la naturaleza de la superficie de los gránulos y su hinchamiento son importantes en la modificación química de los almidones (BeMiller, 1997; Kavitha y BeMiller, 1998). Técnicas espectroscópicas como la resonancia magnética nuclear (Heins *et al.*, 1998; Xu y Seib, 1997) o espectrometría de masas /cromatografía de gas (Richardson

et al., 2000; Wilke y Mischnick, 1997) pueden ser útiles para la determinación de la distribución de los grupos sustituyentes a nivel monomérico. Los métodos utilizados para el estudio de la distribución de los sustituyentes a lo largo de las cadenas de los polímeros, se basa en la degradación parcial del polímero por hidrólisis ácida (Arisz, Kauw, y Boon, 1995; Mischnick y Kuhn, 1996) o por degradación enzimática (Kavitha y BeMiller, 1998; Wilke y Mischnick, 1997; Steeneken y Woortman, 1994; van der Burgt *et al.*, 1998).

Van der Burgt *et al.* (2000), realizaron un estudio con almidón metilado el cual fue tratado con dimetil sulfato, posteriormente se realizó la separación de las fracciones del almidón (amilosa y amilopectina), dichas fracciones fueron estudiadas con diversas técnicas tales como resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia de masa de fuerza atómica (FABMS), espectroscopia de masas GLC, con las cuales encontraron que la distribución de los grupos sustituyentes en el almidón metilado se lleva a cabo en las dos fracciones, esta información despierta el interés de los investigadores por conocer o llegar a entender la relación entre la estructura molecular y las propiedades funcionales del almidón modificado, como son la viscosidad o estabilidad de los geles de almidón.

En almidón acetilado se estudió la distribución de los grupos acetilos por medio del análisis cromatográfico (espectrometría de masas); en este trabajo se utilizó a la amilosa y amilopectina aisladas, las cuales fueron hidrolizadas con α -amilasa; los resultados obtenidos demostraron que la distribución de los sustituyentes dependen principalmente del agente químico utilizado para llevar a cabo la sustitución, los cuales no fueron afectados por el tamaño de gránulo. También, se encontró que la distribución de los grupos acetilos se lleva a cabo en ciertas partes del gránulo. La cantidad de grupos acetilos tiene poco impacto sobre las propiedades de formación de pastas; sin embargo, el agente químico empleado es un factor importante que influye en las propiedades fisicoquímicas y funcionales de los almidones acetilados (Huang *et al.*, 2007).

En un estudio realizado sobre las características de harinas de papa y camote modificadas por acetilación y modificación enzimática; los resultados obtenidos del fraccionamiento (amilosa y amilopectina) con sepharosa CL-2B mostró que el contenido de

moléculas con alto peso molecular en la fracción disminuyó, con un incremento proporcional de la fracción de carbohidratos de bajo peso molecular; sin embargo, los resultados obtenidos de la espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (EITF) indican que hubo cambios en la cristalinidad de los almidones modificados. En este mismo estudio se encontró que la presencia de grupos sustituyentes en harinas acetiladas influyen en la digestibilidad, mientras que las muestras modificadas por métodos enzimáticos son completamente digestibles (Ramesh-Yadav *et al.*, 2007).

Biliaderis, (1982) realizó un estudio en almidones acetilados en donde encontró que la más alta sustitución ocurre únicamente en ciertas partes de la amilopectina y asume que la acetilación del almidón de chícharo fue suave y ocurrió exclusivamente en el exterior de las lamelas de los gránulos. En almidones acetilados con GS altos, se encontró por medio del análisis con RMN, que los residuos de glucosa son sustituidos de igual manera en las posiciones 2 y 3; sin embargo, cuando el almidón es hidroxietilado, la posición 2 es la más sustituida (Heins *et al.*, 1998).

Los almidones acetilados con alto grado de sustitución presentaron un incremento en la eficiencia de reacción (ER) y el grado de sustitución (GS) cuando se incrementaba la cantidad de reactivo. Algunas propiedades estructurales de los almidones con GS 0.57-2.23 fueron investigadas, los resultados obtenidos mostraron que al incrementar el GS la estructura cristalina es convertida a amorfa, estos resultados fueron corroborados con los obtenidos por espectroscopia de infrarrojo en donde los picos encontrados incrementaban con el aumento del GS (Xu *et al.*, 2004).

2.6.3.2 Dispersión de luz estática (DEL)

En los últimos años el uso que se le ha dado a los polisacáridos requiere del estudio de su comportamiento en el espacio tridimensional los cuales han demostrado que en las cadenas flexibles no polares de los polisacáridos, su naturaleza química juegan un papel irrelevante, mientras que las propiedades topológicas gobiernan el comportamiento global entre las cuales se encuentra el ángulo de enlace, los puntos de ramificación, las secciones

de la cadena entre los puntos de ramificación, el volumen que es ocupado por una macromolécula y el radio de giro (Bello-Pérez, 1995).

Las partículas suspendidas en cualquier instante tienen una serie particular de posiciones dentro del volumen de desvío. Las partículas desvían la radiación del detector, las fases relativas de las ondas desviadas cambian debido a que las fases incidentes difieren en esas posiciones, así como también en las distancias partícula-detector (Bello-Pérez, 1995). La dispersión de luz estática (DEL) permite obtener la masa molar (M_M) y el radio de giro (R_G), el cual es la raíz cuadrada de la distancia media de los diferentes elementos desviados a partir de cada centro de la masa (Figura 7). La determinación del índice de refracción se basa en la polaridad de las moléculas en donde, entre más grande es la polaridad de la macromolécula, mayor es la intensidad de la luz que se dispersa. Por lo tanto, para caracterizar la dispersión de una macromolécula en solución, es necesario conocer su polaridad, la cual se obtiene midiendo índice de refracción (dn), el cambio del índice de refracción de la solución con respecto al cambio de la concentración molecular dc , y así obtener el dn/dc .

El detector de índice de refracción es capaz de medir las diferencias en el índice de refracción entre el disolvente y la solución, ya que el índice de refracción de la solución cambia a medida que lo hace la concentración de un soluto diluido. De esta manera se puede conocer el incremento de índice de refracción dn/dc (Wyatt, 1993).

2.7 Propiedades fisicoquímicas

Las propiedades físicas del almidón incluyendo las características reológicas y viscoelásticas, dependen del contenido y estructura de la amilosa y amilopectina (Lu *et al.*, 2008). La viscosidad y las propiedades del gel del almidón gelatinizado tienen un papel importante en el procesamiento del almidón en la industria alimenticia y está ampliamente influenciado por la forma del granulo, la capacidad de hinchamiento, el arreglo de la amilosa y amilopectina y la interacción de la estructura granular del almidón.

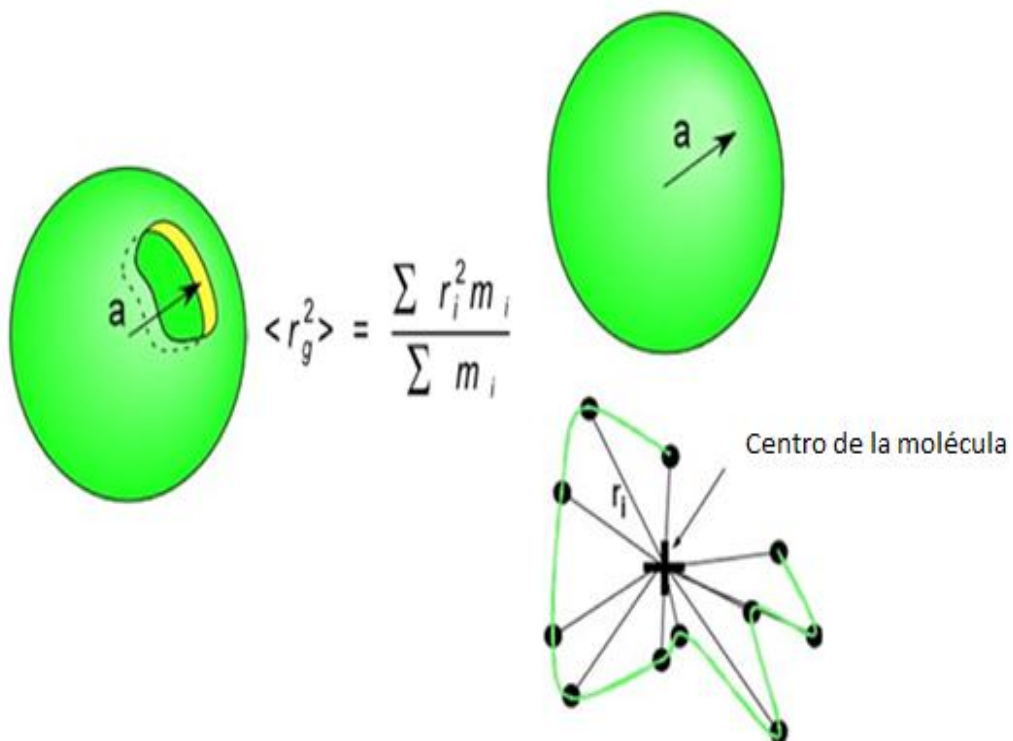


Figura 7. Representación esquemática del radio de giro

Fuente: Wyatt, 1993.

Las propiedades funcionales de los almidones como el hinchamiento, solubilidad y claridad de los geles, son afectadas por la modificación química. Los cambios en esas propiedades dependen del método de modificación y el reactivo utilizado para la sustitución del almidón. Las modificaciones químicas tales como la acetilación y la hidroxipropilación incrementan la capacidad de hinchamiento y solubilidad, mientras que el entrecruzamiento provoca la disminución de dicho comportamiento.

2.7.1 Calorimetría de barrido diferencial (CBD)

La calorimetría de barrido diferencial (CBD) es comúnmente utilizada para detectar la transición de fase que ocurre durante de la gelatinización del almidón. Los estudios calorimétricos realizados en almidones modificados, mostraron que se alteran las temperaturas de transición (temperatura de inicio T_0 , temperatura de pico T_p y temperatura de conclusión T_c) y su entalpía.

La gelatinización es una propiedad importante que varía con respecto a la composición química (proporción de amilosa y amilopectina, fósforo, lípidos, proteínas, enzimas, etc.), la estructura molecular de la amilopectina, longitud de las cadenas, grado de ramificación, peso molecular, arreglo del gránulo (proporción amorfa y cristalina), morfología del gránulo y distribución de tamaño de los gránulos (Kuar *et al.*, 2002, 2004, 2005a, 2005b; Krueger *et al.*, 1987; Singh y Singh, 2001; Singh *et al.*, 2003; Singh *et al.*, 2004 a; Singh *et al.*, 2004 b; Singh *et al.*, 2004 c; Tester, 1997). El hinchamiento y la destrucción de la región amorfa del almidón se pierden a más bajas temperaturas en los almidones nativos que en los modificados; dicho comportamiento es promovido por la sustitución que ocurre principalmente en la lamela amorfa de los gránulos. Los estudios de gelatinización de los almidones de frijol Mucuna y Jack bean acetilado revelaron que en estos disminuyó la T_0 , T_p y T_c (Adebowale y Lawal, 2003; Betancur-Ancona *et al.*, 1997).

En los almidones con altos grados de sustitución de grupos acetilos, se presentó una disminución en la temperatura de pico y entalpía de gelatinización. La disminución de dichos parámetros provocados por la acetilación dio como resultado la ruptura de las dobles

hélices de la amilopectina, el cual es cuantificado por los valores bajos de T_0 , T_p y T_c (Adebowale y Lawal, 2003). Las bajas temperaturas de transición encontradas en el almidón acetilado han sido observadas en diferentes fuentes de almidón; como el almidón de papa acetilado que mostró cambios en sus propiedades térmicas comparado con el almidón de maíz y arroz (Singh *et al.*, 2004; Singh *et al.*, 2004a; Sodhi y Singh, 2005).

La diferencia en la estructura del gránulo, la presencia o en ausencia de lípidos, grado de sustitución, proporción de amilosa y amilopectina, influyen cuando los geles de almidón son recalentados en el CBD, en donde ocurre una transición endotérmica que no está presente durante la gelatinización. Tales transiciones son generalmente atribuidas a la fusión de las amilopectina recristalizada. Las propiedades de retrogradación de los almidones están relacionadas directamente con el arreglo estructural de las cadenas de la región amorfa y cristalina de los gránulos de almidón, las cuales están ampliamente involucradas durante la gelatinización en donde se lleva a cabo el rompimiento de las cadenas, mientras que la interacción ocurre entre el almidón y los geles de almidón almacenados (Perera y Hoover, 1999).

2.7.2 Reología

Los almidones modificados presentan propiedades de viscosidad únicas con el cambio de temperatura, concentración y velocidad de corte (Nurul *et al.*, 1999). Estos parámetros pueden ser medidos en términos de curvas de viscosidad de las pastas (graficando viscosidad y temperatura) obtenidas por el viscoamilógrafo brabender o por un analizador rápido de viscosidad (RVA) y/o un reómetro. La información obtenida de las curvas de viscosidad es muy importante cuando un almidón es considerado como un posible componente de un producto alimenticio (Adebowale y Lawal, 2003). Las propiedades viscoelásticas de los almidones modificados presentan diferencias significativas con respecto a los almidones nativos cuando son sometidos a ciclos de calentamiento-enfriamiento en el reómetro (Kaur *et al.*, 2004; Singh *et al.*, 2004).

El comportamiento viscoelástico de las pastas del almidón, el cual está dado por el contenido de amilosa, distribución de tamaño del gránulo, la fracción del volumen granular, forma, interacción gránulo-gránulo y fase viscosa continua (Kaur., 2004; Morikawa y Nishinari, 2002; Okechukwu y Rao, 1995; Singh y Kaur, 2004c; Singh *et al.*, 2003).

En las pruebas reológicas dinámica se realiza un barrido de frecuencia y temperatura a las suspensiones de almidón; en donde G' es el módulo de almacenamiento, el cual es una medida de la energía almacenada en el material la cual es recuperada del ciclo de deformación sinusoidal, mientras que (G'') es la proporción medida del módulo de pérdida ó energía disipada durante el ciclo (Ferry, 1980). La relación que hay entre el módulo de almacenamiento y módulo de pérdida (G'/G'') es definida como $\tan \delta$. Por otro lado, durante las pruebas reológicas dinámicas G' incrementa progresivamente hasta alcanzar su valor máximo a cierta temperatura y si se continua con el calentamiento este disminuye.

El incremento inicial del valor de G' se atribuye al hinchamiento del gránulo; mientras que con el incremento de la temperatura G' disminuye, lo cual indica que la estructura se destruyó dando como resultado la formación de un gel. Esta destrucción es debido a la fusión de la región cristalina que permanecía en los gránulos hinchados permitiendo su deformación (Singh *et al.*, 2007). Los parámetros tales como G' (módulo viscoso) y G'' (módulo elástico) de los almidones acetilados, hidroxipropilados y entrecruzado de diferentes fuentes de almidón aumenta hasta su punto máximo el cual disminuye si se continua con el calentamiento; esto confirma que los almidones modificados siguen los mismos parámetros reológicos que los almidones nativos.

La temperatura máxima de G' alcanzada en los almidones modificados disminuye significativamente en la acetilación o hidroxipropilación, el cual incrementa después del entrecruzamiento (Kaur *et al.*, 2004; Kaur *et al.*, 2005a; Singh *et al.*, 2004). Estos cambios pueden ser explicados con las mismas bases utilizadas en las propiedades térmicas y de empastado de los almidones modificados. La acetilación del almidón de maíz y de papa da

como resultado un incremento mayor en el módulo elástico y viscoso (G' y G'') y una disminución en $\tan \delta$.

2.8 Aspectos nutricionales y toxicológicos

Los almidones modificados para el uso en alimentos contienen únicamente pequeñas cantidades de grupos sustituyentes, los cuales han sido utilizados como ingrediente seguro en alimentos. El grado de sustitución máximo permitido para almidones acetilados y almidones fosfatos e hidroxipropilados en la industria de los alimentos es de 2.5, 0.4 y 10 %, respectivamente (FAC, 1980). La legislación aprobó el uso de derivados de almidón para la formulación de alimentos, pero este aún se encuentra en debate. Sin embargo, diversos investigadores han obtenido derivados de almidón con múltiples modificaciones, los cuales han sido preparados y caracterizados (Tharanathan, 2005). Algunos derivados de almidones han sido utilizados como sustitutos de grasas. Esos derivados son parcial ó totalmente indigeribles, además proporcionan a los alimentos cero calorías (Tharanathan, 2005).

Muchos estudios sugieren que los efectos fisiológicos de los almidones modificados son afectados por el tipo de modificación (Ebihara *et al.*, 1998). La acetilación del almidón provee propiedades insulinémicas y glucémicas a los alimentos; en otros estudios, se encontró que los almidones que son de lenta digestión pueden ser utilizados como tratamiento de padecimientos como la diabetes *mellitus* (Raben *et al.*, 1997; Wolf *et al.*, 1999).

III. JUSTIFICACIÓN

El almidón ha sido utilizado en la industria de los alimentos; sin embargo, presenta algunas limitantes para su uso. En este sentido, se ha buscado modificar sus propiedades fisicoquímicas y funcionales a través de métodos físicos, enzimáticos y químicos, con el fin de obtener un almidón con propiedades versátiles. La mayoría de los métodos de modificación química tiene efecto principalmente en las regiones amorfas del gránulo de almidón. Por lo que es importante conocer cómo actúa la modificación sobre la amilosa y la amilopectina en el almidón de plátano. La modificación química permite obtener almidones con mejores propiedades funcionales y por lo tanto con mejores características. Sin embargo, son escasos los estudios que hay sobre la estructura del almidón de plátano acetilado y su influencia en el mejoramiento de sus propiedades funcionales.

Por otro lado se están buscando fuentes alternativas de almidón, que presenten nuevas y mejores propiedades funcionales, además de aprovechar los recursos regionales y darles valor agregado.

IV. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Conocer el efecto de diferentes grados de acetilación sobre las características fisicoquímicas, morfológicas, moleculares y estructurales del almidón de plátano macho (*Musa paradisiaca* L).

4.2 Objetivos específicos

Realizar la modificación química del almidón de plátano por el método de acetilación para obtener un almidón con diferentes grados de sustitución (bajo y alto).

Caracterizar fisicoquímicamente el almidón de plátano acetilado utilizando la calorimetría de barrido diferencial, reología oscilatoria, analizador rápido de viscosidad (ARV), para saber de qué manera afecta el grado de sustitución al gránulo de almidón y sus componentes.

Conocer la morfología del almidón de plátano acetilado a través de diversas técnicas microscópicas, la microscopia de luz polarizada y microscopia electrónica de barrido, para conocer el efecto de la acetilación sobre los gránulos de almidón.

Caracterizar molecularmente el almidón de plátano acetilado a través de la difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo para establecer el patrón de sustitución durante la acetilación.

Caracterizar estructuralmente el almidón de plátano nativo y acetilado mediante la determinación de su peso molecular y el radio de giro.

V. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Aislamiento del almidón de plátano

El almidón nativo se aisló a nivel planta piloto por el método propuesto por Flores-Gorosquiera *et al.*, (2004). Los plátanos se pelaron, se cortaron en trozos de 5 a 6 cm³ (100 Kg de peso total), inmediatamente después se sumergieron en una solución de ácido cítrico (3 g/L) (600 g de fruto por litro de solución). Posteriormente fue molido en una licuadora tipo industrial, a velocidad baja durante 2 min. El homogenizado se tamizó consecutivamente en mallas de 40, 100 y 200 U.S hasta que el agua del lavado fue clara. Posteriormente los sedimentos de las mallas 100 y 200 U.S se centrifugaron a 10750 rpm. Se maceraron, tamizaron y centrifugaron en dos ocasiones; finalmente se pasaron a un secador por aspersion, utilizando una concentración de sólidos en la línea de llenado entre 30 y 40 %, a una temperatura de entrada del aire entre 130 y 150 °C, y una temperatura de salida entre 70 °C y 80 °C, con velocidad de flujo de 1 L/min. Finalmente, el polvo obtenido se pasó a través de una malla 100 U.S y se almacenó a temperatura ambiente en frascos de vidrio.

5.2 Acetilación del almidón

La modificación por acetilación de los almidones se realizó mediante la metodología propuesta por (Mark y Mehlretter, 1972) con algunas modificaciones. Se pesaron 50 g de almidón en base seca (bs), se mezclaron con 400 mL de anhídrido acético (Reasol, MR) dentro de un matraz de reacción con 3 bocas con agitación (constante) a 200 rpm con un mezclador (Ika-Werke, Cincinnati, Oh.), después se homogenizó durante 5 min, se agregaron 7.5 g de NaOH al 50% por gramo de almidón. La temperatura se incrementó a 120° C (en un baño con aceite), la cual se alcanzó aproximadamente en 15 min, al llegar a esta temperatura se contabilizó el tiempo de reacción (30 min para obtener almidones con bajo grado de sustitución y 5 h para obtener los de alto grado de sustitución).

Al finalizar el tiempo se retiró la reacción del calor para disminuir la temperatura a 50° C, posteriormente se precipitó el almidón con 300 mL de alcohol etílico 96 % para detener la reacción. La solución resultante fue centrifugada por medio de la cual se llevó a cabo el lavado del residuo con alcohol y posteriormente con agua hasta eliminar la mayor parte de anhídrido acético.

Después de los lavados, la pasta de almidón resultante se secó en una estufa a una temperatura de 50° C durante 24 h. Finalmente el almidón modificado fue molido y tamizado con una malla de 50 (US) con el fin de obtener un tamaño de partícula homogénea.

5.2.1 Determinación de grupos acetilos

Se pesó 1 g de almidón nativo y modificado (bs) y fue transferido a un matraz Erlenmeyer de 250 ml. Se le agregaron 50 ml de agua destilada, unas gotas de fenolftaleína y se neutralizó con NaOH 0.1 N hasta que permaneció un color ligeramente rosado. Después se le adicionaron 25 ml de NaOH 0.45 N y se agitó vigorosamente la suspensión con un agitador magnético durante 30 min. Transcurrido el tiempo, las muestras saponificadas se valoraron con HCl 0.2 N usando fenolftaleína como indicador. Se valoró al mismo tiempo un blanco, usando el almidón nativo (Whistler1997).

El porcentaje de acetilos representó el por ciento en peso de grupos acetil en el almidón en base seca y fue calculado con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de acetil} = \frac{(\text{mL blanco}) - (\text{mL muestra}) \times N \text{ del HCl} \times 0.043}{\text{g de muestra}(b.s)} \times 100$$

donde:

0.043 = miliequivalentes del grupo acetilo

5.2.2 Determinación del grado de sustitución

El grado de sustitución (G. S.) se determinó por la técnica propuesta por (Wurzburg, 1964), el cual se define como el número promedio de grupos hidroxilos reemplazados por unidad de glucosa y se calcula con la siguiente fórmula:

$$G.S = \frac{162 \times \% \text{ acetil}}{4300 - (42 \times \% \text{ acetil})}$$

Donde:

162 = Peso Molecular de la unidad de anhidro glucosa

4300 = 100 x peso molecular del grupo acetilo

42 = Peso Molecular del Grupo Acetil – 1

5.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (EITF)

Se analizaron los espectros de infrarrojo que se obtuvieron de los almidones nativo y modificados, utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo (Midac, Series M, CA, EUA) equipado con un sistema de pastilla de KBr y sistema de reflectancia total atenuada a una temperatura de 25 ± 2 . Para cada muestra se colectaron 32 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} y de estos se obtuvo un valor promedio. Se trabajó en la región de 400 a 4000 cm^{-1} . De cada muestra se realizó un cuadruplicado.

5.4 Composición química

La composición química de los almidones, nativo y modificados se determinó por los siguientes métodos:

1) Humedad (método 14.004, AOAC, 1980). Se utilizaron 0.5 g de muestra a una temperatura de $110 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h en una estufa.

2) Cenizas (método 32.10, AACC, 2000). Se determinó utilizando la pérdida en peso de 5 g de muestra después de incineración a 600 °C durante 5 h en una mufla.

3) Lípidos (método 7.056, AOAC, 1980). Se determinó utilizando un sistema de extracción soxhlet. Se pesaron 3 g de muestra empleando éter de petróleo como disolvente.

5.4.1 Almidón total

Para determinar la pureza de las muestras de almidón nativo y modificado se les cuantificó el contenido de almidón total (AT) por el método enzimático de (Goñi *et al.*, 1997). Para la realización de esta técnica se pesaron 50 mg de la muestra en tubos para centrifuga con capacidad para 50 mL. Posteriormente se añadieron 3 mL de agua destilada y 3 mL de KOH 4 M, se mezcló y agitó vigorosamente a temperatura ambiente durante 30 minutos. Pasado este tiempo se añadieron aproximadamente 5.5 mL de HCl 2 M y 3 mL de regulador de acetato sódico 0.4 M, después se ajustó el pH a 4.75 y se añadieron 60 µL de suspensión de amiloglucosidasa; se mezcló e incubó a 60 °C durante 45 min en un baño con agitación, seguido de la centrifugación (15 min, 4000 x g) y se recuperación de los sobrenadantes en matraces aforados de 50 mL-, después se adicionaron al menos una vez 10 mL de agua destilada que fueron centrifugados nuevamente con la finalidad de realizar los lavados de la muestra remanente en los tubos. Finalmente se aforó el matraz al volumen adecuado y se evaluó el contenido de glucosa con el reactivo de glucosa oxidasa/peroxidasa (GOD/POD). Para ello: a) en tubos de ensayo, se transfirieron con una pipeta 50 µL del material o agua (el cual se utilizó como blanco), b) se añadió 1 mL del reactivo de glucosa. Los tubos se incubaron en un baño con agitación durante 15 min a 37 °C, c) Se leyó la absorbancia a 510 nm. El porcentaje de almidón total se calculó empleando las siguientes ecuaciones:

$$\mu\text{g glucosa/mL} = \frac{\text{absorbancia del material}}{\text{absorbancia de solución patrón}}$$

5.4.2 Cuantificación de amilosa aparente y amilosa total

La determinación de amilosa aparente se realizó mediante el método descrito por Hoover y Ratnayake (2002). Se pesaron 100 mg de almidón (en base seca) y se disolvieron en 15 mL de DMSO (dimetilsulfóxido) al 90 % en tubos para centrifuga. Posteriormente, se mezcló vigorosamente por 20 min y se calentó en un baño de agua a 85 °C por 15 min, empleando agitación constante. Los tubos fueron enfriados a temperatura ambiente y el contenido se diluyó con agua a 25 mL en un matraz volumétrico. En un matraz de 50 mL se colocaron 600 µL de la solución anterior, y se agregaron 5 mL de la solución I-KI (I₂ 2.5 mM y KI 6.5 mM), para posteriormente ajustar el volumen a 50 mL con agua destilada. Finalmente, las muestras se dejaron 15 min a temperatura ambiente antes de leer las densidades ópticas a 600 nm. El contenido de amilosa total de las muestras de almidón se determinó por el mismo procedimiento del contenido de amilosa aparente, solamente que la muestra fue previamente desgrasada con una mezcla de n-propanol-agua (3:1 v/v) por 7 h. Este procedimiento se realiza con la finalidad de remover a los lípidos que se encuentran enlazados a la amilosa.

5.5 Caracterización morfológica, molecular y estructural

5.5.1 Microscopía de luz y luz polarizada

Se realizaron las mediciones en un microscopio de luz y luz polarizada (Leitz, Wetzlar, Alemania) usando los objetivos de 40 y 100x, equipado con una cámara digital. Las muestras de almidón se espolvorearon en un portaobjetos y se agregó una gota de agua destilada, se mezcló con una espátula y posteriormente se le colocó un cubreobjetos. Los gránulos de almidón se seleccionaron al azar, se llevó a cabo la captura de la imagen con un software pixela 3.0.

5.5.2 Microscopia electrónica de barrido

Se utilizó el método reportado por Paredes-López *et al.*, (1989). La muestra de almidón se espolvoreó sobre una cinta conductora de cobre de doble adhesión, la cual fue fijada previamente en un soporte de aluminio del microscopio electrónico de barrido JEOL (modelo JSEM 35CX, Japan electronic optical limited, Japón). La muestra se cubrió con una capa de carbón de 30 nm. Las muestras se colocaron en el ionizador de metales JEOL y se recubrió con una capa de oro de 60 nm. Las muestras se observaron al microscopio electrónico de barrido a un voltaje de 8 KV y se tomaron las fotografías.

5.5.3 Difracción de rayos X

Se pesaron alrededor de 20 mg de almidón (b.s), la muestra fue colocada en un porta-muestra del difractómetro de rayos X (Bruker advance D8) de ángulo amplio, equipado con una fuente de cobre operado a 35 KV, produciendo una radiación $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de 1.542\AA . Los datos arrojados fueron colectados en un intervalo de $3-37^\circ$ cada 0.05° , con una velocidad de barrido de 60 s° . El porcentaje de cristalinidad (% C) se determinó del difractograma calculando el área correspondiente de los picos cristalinos (A_p) entre el área total bajo la curva (halo amorfo y cristalino) (A_t) menos el ruido del instrumento (N) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% C = \frac{A_p}{A_t - N}$$

5.6 Caracterización estructural

5.6.1 Disolución del almidón con dimetil sulfóxido (DMSO) al 90

El tratamiento del almidón con dimetil sulfóxido se llevó a cabo mediante la metodología propuesta por Yoo y Jane, (2002a). Para lo cual se pesaron 100 mg de almidón que fueron humectados con 1.0 mL de agua y agitados durante 10 min., posteriormente se dispersaron en 9 mL de DMSO, para obtener una solución de DMSO al 90 %. La

suspensión fue agitada mecánicamente durante 1 h que se encontraba inmersa en un baño de agua a temperatura de ebullición, posteriormente se mantuvo en agitación durante 24 h a temperatura ambiente (27-30 °C aproximadamente). De la dispersión realizada se tomó un alícuota (10 mL) y fue mezclada con un volumen de etanol (40 mL), dicha dispersión se refrigeró durante 2 h para precipitar el almidón. Posteriormente el almidón fue separado mediante centrifugación a 6000 rpm durante 20 min. La pastilla de almidón formada durante la centrifugación se re-disolvió en 50 mL de agua caliente (obteniéndose una concentración de 2 mg/mL) y fue agitado durante 30 min en un baño de agua a temperatura de ebullición. A continuación del volumen de muestra obtenida se toma una alícuota para determinarle carbohidratos totales

5.6.2 Determinación del porcentaje de carbohidratos disueltos

El porcentaje de carbohidratos disueltos fue realizado mediante la determinación de carbohidratos totales; para lo cual se utilizó la metodología descrita por Dubois *et al.*, 1956. Para tal efecto se preparó una curva estándar con un stock conocido de 0.1 mg/mL de glucosa. Para la realización de la curva estándar se colocó solución de glucosa en diez tubos de ensaye en proporciones de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 μ L, los cuales fueron ajustados con agua destilada a un volumen de 1 mL, de cada dilución realizada se tomó una alícuota de 0.2 mL que se colocaron en un tubo de ensaye en el cual se mezcló con 0.2 mL de fenol al 5%, posteriormente se agrega lentamente en el centro del tubo (glucosa–fenol) 1.0 mL de H₂SO₄ concentrado de grado analítico esta cuantificación se realiza por triplicado teniendo como margen de aceptación una R²=0.998. Después de mezclar, se dejó incubar durante 30 min a temperatura ambiente. Finalmente se lee a una absorbancia de 490nm.

Posterior a la disolución de las muestras de almidón en DMSO al 90%; se procede a realizar la determinación de carbohidratos totales (% de disolución), por duplicado y a la par se realizó la determinación de masa molecular y radio de giro en el equipo de dispersión de luz multiángulo en lote.

5.6.3 Determinación de la masa molar (M_M) y el radio de giro (R_G) mediante dispersión de luz

La preparación de las muestras se realizó mediante la metodología propuesta por Bello-Pérez *et al.*, (1998a); mediante la cual se utilizaron 7 diferentes concentraciones de cada muestra, éstas fueron filtradas a través de una membrana de nylon de 5.0 μm tamaño de poro (se determinó la concentración de carbohidratos totales). Las diferentes concentraciones fueron inyectadas al Dawn (equipo con detector de dispersión de luz, que cuenta con 8 ángulos). La filtración tiene como objetivo evitar problemas de saturación en los capilares al momento de correr las muestras en el equipo, debido a la presencia de muestra que no se logró disolver. La masa molar (M_M) y el radio de giro (R_G) fueron determinados usando el método Berry-Plot de segundo orden y se calcularon a través del programa ASTRA versión 4.90.08 (Waytt Technology Corporation, 1994).

5.7 Caracterización fisicoquímica

5.7.1 Propiedades térmicas de gelatinización y retrogradación

Se pesaron 2.3 mg de muestra en base seca en una charola de aluminio, se adicionaron 7 μL de agua de destilada. La charola sellada herméticamente y posteriormente se dejó homogenizar durante 2 h antes de llevar a cabo el análisis. Una charola de aluminio vacía se usó como referencia. La muestra fueron sometidas a un programa de calentamiento en un intervalo de temperatura de 25 a 140 $^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Las muestras gelatinizadas se almacenaron durante 7 días, posteriormente se realizó el escaneo de 15 a 180 $^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La temperatura de pico de gelatinización (T_p) y la entalpía de transición (ΔH) fue obtenida mediante el uso del programa TA instruments OS/2 versión 2.1 que determinó la temperatura de transición y la entalpía de transición, esto fue realizado para gelatinización y retrogradación.

5.7.2 Propiedades de las pastas

Para determinar el perfil de viscosidad de las dispersiones de los almidones, se empleó la técnica propuesta por la AACCC (2000). Se prepararon dispersiones al 10 % (p/v) S. T. en base seca; de estas muestras se tomaron 100 mL y se transfirieron al tazón del microviscoamilógrafo (Brabender OHG, Duisburg, Alemania). Se programó el equipo con un ciclo de calentamiento-cocción-enfriamiento, de 30 °C hasta 95 °C, se mantuvo a esa temperatura por 10 min, posteriormente se enfrió hasta 40 °C manteniéndose a esta temperatura por 10 min. Se empleó una velocidad de calentamiento-enfriamiento durante todo el ciclo de 2.5 °C/min y una velocidad de tazón de 125 rpm.

5.7.3 Estudio reológico

5.7.3.1 Pruebas dinámicas

Se prepararon dispersiones al 7,5 % (p/v) de los almidones nativo y modificados, para las dispersiones se utilizó agua destilada in situ en el reómetro. Sus propiedades viscoelásticas se midieron realizando pruebas oscilatorias de baja amplitud en un reómetro AR-1000-N (TA Instruments New Castle, E.U.A) empleando un sistema de placas paralelas de 40 mm de diámetro (placa superior textura rugosa) con un espacio entre placas de 1000 μm . Las placas paralelas se cubrieron con aceite mineral para evitar la evaporación del agua durante la prueba. Se realizaron barridos de amplitud de deformación en un intervalo de 0.1 a 5 %, a una frecuencia constante de 1 Hz, y a una velocidad de calentamiento de 2.5 °C por min, en un ciclo de calentamiento de 25 a 90° C –coccimiento a 90 ° C por 10 min (primera etapa de medición) y enfriamiento de 90 a 25°C (segunda etapa de medición), para determinar la región viscoelástica lineal (RVL). La prueba se hizo posterior al haber alcanzado la temperatura correspondiente. Los barridos de frecuencia se realizaron en un intervalo de 0.1 a 10 Hz con una amplitud de deformación de 0.9 %. En cada etapa de la prueba se evaluaron los parámetros G' (módulo de almacenamiento) G'' (módulo de pérdida de energía).

5.8 Análisis estadístico

El análisis estadístico para cada una de las determinaciones realizadas se llevó a cabo mediante la aplicación de un análisis de variancia de una vía (ANDEVA) tanto para el almidón nativo como los modificados, con un nivel de significancia de 0.05, cuando se encontraron diferencias estadísticas significativas se aplicó la prueba de comparaciones múltiples de Tukey (Walpole *et al.*, 1999).

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Acetilación del almidón

El almidón de plátano nativo (APN) fue modificado por acetilación para lo cual se utilizó el método propuesto por (Mark y Mehlretter 1972) con algunas modificaciones, a tiempos de reacción (0.5 y 5 h) con la finalidad de obtener almidones con bajo grados de sustitución (APABGS) y almidón con alto grado de sustitución (APAAGS), para los que se obtuvo un rendimiento del 95 %, con una eficiencia de reacción (se calculó con el resultado del grado de sustitución con respecto al tiempo de reacción) de 1.99 y 2.78 % para el APABGS y APAAGS respectivamente, estos valores son menores a los reportados por (Guerra-DellaValle *et al.*, 2008) quienes obtuvieron un 52 % de eficiencia de reacción para el almidón acetilado de plátano durante un tiempo de 6 h, los cuales son mayores que los encontrados en este estudio, estos resultados pueden deberse al estado de maduración de la materia prima utilizada para la extracción del almidón, así como también, a la cantidad de humedad, cristalinidad, entre otros factores.

6.2 Composición química

El almidón de plátano nativo (APN) después de ser sometido a una modificación ó tratamiento químico con anhídrido acético para obtener almidones acetilados de plátano con bajo y alto grado de sustitución (APABGS y APAAGS) respectivamente, se les cuantificó el contenido de almidón total (AT) en el cual no se encontraron diferencias significativas ($p > 0.05$), estos resultados indican que la modificación química por acetilación no alteró significativamente el contenido de almidón (Cuadro 3). Otras de las determinaciones realizadas a las muestras APN, APABGS y APAAGS fueron humedad, cenizas, lípidos, proteínas, amilosa, porcentaje de grupos acetilos y grado de sustitución (Cuadro 3).

Cuadro 3. Composición química del almidón de plátano nativo y acetilado con bajo y alto grado de sustitución.

Muestra	APN	APABGS	APAAGS
Humedad	6.77±0.232 ^a	4.87±0.021 ^b	2.85±0.322 ^c
Almidón total	86.99 ^a	86.99 ^a	86.630 ^a
Cenizas	0.76±0.024 ^a	0.33±0.020 ^b	0.28±0.025 ^b
Lípidos	0.88±0.096 ^a	0.60±0.52 ^a	0.42±0.011 ^b
Proteínas	1.06±0.00 ^a	1.06±0.060 ^a	0.67±0.036 ^b
Amilosa	39.96±0.11 ^a	40.17±0 ^{a,b}	40.19±0 ^b
% acetilos	NP	17.2	22.58
GS	NP	0.781	1.091
Eficiencia de reacción	NP	1.99	2.78

*Valores promedio de triplicados ± EEM

Valores con letras diferentes presentan diferencias estadísticas significativas (P<0.05, Prueba de Tukey)

APN= Almidón de plátano nativo; APABGS=almidón de plátano acetilado con bajo grado de sustitución; APAAGS=almidón de plátano acetilado con alto grado de sustitución; NP= no presentó

De acuerdo con los resultados obtenidos en el contenido de humedad se encontró que el APN, APABGS y APAAGS presentan valores de 6.77 ± 0.232 , 4.87 ± 0.021 y 2.85 ± 0.322 , respectivamente, los cuales fueron estadísticamente diferentes; también, se puede observar que al incrementar el grado de sustitución disminuye el contenido de humedad, este comportamiento se debe a que el almidón al encontrarse mayormente sustituido es más hidrofóbico. En el contenido de cenizas se encontró que los almidones acetilados presentan los valores más bajos con respecto al almidón nativo, los cuales son estadísticamente diferentes en comparación con el APN.

Los resultados obtenidos del contenido de lípidos y proteínas se encontró que el APAAGS presenta los valores más bajos, los cuales presentan diferencias estadísticas significativas con respecto al APN y APABGS, esto puede ser debido a que el tratamiento es más severo, lo cual provocó la eliminación de los lípidos y proteínas presentes. Por otro lado, también se cuantificó el contenido de amilosa, el APAAGS fue el que obtuvo el valor más alto, el cual fue estadísticamente diferente al encontrados en el APN; sin embargo, al comparar el APABGS y el APAAGS no se encontraron diferencias; por otro lado, el contenido de amilosa más bajo se encontró en el APN, estos resultados permiten conocer que al someter el almidón de plátano a una modificación por acetilación se produce un mayor número de cadenas lineales.

En la muestra APN no presenta grupos acetilo y por lo tanto no presentó grado de sustitución (GS), debido a que este material no fue sometido a ningún tratamiento químico ya que esta muestra fue tomada como referencia. El GS de los materiales está en función del contenido de grupos acetilo y por tal razón estos resultados indican que el APN no presenta grupos acetilo. La presencia de los grupos $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ en el almidón se relaciona con el aumento en el GS el cual se da en función del tiempo de reacción (Xu *et al.*, 2004). Los almidones acetilados de bajo (APABGS) y alto grado de sustitución (APAAGS) presentaron diferencias significativas ($p < 0.05$) en el porcentaje del contenido de grupos acetilo y en el grado de sustitución (Cuadro 3).

El porcentaje de grupos acetilo incrementó significativamente de 17.2 % en la muestra APABGS a 22.6 % en la muestra APAAGS, mientras que el GS incrementó de igual manera de 0.78 a 1.09, en las muestras APABGS y APAAGS, respectivamente. Liu *et al.* (1997) reportaron un contenido de grupos acetilo de 2.71 a 4.22 % y un GS de 0.11-0.17 en almidones acetilados de maíz utilizando anhídrido acético al 10 % y una dispersión de almidón al 31 %. En otra investigación, Betancur-Ancona *et al.* (1997) determinaron un contenido de grupos acetilo de 1.5 a 2.34 % y valores de GS de 0.057-0.091, usando el reactivo al 8 %, en una suspensión de almidón de *Canavalia* al 40 %.

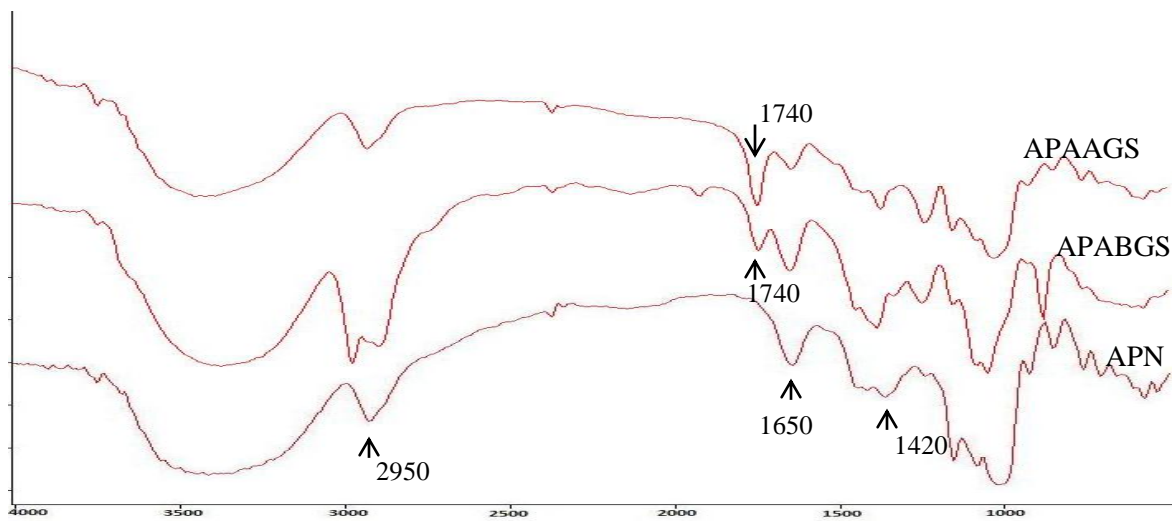
En el 2008 se realizó la acetilación de almidón de fuentes convencionales y no convencionales tal es el caso del almidón de maíz y plátano a diferentes tiempos de reacción, en donde se encontró que el almidón de maíz es el más susceptible a la modificación utilizando las mismas condiciones de reacción para ambas muestras, esto fue determinado por la cuantificación del porcentaje de grupos acetilos, el cual fue para plátano de 41.1 y para maíz de 44.9, y el grado de sustitución de 2.6 y 3 respectivamente (Guerra-DellaValle *et al.*, 2008). El contenido de grupos acetilo y el GS de los almidones acetilados depende del tipo de fuente vegetal y de la estructura granular del almidón nativo (Singh *et al.*, 2004). Así como también, de la concentración de reactivo, tiempo de reacción, pH y la presencia de un catalizador (Betancur-Ancona *et al.*, 1997; Singh *et al.*, 2011). Por otro lado Núñez-Santiago *et al.*, 2010 realizaron la acetilación de almidones de maíz y cebada con dos agentes químicos utilizando las mismas condiciones de reacción para ambos materiales, encontraron que las muestras modificadas con anhídrido acético presentaban mayor grado de sustitución que las tratadas con acetato de vinilo, dichos resultados son menores que los resultados obtenidos para almidón de plátano en el presente trabajo, sin embargo, concuerdan con los reportados con Liu *et al.*, 1997. La presencia de los grupos acetilos en las moléculas de almidón provoca que los enlaces entre sí sean débiles, además de conferir mayor capacidad de hinchamiento y solubilidad a los almidones, provocan mayor estabilidad a los almidones durante el proceso de congelamiento-deshielo (Liu *et al.*, 1999). Estos cambios pueden deberse a la desorganización de los enlaces inter e intramoleculares de la estructura del almidón (Singh *et al.*, 2011).

6.2.1 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (EITF)

El estudio de EITF se realizó para conocer si se llevó a cabo la introducción de grupos funcionales ($\text{CH}_3\text{-C=OO}$) durante la acetilación a los diferentes grados. El espectro del almidón nativo de plátano (Figura 8) presenta únicamente bandas en las cuales se ha identificado el estiramiento de los principales grupos característicos de la molécula de almidón. Resultados similares se encontraron en almidón nativo de maíz en el cual se identificaron bandas en ($1159, 1082, 1014 \text{ cm}^{-1}$) las cuales corresponden al estiramiento de (C-O); características adicionales de los almidones aparecen en las bandas en $992, 929, 861, 765, 575 \text{ cm}^{-1}$ debido al estiramiento vibracional del anillo completo de la unidad de anhídrido glucosa (Goheen y Wool, 1991; Mano y *et al.*, 2003 y Chi *et al.*, 2008).

Cuando se llevó a cabo la reacción de acetilación en la molécula de almidón, se observó una disminución en las señales correspondientes a las vibraciones por estiramientos ($3000\text{-}3900 \text{ cm}^{-1}$) y a las vibraciones por doblamiento (1650 cm^{-1}) del grupo O-H debido a la introducción de los grupos acetilo en el almidón, corroborando que se realizó la acetilación en las muestras estudiadas. Adicionalmente, se observó un incremento en la señal a 1740 cm^{-1} en la muestra con mayor grado de sustitución en comparación con el almidón acetilado a bajo grado. Esta señal es característica de los modos vibracionales en los grupos carbonilo presentes en el almidón acetilado (Xu *et al.*, 2004; Xu y Hanna, 2005; Colthup *et al.*, 1990; Adebajo y Frost, 2004). La señal a 2950 cm^{-1} correspondió a los estiramientos CH de la unidad de anhidroglucosa de la molécula de almidón (Xu *et al.*, 2004).

Cuando los almidones de plátano acetilados con bajo (APABGS) y alto grado de sustitución (APAAGS) fueron analizados estos presentaron bandas en el intervalo entre $900 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ que corresponden al estiramiento del grupo C-O, por otro lado la señal que corresponde al estiramiento de los grupos acetilo se encuentra en 1226 cm^{-1} (Colthup *et al.*, 1990). Por otro lado en las muestras de APN y APABGS esta señal fue similar, mientras que en la muestra APAAGS incrementó, estos resultados indican que menor cantidad de grupos acetilos se introdujeron en el APABGS.



Longitud de onda (cm^{-1})

Figura 8. Espectroscopía de infrarrojo con trasformada de Fourier (EITF) del almidón de plátano nativo (APN) y acetilado (APABGS y APAAGS)

Guerra Della Valle *et al.*, (2008) encontraron resultados similares en almidón de plátano, mientras que en almidón de maíz acetilados encontraron señales más intensas a las encontradas en almidón de plátano, dicha intensidad se debió a una mayor presencia de grupos acetilos en el almidón de maíz acetilado. Por su parte Singh *et al.*, 2011 identificaron en almidón de sago acetilado con anhídrido acético y piridina como catalizador que a longitudes de onda de 1748 y 3444 cm^{-1} se hace referencia a la esterificación del grupo carboxilo y a los puentes de hidrógeno formados por el grupo hidroxilo, dichos resultados se encuentran en el intervalo reportado en la literatura y los encontrados en el presente trabajo. En este trabajo se puede observar un pico amplio en el intervalo de 3000 a 3600 cm^{-1} , el cual a medida que incrementa el GS se vuelve más amplio, las diferencias observadas entre las reportadas y las de almidón acetilado de plátano puede estar relacionado con la fuente botánica.

6.3 Caracterización morfológica

6.3.1 Microscopía de luz y luz polarizada

El almidón nativo al ser observado bajo microscopio de luz polarizada refleja la “Cruz de Malta” presentando en su centro el hilio, así como también los anillos de crecimiento, este fenómeno es conocido como birrefringencia, el cual indica que existe un alto grado de ordenamiento molecular dentro del gránulo, sin hacer referencia a ninguna forma cristalina (Whistler y Daniel, 1990). En la Figura 9 se muestra un gránulo en el que se ve reflejada la luz del microscopio (zona clara) cuando este es observado con este equipo; se señala también una zona donde podría estar presente la región cristalina, en la cual se encuentran empaquetadas las dobles hélices de la amilopectina que presentan una conformación y longitud de tamaño que le caracteriza.

En la Figura 10 se muestran las microfotografías de campo claro (a, c y e) y luz polarizada del almidón del APN, APABGS y APAAGS plátano nativo y acetilado. En primer lugar se presentan las fotografías de campo claro, en la cual se puede observar el crecimiento de los anillos en el almidón de plátano, así como también se puede ver que el

tamaño de los gránulos es diferente en la misma muestra, tanto para el APN, APABGS y APAAGS (Figuras 10 a, c y e). Sin embargo, los anillos de crecimiento se observan de la misma manera en los tres materiales en estudio. En los almidones acetilados de plátano no se presenta un gran efecto en la morfología al ser observados bajo luz polarizada (b, d y f).

En la figura 10, se puede apreciar que los gránulos de almidón nativo presentan un alto nivel de organización de sus moléculas, así como también en su orientación radial y el arreglo de los cristales de amilopectina, esto es debido a que este material no fue sometido a ningún tratamiento por lo que nos fueron afectadas sus características antes mencionadas; sin embargo los almidones que fueron acetilados APABGS y el APAAGS (Figura 10 a y c) la mayoría de los gránulos se encuentran afectados por el tratamiento al cual fueron sometidos y solo algunos gránulos de estos materiales presentan birrefringencia, debido a que el almidón de plátano por naturaleza presenta resistencia a la modificación, por su estructura ordenada que presentan los gránulos de almidón de esta fuente.

En la Figura 11 se muestran las micrografías de campo claro (a y c) se observó que los gránulos de almidón se están rodeados por una pequeña capa la cual puede ser atribuida a la lixiviación de la amilosa como resultado de la acetilación. Por otro lado en la figura 11 b y d (luz polarizada) se muestra que los mismos gránulos observados en campo claro presentan pérdida del arreglo amorfo y cristalino por efecto de la acetilación, por tal efecto solo se puede observar la forma de los gránulos. Estos resultados concuerdan con la literatura en donde se reporta que los almidones químicamente modificados pueden presentar cambios en su arreglo molecular y estructural como resultado del tratamiento, lo cual no ocurre a un mismo nivel en la misma muestra, debido a que estructuralmente no son homogéneos (French, 1984). Así como también; los resultados obtenidos en el estudio realizado por Núñez-Santiago *et al.*, 2010 en almidones de maíz y cebada acetilados con acetato de vinilo y anhídrido acético encontraron efecto diferente tanto en la superficie como a nivel estructural.

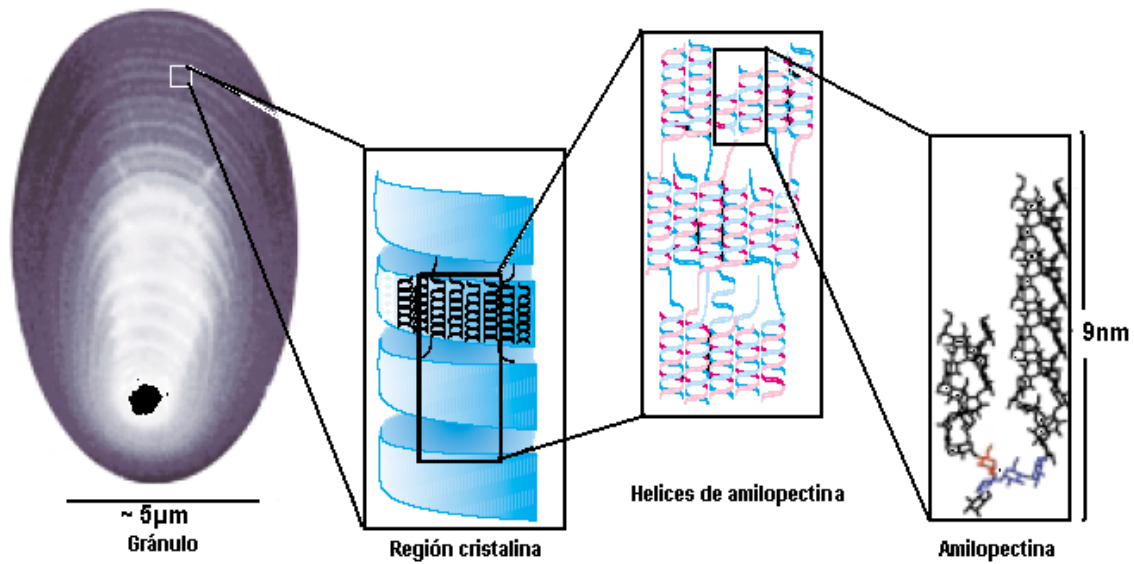


Figura 9. Organización estructural del granulo de almidón.

Fuente: Blennow *et al.*, 2002.

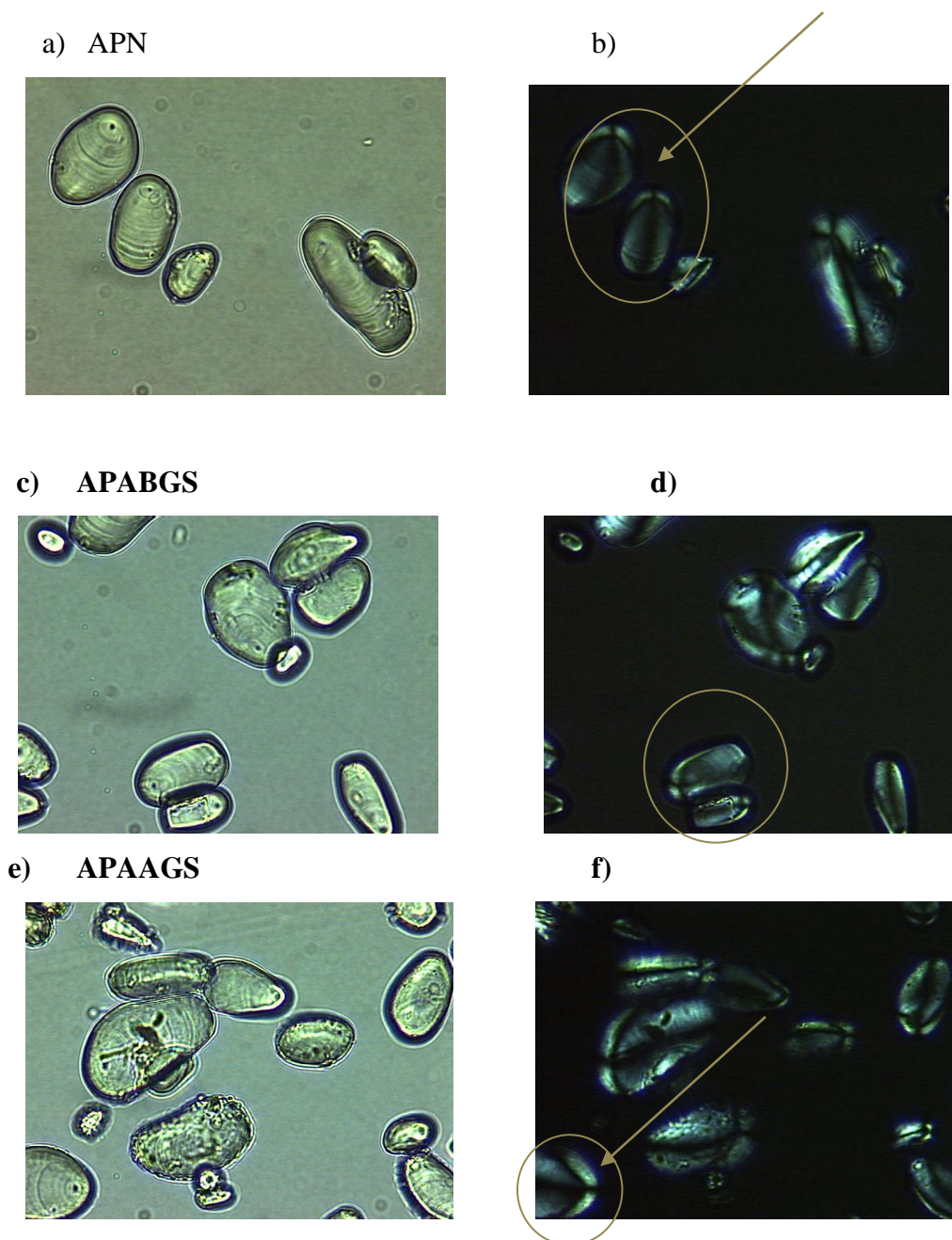


Figura 10. Micrografías de campo claro (a, c y e) y luz polarizada (b, d y f) de almidón de plátano nativo y acetilado (APN, APABGS y APAAGS). En los círculos se encuentran los almidones que presentan la cruz de malta y la flechas señalan la cruz de malta.

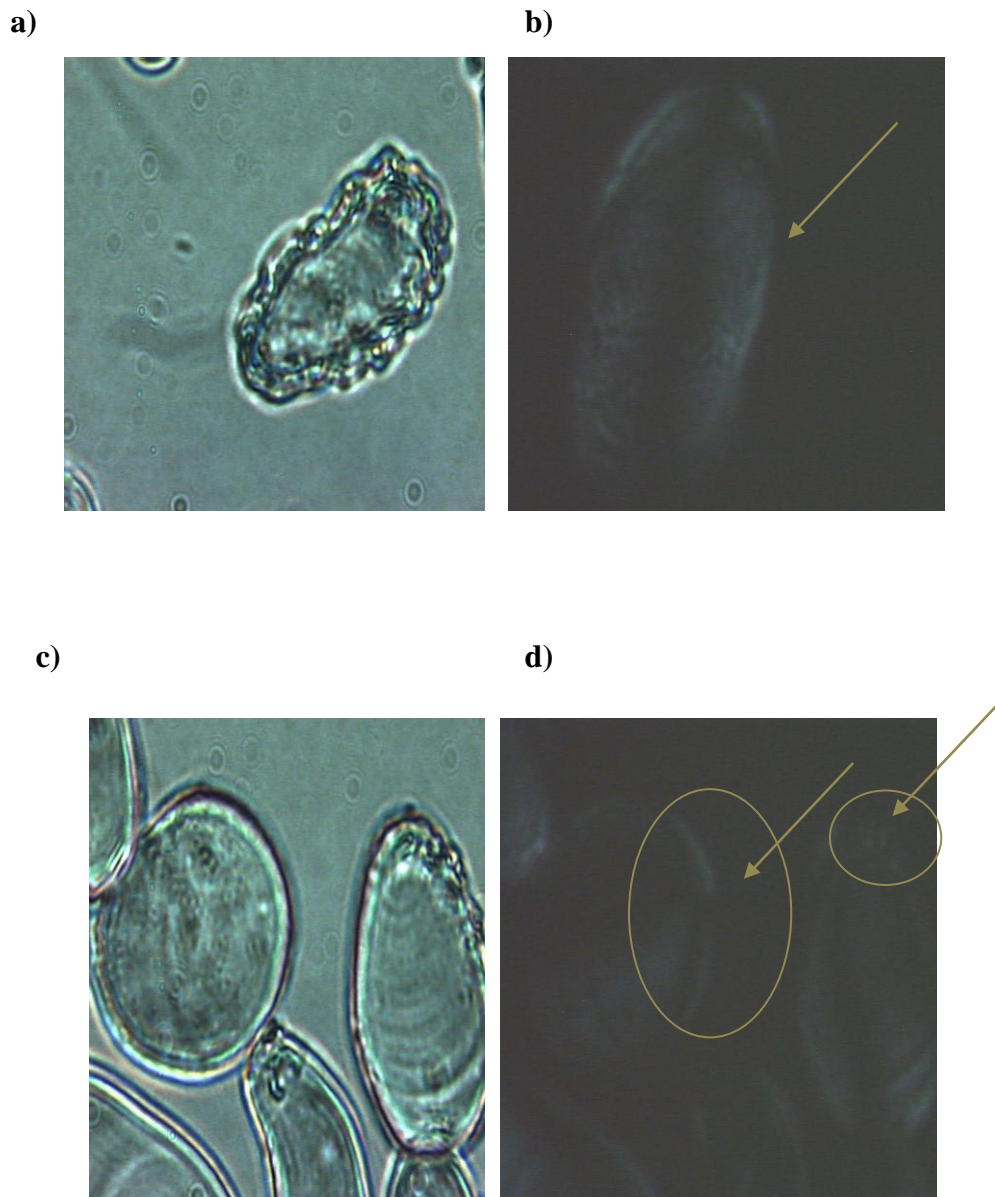


Figura 11. Microfotografía de luz y luz polarizada de la lixiviación de la amilosa de los gránulos de almidón de plátano acetilado a) APABGS, c) APAAGS a 100x.). En los círculos se encuentran los almidones que presentan la cruz de malta y la flechas señalan la cruz demalta.

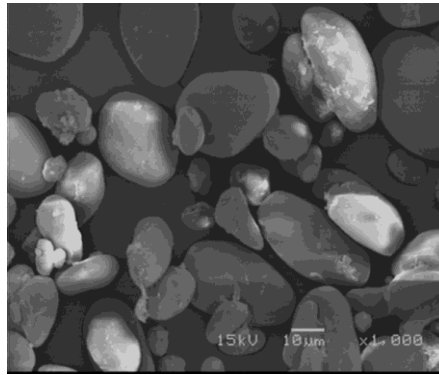
6.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la Figura 12 se muestran las fotografías de la microscopía electrónica de barrido del almidón nativo y de los almidones acetilados. Se observaron ligeras variaciones en el tamaño y forma de los gránulos en el almidón APABGS (Figura 12b) con respecto al almidón nativo (APN) (Figura 12a). Cuando el grado de sustitución incrementó en el almidón APAAGS el efecto fue más notorio, debido a una evidente fusión de los gránulos (Figura 12c). En la investigación realizada por Singh *et al.* (2004) encontraron que los gránulos de almidón acetilado de bajo grado de sustitución de maíz y papa también presentaron fusión, por lo que el almidón de plátano presenta mayor resistencia a esta modificación. En esta misma investigación reportaron que el incremento en la concentración de anhídrido acético produjo mayor fusión de los gránulos, dicha fusión del gránulo después de la acetilación fue atribuida a la introducción de grupos hidrofílicos en la molécula de almidón, lo cual resultó por un incremento del enlace por puente de hidrógeno. En otro trabajo realizado por Guerra-DellaValle *et al.* (2008) en almidón acetilado de plátano a diferentes tiempos de reacción se encontró que el daño de la misma es gradual con el incremento al tiempo; sin embargo, el daño es menor proporción que el encontrado en la (Figura 12 b y c).

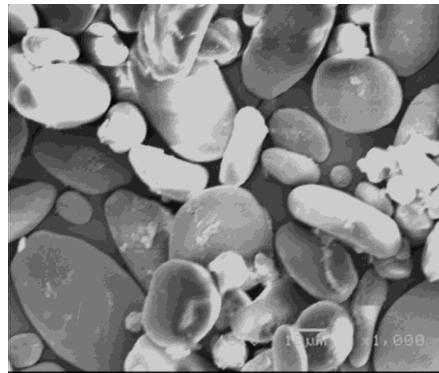
Por otro lado también se encontró un comportamiento similar en almidones acetilados de maíz y plátano, dichos materiales fueron tratadas con anhídrido acético, yodo como catalizador y el calentamiento se realizó en microondas (Sánchez-Rivera *et al.*, 2010).

En otra investigación se encontró que el almidón de sago acetilado con anhídrido acético y piridina como solvente orgánico se obtuvieron almidones con GS alto, en donde se observó que el daño en el granulo es similar al encontrado en el APAGS del presente trabajo (Singh *et al.*, 2011).

a)



b)



c)

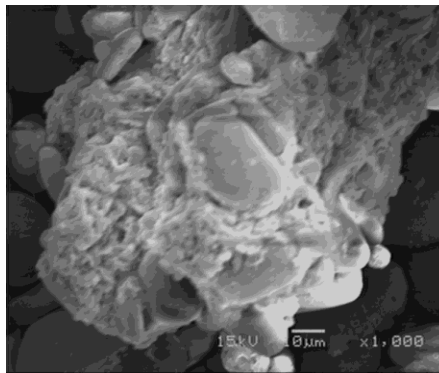


Figura 12. Fotografías de MEB del almidón de Plátano a) nativo (APN); b) acetilado con bajo grado de sustitución (APABGS) y c) acetilado con alto grado de sustitución (APAAGS).

6.4 Propiedades fisicoquímicas

6.4.1 Análisis térmico

En el Cuadro 4 se resumen las propiedades de gelatinización de los almidones APN, APABGS y APAAGS determinados por calorimetría de barrido diferencial (CDB). Cuando se realizó la modificación por acetilación se observó una disminución en las propiedades térmicas de temperatura de inicio y de pico de gelatinización (T_i y T_p , respectivamente), mientras que en la temperatura final de gelatinización (T_f) no se observaron diferencias significativas ($p > 0.05$) en comparación con la muestra APN. La gelatinización del almidón es controlada, en parte, por la estructura molecular de la amilopectina (perfección de los cristales, longitud de sus cadenas, grado de ramificación) así como también por la relación de las zonas cristalinas y amorfas (Tester y Morrison, 1990). En este mismo sentido, el valor de entalpía refleja la pérdida del orden de las dobles hélices más que de la cristalinidad (Cooke y Gidley, 1992).

Por lo tanto, se postuló que el valor de la entalpía de gelatinización es afectada por el tamaño del gránulo y por la relación amilosa/amilopectina más que la cantidad y la calidad de los cristales (Ahmad *et al.*, 1999; Tester, 1997). El mismo comportamiento se observó en la variable térmica del cambio de entalpía (ΔH). Esta disminución en las propiedades térmicas fue mayor en la muestra acetilada con un mayor grado de sustitución (APAAGS). La diferencia en el valor de la entalpía entre las muestras APABGS y su homólogo nativo refleja una desorganización parcial producida por la reacción de acetilación. En la muestra APAAGS se observaron más cambios significativos con respecto a la temperatura y entalpía de gelatinización, corroborando que la acetilación del almidón de plátano con alto grado de sustitución produjo una desorganización.

Dicho comportamiento coincide con lo reportado en espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier (EITF), microscopía y pruebas de viscoamilografía.

Cuadro 4. Propiedades de gelatinización del almidón de Plátano nativo y acetilado con bajo y alto grado de sustitución.

Muestra	T₀ (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔH (J/g)
APN	68.32±0.11 ^a	73.95±0.04 ^a	88.71±0.60 ^a	12.78±0.69 ^a
APABGS	64.07±0.72 ^{b,c}	71.11±0.09 ^b	89.22±0.28 ^a	10.49±0.73 ^{a,b}
APAAGS	63.25±0.29 ^c	70.73±0.11 ^c	88.71±0.38 ^a	7.76±0.55 ^b

*Valores promedio de triplicados ± EEM

Valores con letras diferentes presentan diferencias estadísticas significativas (P<0.05, Prueba de Tukey)

T₀= Temperatura de inicio, T_p = Temperatura de pico, T_f =Temperatura final y ΔH= Entalpía de gelatinización

EEM = Error estándar

Guerra-DellaValle *et al.* (2008) reportaron valores similares de T_p para los almidones acetilados de plátano a tiempos de reacción de 0.5 h (71.35°C) y 5 h de (70.23 °C); sin embargo, los valores encontrados de ΔH de dichas muestras fue de (9.76 y 1.22 J/g), respectivamente, los cuales son ligeramente menores a los reportados en esta investigación para los almidones de 0.5 h; por otro lado, los resultados obtenidos por dichos autores para los tiempos de reacción de 5 h es menor a los reportados en esta investigación, los cuales pueden atribuirse al arreglo estructural del almidón, así como también a los daños sufridos durante la reacción. En investigaciones recientes se encontró un comportamiento similar en almidones acetilados de diferentes fuentes de almidón (maíz, plátano y sago), todas las muestras fueron acetiladas con anhídrido acético y diferentes métodos de reacción (Sánchez-Rivera, *et al.*, 2010; Singh *et al.*, 2011). Los cambios en las variables térmicas pueden atribuirse a la presencia de grupos sustituyentes hidrofílicos, al incremento de los enlaces de hidrógeno en las moléculas de almidón y a la desorganización de los enlace inter e intramoleculares por lo cual disminuyó la temperatura de gelatinización (Singh *et al.*, 2004; Eliasson *et al.*, 1988; Hoover y Sosulski, 1985; Liu *et al.*, 1997; Singh *et al.*, 2011).

Estos resultados concuerdan con lo reportado por Wootton y Bamunuarachchi, (1979) quienes sugieren que la introducción de grupos acetilo dentro de las cadenas de los polímeros del almidón provocan la desestabilización de la estructura granular, y como consecuencia incrementan la capacidad de hinchamiento, así como también una disminución de la temperatura de gelatinización. En el Cuadro 5 se muestran las características de retrogradación analizadas a los 7 días de almacenamiento para los almidones APN, APABGS y APAAGS. De manera general se puede observar que las variables térmicas T_i , T_p , y T_f no presentaron diferencias ($p > 0.05$) entre las tres muestras analizadas; sin embargo, se observó una disminución con respecto a las variables térmicas de retrogradación. Es decir, el valor de entalpía de las muestras APN, APABGS y APAAGS, presentó una ligera disminución cuando se incrementó el tiempo de almacenamiento, debido a que los grupos acetilo introducidos en la molécula de almidón cambiaron sustancialmente la propiedad de retrogradación. Un valor alto de entalpía es un indicativo de una reorganización mayor y por lo tanto se encuentra más retrogradado; por

otro lado, se ha encontrado que una de las características importantes que imparte la acetilación al almidón es la disminución de la retrogradación.

Esto se observó claramente en la muestra APAAGS la cual presentó los más bajos valores de entalpía y esta disminuyó ($p \leq 0.05$) con el tiempo de almacenamiento. La mayor cantidad de grupos acetilo en las cadenas de almidón y la disminución de los grupos OH, promovió sus interacciones y el aumentó en el nivel de retrogradación (Singh y Singh, 2005). Sánchez-Rivera *et al.*, (2010) encontraron que la acetilación en los almidones de maíz y de plátano presentan un comportamiento similar al encontrado en este trabajo, sin embargo al incrementar el tiempo de almacenamiento este efecto se revierte, dicho comportamiento se relaciona con la estabilidad de los enlaces formados durante la modificación. Sing *et al.*, (2011) concuerdan con los cambios provocados por la acetilación del almidón de sago con anhídrido acético y piridina como solvente orgánico encontraron que este tipo de modificación aplicada en las diversas fuentes botánicas puede tener una amplia gama de aplicaciones en la industria de alimentos, papel, así como también en la industria farmacéutica, entre otras. Por lo que de acuerdo al nivel de acetilación que presenten los almidones se pueden sugerir aplicaciones, en este caso para el almidón de plátano acetilado.

6.4.2 Propiedades de las pastas

El perfil de viscosidad de las muestras APN, APABGS y APAAGS, durante la etapa de calentamiento (30 a 95 °C), la viscosidad (UB) incrementó gradualmente hasta obtener un valor máximo (pico máximo de viscosidad) (Figura 13). Una de las características de los almidones cuando son calentados en exceso de agua, los gránulos se hinchan y al mismo tiempo parte de sus componentes se solubilizan, originando una suspensión de partículas en una fase continua (Thebaudin *et al.*, 1998); sin embargo, un aumento o disminución de dicho fenómeno va a depender en gran parte de su arreglo estructural, proporción de sus componentes, fuente botánica, etc. Por otro lado también, se puede observar que la viscosidad de los almidones modificados disminuye conforme aumenta el grado de sustitución de las muestras.

Cuadro 5. Propiedades de retrogradación del almidón de plátano nativo y acetilado con bajo y alto grado de sustitución.

Muestra	T₀ (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔH (J/g)
APN	48.55±0 ^a	58.37±0 ^a	71.65±0 ^a	9.2±1.4 ^a
APABGS	46.66±0.36 ^b	58.71±0.07 ^{a,b}	69.12±0.95 ^{a,b}	7.07±0.06 ^b
APAAGS	47.71±0.79 ^{a,b}	57.53±0.51 ^b	67.75±0.73 ^b	4.29±0.09 ^c

*Valores promedio de triplicados ± EEM

Valores con letras diferentes presentan diferencias estadísticas significativas (P<0.05, Prueba de Tukey)

T₀ = Temperatura de inicio, T_p = Temperatura de pico, T_f =Temperatura final y ΔH= Entalpía de retrogradación

EEM = Error estándar

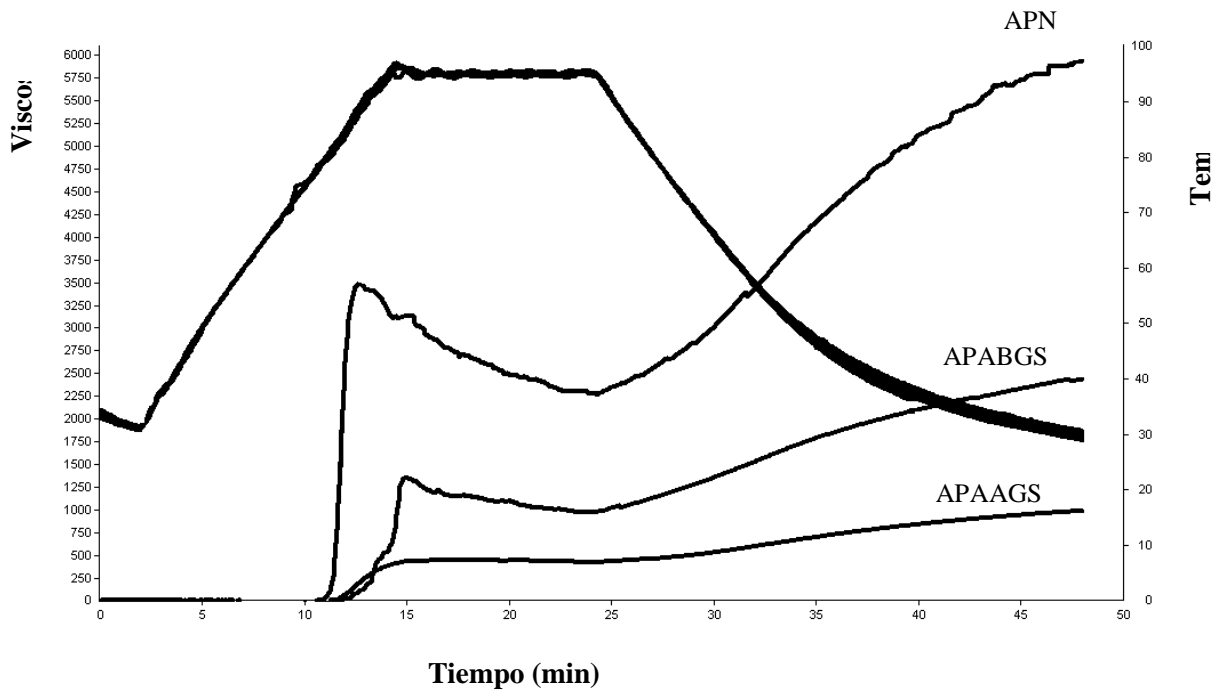


Figura 13. Perfiles de viscosidad del almidón de plátano nativo (APN) y acetilado con bajo (APABGS) y alto grado de sustitución (APAAGS).

El APN presentó un pico de viscosidad máxima cercana a 3500 UB y una temperatura de 92 °C, este comportamiento se observó en la etapa de calentamiento, mientras que en la etapa de enfriamiento se encontró que la viscosidad del almidón de plátano fue mayor que la de pico. El APABGS presentó un patrón similar, sin embargo se encontró una viscosidad máxima de pico de 1250 UB, el cual es menor al encontrado para APN; el cambio en la viscosidad de las pastas formadas por los almidones acetilados puede deberse a la presencia de los grupos acetilos en las cadenas, los cuales pueden provocar la desestabilización de la molécula.

Por otro lado el APAAGS presenta una viscosidad máxima (cerca a 500 UB), en el cual se puede observar que no presenta el pico de viscosidad, esto se relaciona con la cantidad de grupos acetilos en la molécula, debido a que en el APAAGS se cuantificó una mayor cantidad de grupos acetilos que en el APABGS.

Este comportamiento se debió a la resistencia al calor y al esfuerzo cortante por el alto grado de sustitución del almidón acetilado de plátano. Estos resultados concuerdan con el ligero cambio producido durante la modificación química, como se observó en los estudios de EITF y MEB anteriormente presentados. Durante la etapa de mantenimiento a 95 °C, la viscosidad disminuyó (disociación del granulo), y durante la etapa de enfriamiento (reasociación) se observó un incremento en la viscosidad debido a la reorganización de las cadenas lineales (principalmente la amilosa) solubilizadas durante las etapas de calentamiento y de mantenimiento isotérmico, que origina un mayor número de enlaces entrecruzados durante el proceso de formación del gel (Gimeno *et al.*, 2004; Mali *et al.*, 2003).

En el caso de los almidones acetilados la viscosidad en las etapas de disociación y reasociación fue menor en comparación con el almidón nativo, debido a que los grupos acetilos impiden la reorganización de las cadenas de almidón como fue observado en el estudio de retrogradación. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Núñez-Santiago *et al.*, 2010 debido a que dichos autores encontraron poca o nulo el fenómeno de

reasociación de las cadenas de almidones acetilados de cebada con diferentes agentes químicos, dicho comportamiento puede deberse a la fuente y al tipo de sustancia utilizada.

Sanchez-Rivera *et al.* (2010) Encontraron que al aumentar la concentración de catalizador el comportamiento de las muestras estudiadas presenta diferencias, así como también, encontraron que al disminuir la viscosidad del almidón de maíz la capacidad de hinchamiento de los gránulos baja, esto es debido a la parcial desorganización de los componentes en la estructura granular, mientras que en almidón de plátano acetilado al disminuir la temperatura la viscosidad esta se mantiene constante.

6.4.3 Reología dinámica

Para el estudio dinámico de las dispersiones de almidón, las muestras son sometidas a un movimiento oscilatorio de baja amplitud para evaluar los cambios en el módulo elástico (G') y módulo viscoso (G''), con respecto a la deformación y a la frecuencia aplicada (Núñez-Santiago *et al.*, 2001).

En el presente trabajo se realizaron barridos de amplitud de deformación para los almidones APN, APABGS y APAAGS para determinar la región viscoelástica lineal de las muestras, y se encontró que un 0.1% de deformación nos permitió estar en la zona viscoelástica lineal de todas las muestras. Una vez encontrada la zona viscoelástica lineal, se realizó el proceso de cocción de los almidones “*in situ*” en el reómetro en tres etapas: en la primera etapa (calentamiento de 25 a 90 °C) se lleva a cabo la cocción o hinchamiento máximo de los gránulos de almidón, en la segunda etapa (90 °C por 10 min) se llevó a cabo la lixiviación de la amilosa y por consiguiente G' y G'' incrementan a su máximo valor por el hinchamiento de los gránulos (Singh *et al.*, 2007). En esta fase los almidones (APABGS y APAAGS) siguieron un comportamiento similar que el almidón nativo (Figura 14) (Singh *et al.*, 2007). Una vez cocidos los almidones, las pastas se enfrían en una 3ª etapa hasta 25 °C.

En la Figura 14 a, se muestran los barridos de frecuencia del almidón cocido a 90 °C. Todos los almidones presentan un abaja dependencia de G' con la frecuencia,

($G' \alpha \omega^{0.15}$, $G' \alpha \omega^{0.18}$ $G' \alpha \omega^{0.24}$ para APN, APABGS y APAAGS respectivamente) y los valores de $\tan \delta$ (Figura 14b) fueron mayores que 0.1, lo que nos indica que $G' > G''$. Así, a partir de estos espectros reológicos se deduce que en esta condición 90 °C, se tienen pastas de almidón, donde el comportamiento reológico se rige por los gránulos hinchados (fase dispersa) inmersos en un fase acuosa (amilosa disuelta). Adicionalmente, se puede ver que el APABGS presenta el valor más alto de G' en comparación con el APN y el APAAGS, esto permite conocer que la presencia de los grupos acetilos en las moléculas de anhidroglucosa refuerza la estructura, lo cual permite formar pastas con gránulos más resistentes. La diferencia en G' se atribuye a la diferencia en el grado de hinchamiento de los gránulos para llenar los espacios disponibles del sistema (Eliasson 1986; Keetels y Van Vliet, 1994).

En la Figura 15 (a) se muestra el comportamiento reológico de los almidones obtenido en la tercera etapa (25 °C). En esta etapa se lleva a cabo la reasociación o formación de redes tridimensionales lo que permite la formación de geles. En general, se puede observar que en todos los casos el modulo elástico predominó sobre el modulo viscoso, también se encontró que a 25 °C G' presentó baja o casi nula dependencia con la frecuencia ($G' \alpha \omega^{0.047}$, $G' \alpha \omega^{0.004}$ $G' \alpha \omega^{0.025}$ para APN, APABGS y APAAGS, respectivamente). Estas características y los valores de la $\tan \delta$ (Figura 15b) permite establecer que en estas condiciones se lleva a cabo la formación de geles. Los valores de G' en geles son mayores en los primeros la red tridimensional (amilosa) (Figura 15 a) que en pastas (Figura 14 a) debido a que se refuerza con los gránulos hinchados (amilopectina y en las pastas el comportamiento reológico está regido únicamente por los gránulos hidratados de almidón.

Al igual que en las pastas, el almidón con bajo grado de sustitución presentó el valor máximo de G' , seguido por el almidón nativo y finalmente el almidón con alto grado de sustitución.

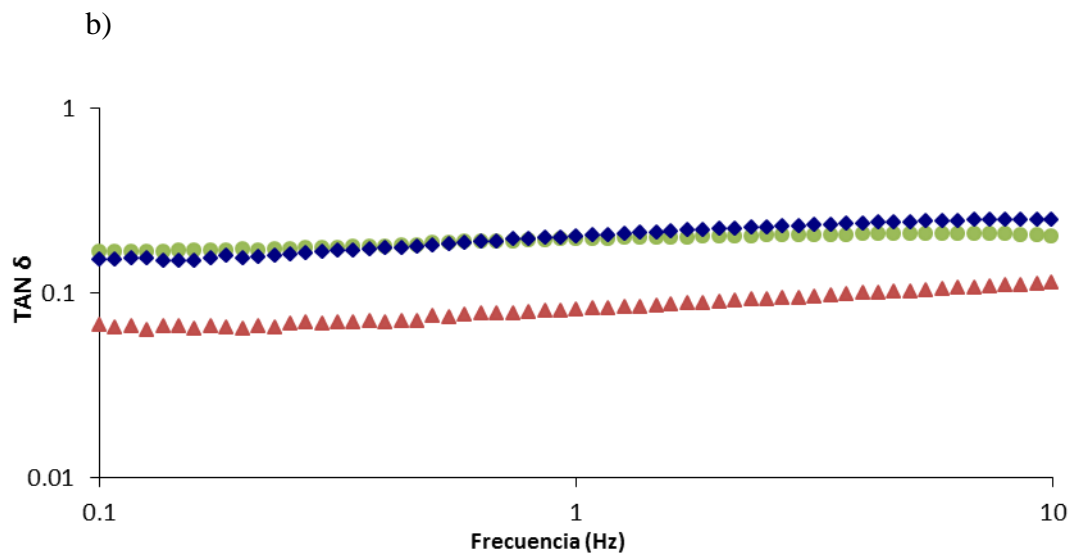
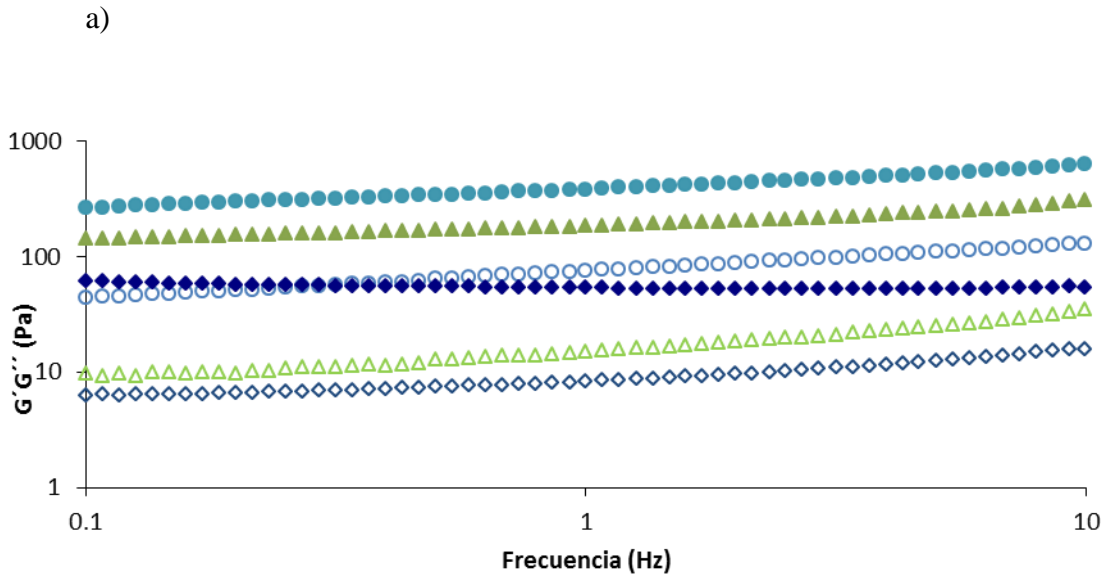


Figura 14. a) Barridos de frecuencia y b) $\tan \delta$ del (Δ) APN, (o) APABGS, (\diamond) APAAGS a 90 °C. G' (símbolos llenos); G'' (símbolos vacíos).

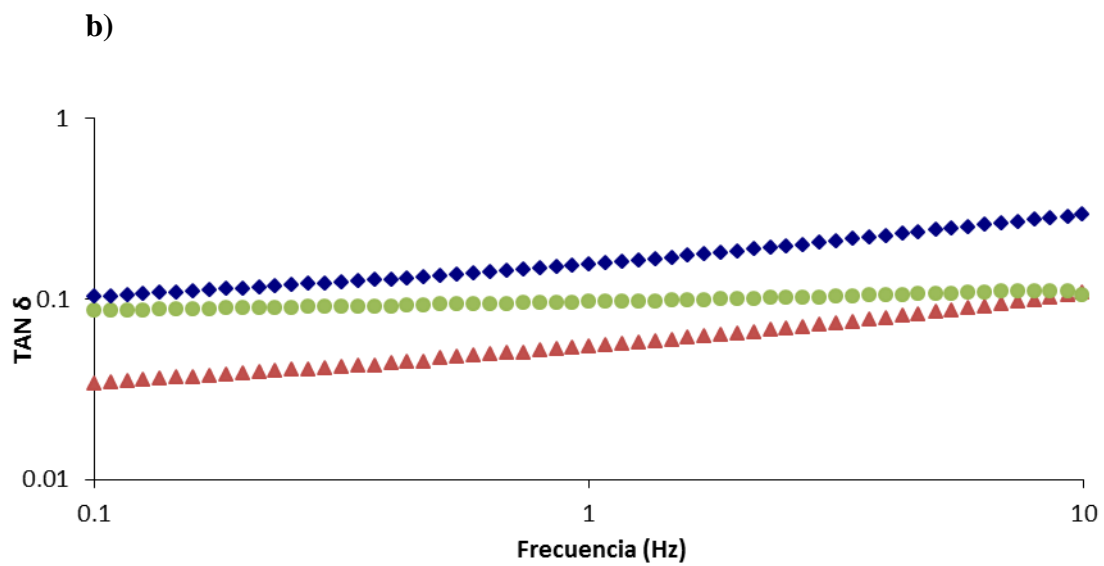
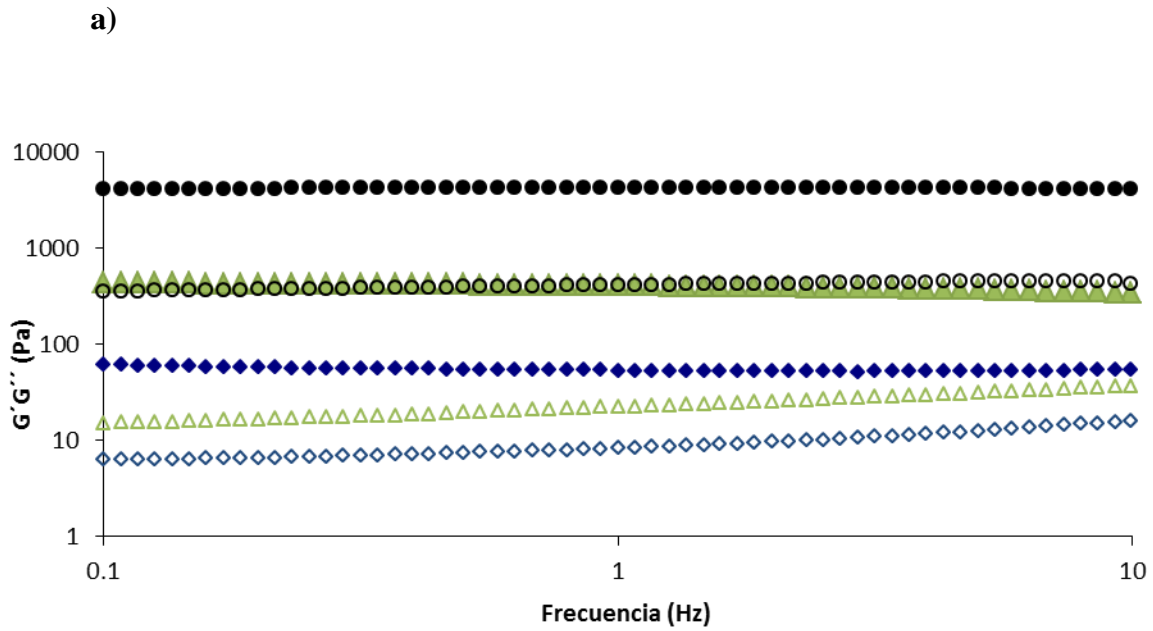


Figura 15. a) Barridos de frecuencia y b) $\tan \delta$ de los almidones (Δ) APN, (\circ) APABGS (\diamond), APAAGS a 25°C. G' (símbolos llenos); G'' (símbolos vacíos).

Lee y Yoo (2009) encontraron que los módulos dinámicos en los almidones acetilados son más altos que en el almidón nativo; este comportamiento fue más notorio en el almidón con bajos grados de sustitución, sin embargo; cuando el grado de sustitución fue mayor sus propiedades reológicas disminuyeron. Dichos resultados concuerdan con los encontrados en la presente investigación.

Se han encontrado estudios en donde primeramente se lleva a cabo la cocción de los almidones posteriormente, se dejan enfriar, reportan que cuando la temperatura baja a 72 °C y 79 °C se lleva a cabo la reasociación máxima, provocando la disminución en el modulo, indicando que hay destrucción de la estructura del gel (Tsai *et al.*, 1997). Estos resultados indicaron que a mayor cantidad de grupos acetilos en las moléculas de almidón existe un mayor desordenamiento en cadenas de almidón, caso contrario se observó en el APABGS.

Este comportamiento se puede relacionar con el obtenido del análisis térmico, en los cuales se encontró que el APAAGS necesitó menor temperatura y energía para llevar a cabo la desorganización del sistema (gelatinización), este comportamiento puede ser debido al efecto de la modificación en donde el almidón se sometió a un tiempo de reacción más largo (5 h) en comparación del APABGS (1/2 h) y a una temperatura de 120 °C, la cual se encuentra por encima de la temperatura de gelatinización del almidón de plátano, sin embargo; algunos de los gránulos se encuentran intactos (como se pudo observar en fotografías de MLP y MEB) en ambas muestras, esto es debido al arreglo estructural de los componentes del material en estudio. Por otro lado también se ha encontrado que solo algunas investigaciones han realizado el estudio de las propiedades reológicas dinámicas de almidones acetilados como resultado de las mediciones de los movimientos oscilatorios de baja amplitud, se ven afectados por su estructura química, el grado de sustitución (GS) y la fuente botánica (Lee y Yoo, 2009). Dichos resultados coinciden con los encontrados en este estudio.

6.5 Estudios moleculares

6.5.1 Difracción de rayos X del almidón de plátano nativo y acetilados

El patrón de difracción de rayos X obtenido para APN, APABGS Y APAAGS se muestra en la Figura 16. En las tres muestras se observó que dicho patrón fue del tipo C, el cual es una mezcla del patrón tipo A y tipo B. Actualmente el patrón de difracción de rayos X para el almidón de plátano no ha sido definido (Zhang *et al.*, 2005), porque se ha reportado tanto patrones tipo B como tipo C. Sin embargo en años recientes diversos investigadores han encontrado un patrón tipo C tanto para almidón de plátano aislado de la variedad *Musa paradisiaca* (Millán-Testa *et al.*, 2005; Guerra-DellaValle *et al.*, 2008; Rivas-González *et al.*, 2008; Espinosa-Solís *et al.*, 2009; Espinosa-Solís *et al.*, 2011) como de otras variedades (de la Torre-Gutiérrez *et al.*, 2007).

El patrón encontrado para APN, APABGS y APAAGS no se observó diferencias claras entre sí, sin embargo; en el almidón con GS mayor los picos obtenidos son más amplios que en el APN y APABGS, lo cual explica que el almidón ya ha sufrido modificación en su arreglo estructural debido a la modificación. Por su parte Xu *et al.* (2004) encontraron que al incrementar los grupos acetilos hay un mayor remplazo de los grupos hidroxilos en el almidón, lo cual provoca la destrucción del orden de la estructura cristalina; dando como resultado patrón de difracción amorfo; los picos más amplios son el resultado de la formación de cristales pequeños al incrementar el tiempo de la reacción de acetilación (Jandura *et al.*, 2000); esto concuerda con lo que se observó en los resultados de los estudios morfológicos, así como también en los encontrados en los fisicoquímicos.

6.5.2 Peso molecular (M_M) y radio de giro (R_G)

La masa molécula promedio (M_M), el radio de giro (R_G) de las amilopectinas del almidón de plátano nativo y acetilado (APN, APABGS y APAAGS) se muestran en el cuadro 5.

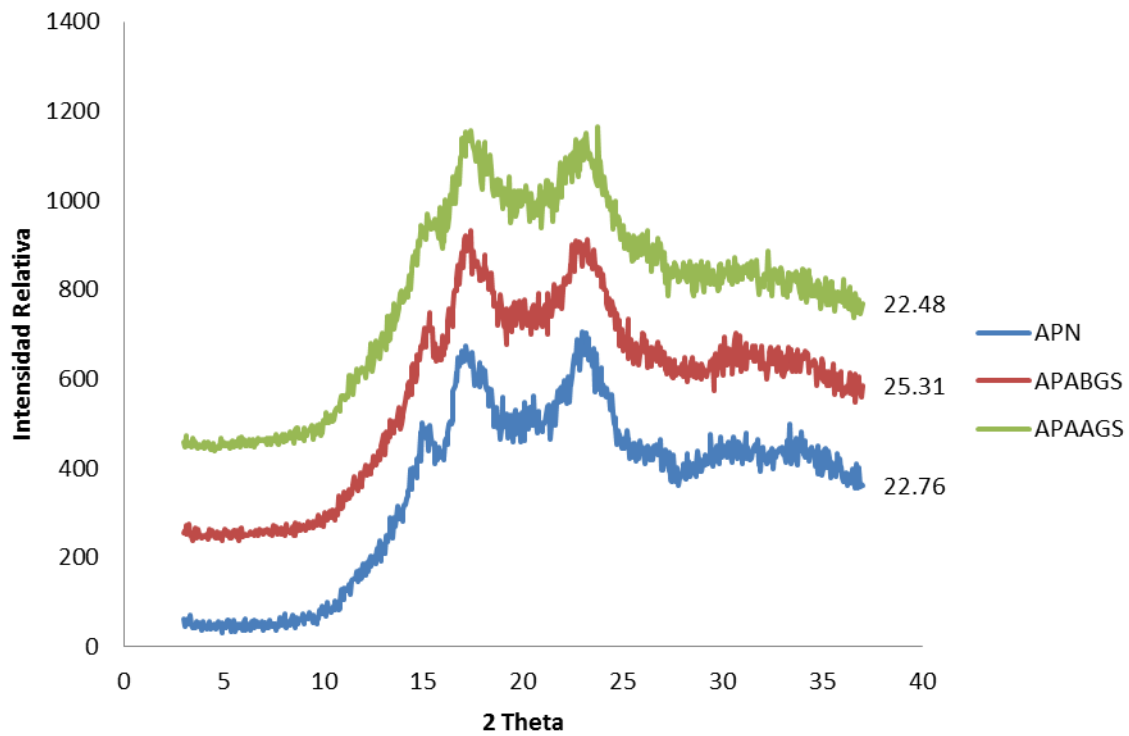


Figura 16. Patrón de difracción de rayos X del almidón de plátano nativo y acetilados.

El M_M de la amilopectina del APN es mayor a las de los almidones acetilados con bajo y alto grado de sustitución (APABGS yAPAAGS). Este mismo patrón se presentó para el radio de giro de los almidones en estudio, debido a que la amilopectina del APN mostro el valor de R_G mayor (254.2 ± 8.4) y la amilopectina del APAAGS el valor más bajo (163.3 ± 23.9).

El valor de M_M encontrado para el APN es ligeramente mayor al reportado en la literatura para almidón de plátano sometido a calentamiento duran 70 s (Millán-Testa *et al.*, 2005). Sin embargo; es menor al reportado por Espinosa-Solís *et al.* (2009) Encontraron una M_M de (3.371 ± 0.179) y un R_G de 267.10 ± 5.15 para almidón de plátano; mientras que en este trabajo se reporta una M_M (1.403 ± 0.142) y un R_G de (254.2 ± 8.4) para APN estos resultados puede estar relacionado con el estado de maduración del plátano del que fue extraído el almidón para dicho estudio; los valores de M_M y R_G son menores a los reportados para almidón de maíz normal (5.154 ± 0.065 y 281.10 ± 1.980) y para mango (5.013 ± 0.177 y 297.85 ± 1.202), respectivamente. Los valores encontrados en el presente documento son similares a los reportados en la literatura (Yoo y Jane, 2002b).

Por otro lado se encontró que el valor de M_M y R_G de los almidones acetilados disminuye con el incremento en el grado de sustitución, esto puede ser debido a que durante la modificación el almidón sufre una despolimerización de sus cadenas. En cuanto a los resultados obtenidos del coeficiente viral se encontró que el APAAGS es el material que presenta una menor interacción con el solvente, debido a que presenta el valor más bajo con respecto al APN y al APABGS, dicho comportamiento puede relacionarse con la presencia de los grupos acetilos en la molécula, los cuales hacen mas hidrofóbico al almidón con el incremento en el GS.

Cuadro 6. Peso molecular del almidón de plátano nativo y acetilados con bajo y alto grado de sustitución.

Muestra	M_M (g/mol)	R_G (nm)	2nd coeficiente viral (mol x mL/g²)
APN	1.403±0.142x10 ⁸	254.2±8.4	5.026±12.868x10 ⁻⁷
APABGS	7.358±1.059x10 ⁷	171.9±11.3	8.082±32.446x10 ⁻⁷
APAAGS	4.657±1.293x10 ⁷	163.3±23.9	8.039±13.250x10 ⁻⁶

MM= masa molar, RG= radio de giro

VII. Conclusiones

La modificación química (acetilación) provocó cambios en las características morfológicas y fisicoquímicas del almidón de plátano; debido a la despolimerización de los componentes del almidón. En el APABGS no fueron alteradas las características morfológicas del gránulo de almidón, sin embargo, en el APAAGS se observó que los gránulos se modificaron completamente.

En el estudio de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier se corroboró que se llevó a cabo la acetilación.

La temperatura y la entalpía de gelatinización disminuyeron mayormente en APAAGS que en el APABGS. La acetilación del almidón provocó una menor tendencia a la retrogradación, este comportamiento fue mayor en el APAAGS que en APABGS.

Se determinó que el grado de acetilación afecta la estructura del almidón de plátano con una reducción significativa en la viscosidad de las pastas de almidón.

El patrón reológico de los almidones acetilados mostró que a 90 y 25 °C se obtienen pastas y geles más fuertes en APABGS que en APAAGS, esto quiere decir que a menor cantidad de grupos acetilos presentes se obtienen estructuras más rígidas.

El patrón de difracción de rayos X mostró que al incrementar el grado de acetilación en el almidón de plátano la estructura cristalina es afectada por los grupos acetilos presentes, dando como resultado un patrón ligeramente amorfo.

El peso molecular y el radio de giro de los almidones acetilados disminuyó con el incremento en el grado de sustitución, como resultado de una despolimerización de sus cadenas al ser modificado.

La acetilación del almidón con anhídrido acético a bajo grado de sustitución provoca cambios en las características fisicoquímicas, moleculares y estructurales de las diferentes fuentes botánicas, sin afectar el granulo de almidón.

VIII Bibliografía

- AACC 2000. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists, St. Paul, M. N.: American Association of Cereal Chemists. 10TH ed Vol. II.
- Aboubakar, Njintang, N. Y., Scher, J., and Mbofung, F. M. C. 2008. Physicochemical, thermal properties and microstructure of six varieties of taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) Flours and starches. *Journal of Food Engineering*. 86: 294-305.
- Adebajo M. O., and Frost R. L. 2004. Acetylation of raw cotton for oil spill cleanup application: an EITF and ¹³C MAS NMR spectroscopic investigation. *Spectrochimica Acta Part A*, 60: 2315-2321.
- Adebowale, K. O., and Lawal, O. S. 2003. Functional properties and retrogradation behaviour of native and chemically modified starch of mucuna bean (*Mucuna pruriens*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 83: 1541–1546.
- Aguirre-Cruz, A, Alvarez-Castillo, A., Yee-Madeira, H., and Bello-Pérez, L.A.2008. Production of fiber-rich powder by acid treatment of unripe banana flour. *Journal of Applied Polymer Science*. 109: 382-387.
- Aguirre-Cruz, A, Alvarez-Castillo, A, Castrejón-Rosales, T, Carmona-García, R and Bello-Pérez, L.A.2010. Moisture adsorption behavior of banana flours (*Musa paradisiaca*) unmodified and modified by acid-treatment. *Starch/Starke*. 62: 658–666
- Alvani, K., Qi, X. and Tester F. R. 2011. Use of carbohydrates, including dextrans, for oral Delivery. *Review. Starch/Starke*. 00: 1–8
- AOAC. 1980. Official Methods of Analysis. 13 th. Association of Official Analytical Chemists. Washington, USA.
- Aparicio-Saguilan, A., Flores-Huicochea, E., Tovar, J., García-Suarez, F., Gutiérrez-Meraz, F and Bello-Pérez, L. A. 2005. Resistant starch-rich powders prepared by autoclaving of native and lintnerized banana starch: partial characterization. *Starch/ Stärke*. 57: 405-412.
- Aparicio-Saguilan A., Gutierrez-Meraz F., Garcia-Suarez F. J., Tovar J., Bello-Perez L. A.: 2008. Physicochemical and functional properties of cross-linked banana resistant starch. Effect of pressure cooking. *Starch-Starke* 60:286-291.
- Atwell, W. A., Hood, L. F., Lineback, D. R. Varriano-Marston, E., and Zobel, H. F. 1988. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. *Cereal Food World*. 33(3): 306-311.
- Aurore, G., Parfait, B and Fahrasmane, L. 2009. Bananas, raw materials for making processed food products. *Trends in Food Science and Technology*. (Review). 20: 78 91.
- Aziz A., Daik R., Ghani, M. A., Daud N. I. N. and Yamin B. M. 2004. Hydroxypropylation and acetylation of sago starch. *Malaysian Journal of Chemistry*. 6: 48-54.
- Bello-Pérez, L. A. 1995. Amilopectina-Characterización molecular y funcional. Tesis de Doctorado. Cinvestav-IPN. Irapuato, México.
- Bello-Pérez, L. A., Pano de León, Y., Agama-Acevedo, E. and Paredes-López, O.1998. Isolation and partial characterization of amaranth and banana starches. *Starch/ Stärke*.50: 409-413.
- 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., Romero-Manilla, R and Pares-López, O. 2000. Preparation and properties of physically modified banana starch prepared by alcoholic-alkaline treatment. *Starch/ Stärke*. 52:154-159.
- Bello-Pérez, L. A., Contreras-Ramos S. M., Romero-Manilla, R., Solorza-Faria, J., and Jiménez-Aparicio, A. 2002. Propiedades químicas y funcionales del almidón modificado de plátano *Musa paradisiaca* L. *Agrociencia*. 36(2):169-180.
- Bello-Pérez, L. A., Méndez-Montevalvo, G. and Solorza-Feria, J. 2002. Estructura molecular de almidones. *Memorias de Investigación 2002*. CeProBi-IPN, México.
- Bello-Pérez, L. A., González-Soto, R. A., Sánchez-Rivera, M. M., Gutiérrez-Meraz, F., and Vargas-Torres, A. 2006. Extrusion of starches from non-conventional sources for resistant starch production. *Agrociencia*. 40: 441-448.
- Betancur-Ancona D., Chel-Guerrero L. and Hernández-Cañizarez E. 1997. Acetylation and characterization of *Canavalia ensiformis* starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 45:378-382.
- Bemiller, J. N. 1997. Starch modification: Challenges and prospects. *Starch/ Stärke*. 49:127–131.
- Billiaderis, G. C. 1982. Characteristics, enzymatic digestibility, and structure of chemically modified smooth pea and waxy maize starches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 30:925-930.
- Biliaderis, C. G., and Prokopowich, D. J. 1994. Effect of polyhydroxy compounds on structure formation in waxy maize starch gels: a calorimetric study. *Carbohydrate Polymers*. 23:193-202.
- Buleon, A., P. Colonna, V. Planchot, and S. Ball. 1998. Starch granules: structure and biosynthesis. Mini review. *International Journal Biology and Macromolecule* 23:85-112.
- Caldwell G. C. 1949. National starch inc. U.S. Patent. 2:461,139.
- Casarrubias-Castillo, M.G., Hamaker, R.B. Rodríguez-Ambriz, S. L. and Bello-Pérez, L. A. 2012. Physicochemical, structural, and digestibility properties of enzymatic modified plantain and mango starches. *Starch/ Stärke*. 00: 1–9
- Cerning-Beroard, J., and le Dividich, J. 1976. Feed value of some starchy tropical products: In vitro and in vivo study of sweet potato, yam, malanga, breadfruit and banana. *Annales de zootechnie*. 25: 155-168.
- C.F.R. Code of Federal Regulations. 1995. Food starch-modified. Title 21. Chapter 1, part 172, Sect 172, 892 In: Food additives permitted in food human consumption. U.S. Gob. Washington D.C.
- Chavez, M. M., Hernandez, My and Roldan J. A. 1992. Tablas uso práctico del valor nutritivo de los alimentos de mayor consumo en México. Comisión nacional de alimentación. Instituto Nacional de la Nutrición.
- Chen, Z., Schols, H. A., and Voragen, A. J. G. 2004. Differently sized granules from acetylated potato and sweet potato starches differ in the acetyl substitution pattern of their amylose populations. *Carbohydrate Polymers*. 56:219–226.
- Choi, S. G., and Kerr, W. L. 2003. Effects of chemical modification of wheat starch on molecular mobility as studied by pulsed ¹H NMR. *Lebensmittel-Wissenschaft und – Technologie*. 51:1–8.
- 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.

- Chuenkamol, B., Puttanlek, C., Rungsardthong, V., and Uttapap, D. 2007. Characterization of low-substituted hydroxypropylated canna starch. *Food Hydrocolloids*.21:1123-1132
- Chung, H. J., Han, A. J, Yoo, B., Seib, A. P., and Lim, T. M. 2008. Effects of molecular size and chain profile of waxy cereal amylopectins on paste rheology during retrogradation. *Carbohydrate Polymers*. 71: 365-371.
- Colonna, P., Buleon, A., and Mercier, C. 1987. Physical modified starches. In *Starch: Properties and potential. Critical report on applied chemistry*. Vol. 13. Pub. Society of Chemical Industry John Wiley and Sons.
- Colthup, N., Daly, L.H. and Wiberley, S. E. 1990. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Pp. 254–309. Academic Press. USA.
- Cordenunsi, B. R. and Lajolo, F. M. 1995. Starch breakdown during banana ripening:sucrose synthase and sucrose phosphate synthase. *Journal of agricultural and food chemistry*. 43:347-351.
- Cummings, J. H, and Englyst, H. N. 1991. Measurement of starch fermentation in human large intestine. *Canadian Journal of Physiological Pharmacology*. 69:121-129.
- Cummings, J. H, and Englyst, H. N. 1995. Gastrointestinal effects of food carbohydrate. *American Journal of Clinical Nutrition*. 61: 938S-945S.
- Da Mota, V. R. Lajolo, M. F. Ciacco, C., and Cordenunsi, R. B. 2000. Composition and functional properties of banana flour from different varieties. *Starch/ Stärke*. 2-3: 63-68.
- De Graff, R. A., Broekroelofs, A. And Janssen, L. P. B. M. 1998. The acetylation of starch by reactive extrusion. *Starch/ Stärke*. 50:198-205.
- De la Torre-Gutiérrez, L., Torruco-Uco, J. G., Castellano-Ruelas, A., Chel-Guerrero, L. A., and Betancur-Ancona, D. 2007. Isolation and structure investigations of square banana (musa balbisiana) Starch. *Starch/ Stärke*. 59:326-333.
- Donald, A. M. 2001. Plasticization and self assembly in the starch granule. *Cereal Chemistry*. 78 : 307-314.
- Dubois, M., Giles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., and Smith, F. 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Journal of Analytical Chemistry*. 28:350-356.
- Ebihara, K., Shiraishi, R. And Okuma, K. 1998. Hydroxypropyl-modified potato starch increases fecal bile acid excretion in rats. *Journal of Nutrition*. 128: 848-854.
- Eggleston, G., Swennen, R. and Akoni, S.1992. Physicochemical studies on starches isolated from plantain cultivars, plantain hybrids and cooking bananas. *Starch/ Stärke*. 44:121-128.
- Eliasson,, A. C. Viscoelastic behavior during the gelatinization of starch. I. Comparison of wheat, maize, potato and waxy-barley starches. 1986. *Journal of Texture Studies*. 17: 253–265.
- Eliasson, A. C., Larsson, K., Andersson, S., Hyde, S. T., Nesper, R. and Von Schnering, H. G. 1987. On the structure of native starch. An analogue to the quartz structure, *Starch/Stärke*, 39:147-152.
- Eliasson, A.C., Finstand, H. y Ljunger, G. 1988. A study of starch lipid interactions of some native and modified maize starches. *Starch/Stärke*. 40: 95-100.
- Englyst, H. N and Cummings J. H. 1986. Digestion of the carbohydrates of banana (*Musa paradisiacal Sapiantum*) in the human small intestine. *American Journal of Clinical Nutrition*. 44: 42-50.

- Englyst, H. N Veenstra, J., and Hudson, G.J. 1996. Measurement of rapid available glucose (RAG) in plant foods: Apotential in vitro predictor of the glyceamic response. *British journal of nutrition*. 75:327-337.
- Espinosa-Solís, V., Jane, J. L., and Bello-Perez, L. A. 2009. Physicochemical Characteristics of Starches from Unripe Fruits of Mango and Banana. *Starch/Stärke*. 61: 291–299.
- Espinosa-Solís, V., Sánchez-Ambríz, S.L., Hamaker, B. R. and Bello-Pérez, L.A. 2011. Fine structural characteristics related to digestion properties of acid-treated fruit starches *Starch/Starke*.63: 717–727
- Evans, I. C.; and Haisman, D. R. 1979. Rheology of gelatinized starch suspension. *Journal of Texture Studies*. 10: 347–370.
- FAO (Food and Agricultura Organization of the United Nations), (2003). FAOSTAT statistics database (last updated May 2004), Agriculture. Rome, Italy.
- FAO. 2009. FAOSTAT. Stadistics datebase, food and agriculture organization of the united nations Agriculture. Roma Italia.
- Faisant, N., Buleon, A., Colonna, P., Molis, C., Lartigue, S., Galmiche, J. P., and Champ, M. 1995a. Digestion of raw starch in the small intestine of healthy humans: structural features of resistant stach. *British Journal of Nutrition*. 73:111-123.
- Faisant, N., Gallant, D. J., Bouchet, B and Champ, M. 1995b. Banana starch breakdown in the human small intestine studied by electron-microscopy. *European Journal of Clinical Nutrition*. 49: 98-104.
- Fedorova, A. F., and Rogovin, Z. A. 1963. Relative reactivity of cellulose hydroxyls on esterification in an acid medium. *VysokomolekulyamySoedieneiya (Abstrac.)* 5:519-523.
- Flores-Gorosquiera, E., García-Suárez, F. J., Flores-Huicochea, E., Núñez-Santiago, M. C., González-Soto, R. A. y Bello-Pérez, L. A. 2004. Rendimiento del proceso de extracción de almidón a partir de frutos de plátano (*Musa paradisiaca*). Estudio en planta piloto. *Acta Científica Venezolana*. 55 (1):86.
- French, D. 1984. Organisation of starch granules. In: *Starch: Chemistry and Technology*. Whistler, R. L., BeMiller, J. N., and Pashchall, E. F. (Eds.). London, Academic Press, New York. 183-247.
- Fleche G. 1985. Chemical modification and degradation of starch. In *starch conversion technology*. Van Beynum G. M. and Roel. J. A. (eds). Marcel Dekker Inc., New York. pp. 73-99.
- Fleche, G. 1990. Modifications chimiques de l'amidon. CPCIA. Centre de perfectionnement des cadres des industries agricoles et alimentaires. Session: Amidons et derives. Nantes, Francia.
- Fortuna, T., Januszewska, R., Juszczak, L., Kielski, A. and Palasinski, M. 2000. The influence of starch pore characteristics on pasting behavior. *International journal of food science and technology*. 35: 285-291.
- Fuwa, H., Sugimoto, Y., Takaya, T., and Nikuni, Z. 1979. Scanning electron-microscopy of starch granules, with o without amylase attack. *Carbohydrate Research*. 70:233-238.
- Gallant, O. J., Bouchet, B., Buleon, A and Perez, S.1992. Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation. *European journal of clinical nutrition*. 46(supplement 2):S3-S16.
- Gallant, D. J., B. Bouchet, and P. M. Baldwin. 1997. Microscopy of starch: Evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers*. 32:177-191

- García, E. And Lajolo, F. M. 1988. Starch transformation during banana ripening: The amylase and glucosidase behavior. *Journal of food science*. 53(4):1181-1186.
- Glass, R.W. and Rand, A.G, 1982. Alginate immobilization of banana pulp enzymes for starch hydrolysis and sucrose interconversion. *Journal of food science*. 47:1836-1839.
- Gomes-Areas, J. A and Lajolo F. M. 1981. Starch transformation during banana ripening: I- the phosphorylase and phosphatase behavior in *Musa acuminata*. *Journal of food biochemistry*. 5:19-37.
- González-Soto, R. A., Mora-Escobedo, R., Hernández-Sánchez, H., Sánchez-Rivera, M. and Bello-Pérez, L. A. 2007. The influence of time and storage temperature on resistant starch formation from autoclaved debranched banana starch. *Food Research International*. 40: 304-310.
- Goñi, I., García-Alonso, A., and Saura-Calixto, F. 1997. A starch hydrolysis procedure to estimate glycemic index. *Nutrition Research*. 17: 427-437.
- Goodfellow, B. J., and R. H. Wilson. 1990. A Fourier transform IR study of the gelation of amylose and amylopectin. *Biopolymers*. 30:1183-1189.
- Gunaratne, A., and Hoover, R. 2002. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydrate Polymers*. 49:425-437.
- Guerra-Della Valle, D., Bello-Pérez, L. A., González-Soto, R. A., Solorza-Feria, J. y Arámbula-Villa, G. 2008. Effect of reaction time on the acetylation of plantain starch. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 7 (3): 283-291.
- Heins, D., Kulicke, W.-M., Kauper, P., & Thielking, H. 1998. Characterization of acetyl starch by means of NMR spectroscopy and SEC/MALLS in composition with hydroxyethyl starch. *Starch*. 50:431-437.
- Henriquez, C., Escobar, B., Figuerola, F., Chiffelle, I., Speisky, H., and Estevez, A. M. 2008. Characterization of piñón seed (*Araucaria araucana* (Mol) K.Koch) and the isolated starch from the seed. *Food Chemistry*. 107: 592-601.
- Hernández-Medina, M., Torruco-Uco, J. G., Chel-Guerrero, L., and Betancour-Ancona, D. 2007. Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en la península de Yucatan, Mexico. *Memorias del IX Congreso de ciencia de los alimentos y V foro de ciencia y tecnología de alimentos*.
- Hernández-Nava, R.G., Berrios, J. De J., Pan, J., Osorio-Díaz P. and Bello-Pérez, L. A. 2009. Development and Characterization of Spaghetti with High Resistant Starch Content Supplemented with Banana Starch. *Food Science and Technology International*. 15: 73.
- Hizukuri, S 1985. Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and crystalline structure of starch granule. *Carbohydrate research*. 141:295-306.
- Hizukuri, S. 1986. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance. *Carbohydrate Research*. 147:342-347.
- Hongsprabhas, P., Israkarn, K., and Rattanawattanaprakit, C. 2007. Architectural changes of heated mungbean, rice and cassava starch granules: effect of hydrocolloids and protein-containing envelope. *Carbohydrate Polymers*. 67: 614-622.
- Hoover, R. and Sosulski, F. 1985. A comparative study of the effect of acetylation on starches of *Phaseolus vulgaris* biotypes. *Starch/Stärke*. 12: 397-404.
- Hoover, R. Composition, molecular structure and physicochemical properties of tuber and root starches: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2001. 45: 253-267.

- Hoover, R. and Ratnayake, W. 2002. Starch characteristics of black bean, chick pea, lentil, navy bean and pinto bean cultivars grown in Canada. *Food Chemistry*. 489 – 498.
- Huang J. 2006. Function-structure relationship of acetylated pea starches. Ph.D. Thesis Wageningen University. Netherlands.
- Huang J., Schols H. A., Klaver R., Jin Z., Sulmann E., y Voragen A. G. J. 2007a. Characterization of differently sized granule fractions of yellow pea, cowpea and chickpea starches after modification with acetic anhydride and vinyl acetate. *Carbohydrate Polymers*, 67: 11-20.
- Huang, J., Schols, H. A., Klaver R., Jin Z., y Voragen A. G. J. 2007. Acetyl substitution patterns of amylose and amylopectin populations in cowpea starch modified with acetic anhydride and vinyl acetate. *Carbohydrate Polymers*, 67: 542-550.
- Huber, K. C., and BeMiller, J. N. 2001. Location of sites of reaction within starch granules. *Cereal Chemistry*. 78:173–180.
- Imberty, A., and Perez, S. 1988. A revisit to the tree-dimensional structure of B-type starch. *Biopolymers*. 27:1205-1221.
- Imberty, A., Buleon, A, Tran, V., and Peres, S. 1991. Recent advances in knowledge of starch structure. *Starch/Starke*. 43:375-384.
- Jandura, P., Kokta, B. V., and Riedl, B. 2000. Fibrous long-chain organic acid cellulose esters and their characterization by diffuse reflectance EITF spectroscopy, solid-state CP/MAS ¹³C-NMR, and X-ray diffraction. *Journal of Applied of Polymer Science*. 78:1354-1365.
- Jane, J., and Shen, J.J. 1993. Internal structure of the potato starch granule revealed by chemical gelatinization. *Carbohydrate Research*. 247:279–290.
- Jane, J. L. Kasemsuwan, T., Leas, S., Zobel, H. and Robyt, J. F. 1994. Antology of starch granule morphology by scanning electron microscopy. *Starch/ Stärke*. 46:121-129.
- Jane, J., Chen, Y. Y., McPherson, A. E., Wong, K. S., Radosavljevic, M., and Kasemsuwan, T. 1999. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. *Cereal Chemistry*. 76: 629-637.
- Jane, J. 2006. Current understanding on starch granule structures. *The Japanese Society of Applied Glycoscience*. 53: 205-213.
- Jarowenko W. 1986. Acetylated starch and Miscellaneous organic esters. CRC Press Inc. Boca Raton Fl. pp 55-77.
- Jiménez-Hernández, J., Salazar-Montoya, J. A., Ramos-Ramírez, G. E. 2007. Physical, chemical and microscopic characterization of a new starch from chayote (*Sechium edule*)tuber and its comparasion with potato and maize starches. *Carbohydrate Polymers*. 68:679-686.
- Jobling, S. 2004. Improving starch for food and industrial applications. *Current Opinion in Plant Biology*. 7: 210-218.
- Juárez-García, E., Agama-Acevedo, E., Sáyo-Ayerdi, S. G., Rodríguez-Ambriz, S. L., and Bello-Pérez, L. A. 2006. Composition, digestibility and aplication in breadmaking of banana flour. *Plant foods for human Nutrition*. 61: 131-137.
- Juszczak, L. 2003. Surface of triticale starch granules—NC-AFM observations. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities. Food Science and Technology*. 6.
- Kanazawa, K., & Sakakibara, H. 2000. High content of dopamine, a strong antioxydant, in Cavendish banana. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48(3): 844-848.

- Karim, A. A., Nadiha, M. Z., Chen, F. K., Phuah, Y. P., Chui, Y. M., and Fazilah, A. 2008. Pasting and retrogradation properties of alkali-treated sago (*Metroxylon sagu*) starch. *Food Hydrocolloids*. In print.
- Kasemsuwan, T., Jane, J. L., Stinard, P., and Robertson, D. 1995. *Cereal Chemistry*. 72: 457-464.
- Kaur, L., Singh, N., and Sodhi, N. S. 2002. Some properties of potatoes and their starches II. Morphological, thermal and rheological properties of starches. *Food Chemistry*. 79:183–192.
- Kaur, L. 2004. Physico-chemical properties of potatoes in relation to thermal and functional properties of their starches. Ph.D dissertation, Guru Nanak Dev University, Amritsar (India).
- Kaur, L., Singh, J., and Singh, N. 2005a. Effect of cross-linking on some properties of potato starches. *Journal of the Science of Food and Agriculture* accepted.
- Kaur, L., Singh, J., and Singh, N. 2005b. Effect of glycerol monostearate on the physico-chemical, thermal, rheological and noodle making properties of corn and potato starches. *Food Hydrocolloids*. 19:839–849.
- Kavita, R. and BeMiller, M. J. 1998. Characterization of hydroxypropylated potato starch. *Carbohydrate Polymers*. 37: 115-121.
- Kayisu, K and Hood, L.F.1981. Molecular structure of banana starch. *Journal of food science*. 46: 1894-1897.
- Kayisu, K., Hood, L. F., and Vansoest, P. J. 1981. Characterization of starch and fiber of banana fruit. *Journal of food science*. 46:1885-1890.
- Kim, H. R., Hermansson, A. M., and Eriksson, C. E. 1992. Structural characteristics of hydroxypropyl potato starch granules depending on their molar substitution. *Starch/Stärke*. 44:111–116.
- Kim, H. R., Muhrbeck, P., and Eliasson, A. C. 1993. Changes in rheological properties of hydroxypropylated potato starch pastes during freeze-thaw treatments. III. Effect of cooking conditions and concentration of the starch paste. *Journal of the Science of Food and Agriculture*.61:109–116.
- Kuakpetoon, D., and Wang, Y. 2001. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. *Starch/Stärke*. 53:211-218.
- Krueger, B. R., Knutson, C. A., Inglett, G. E. And Walker, C. E. 1987. A differential scanning calorimetry study on the effect of annealing on gelatinization behaviour of corn starch. *Journal of Food Science*. 52: 715-718.
- Lai, L. S. and Kokini, J. L. 1991. Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (a review). *Biotechnology Progress*. 7:251-266.
- Lawal, O. S. 2004. Succinyl and acetyl starch derivatives of a hybrid maize: Physicochemical characteristics and retrogradation properties monitored by differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Research*. 339:2673–2682.
- Lee, L.H. and Yoo, B. 2009. Dynamic Rheological and Thermal Properties of Acetylated Sweet potato Starch. *Starch/Stärke*.61:407-413.
- Leite, J.B. Mancini, M. C., and Borges, S. V. 2007. Effect of drying temperature on quality of dried bananas cv. Prata and d'água. *LWT*. 40: 319-323.
- Lii, C. Y. and Chang, S. M. 1981. Characterization of red bean (*Phaseolus radiatus* var. Aurea)starch and its noodle quality. *Journal of Food Science*. 46:78
- 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.

- Light, J. M. 1990. Modified food starches: Why, What, Where, and How. *Cereal Food World*. 35 (11):1081-1092.
- Lim, S. -T., and Seib, P. A. 1993. Location of phosphate esters in a wheat starch phosphate by ³¹P-nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Cereal Chemistry*. 70:145–152.
- Ling, L. H., Osman, E. M., Fernandes, J.B. and Reilly P. J. 1982. Physical properties of starch from Cavendish banana fruit. *Starch/ Stärke*. 34: 184-188.
- Liu H., Ramsden L. y Corke H. 1997. Physical properties and enzymatic digestibility of acetylated ae, wx, and normal corn starch. *Carbohydrate Polymers*. 34, 283-289.
- Liu, H., Ramsden, L., and Corke, H. 1999a. Physical properties and enzymatic digestibility of hydroxypropylated ae, wx and normal maize starch. *Carbohydrate Polymers*. 40:175–182.
- Liu, H., Ramsden, L., and Corke, H. 1999b. Physical properties of crosslinked and acetylated normal and waxy rice starch. *Starch/ Stärke*. 51:249–252.
- Nurul, I. M., Azemi, B. M. N. M., and Manan, D. M. A. 1999. Rheological behaviour of sago (Metroxylon sagu) starch paste. *Food Chemistry*.64: 501–505.
- Núñez-Santiago, C., García-Suarez, F.J., Román -Gutiérrez, A. D., and Bello-Pérez, L. A. 2010. Effect of reagent type on the acetylation of barley and maize starches *Starch/Starke*. 62: 489–497
- MacAllister, R. V. 1979. Nutritive sweeteners made from starch. In *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, Vol. 36, eds. S. Tipson and D. Horton. Academic Press, Inc. New York, pp. 15-56.
- Manners, D. J. 1989. Recent developments in our understanding of amylopectin structure. *Carbohydrate Polymers*. 11:89-112.
- Mano, J.F., Koniarova, D. y Reis, R.L. 2003. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*. 14: (2), 127-135.
- Mao, W. W., and Kinsella, J. E. 1981. Amylase activity in banana fruit: properties and changes in activity with ripening. *Journal of Food Science*.46:1400-1403.
- Mark A. M., y Mehlretter C. L. 1972. Facile preparation of starch triacetates. *Starch/Stärke*, 24: 73-76.
- Marriott, J., Robinson, M., and Karikari, S. K. 1981. Starch and sugar transformation during the ripening of plantains and bananas. *Journal of Food Science*. 32:1021-1026.
- Millán-Testa, C. E., Méndez-Montealvo, M. G., Ottenhof, M-A., Farhat, I. A., and Bello-Pérez, L. A. 2005. Determination of the molecular and structural characteristics of okenia, mango and banana starches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53:495-501.
- Mischnick, P., and Kuhn, G. 1996. Model studies on methyl amylases: Correlation between reaction conditions and primary structure. *Carbohydrate Research*. 290: 199-207.
- Mitchell, J. R., Hill, S. E., Paterson, L., Valles, B., Barclay, F., and Blanshard, J. M. V. 1997. The role of molecular weight in the conversion of starch, *Starch: Structure and functionality*. Frazier, P. J., Donald, A. M. and Richmond, P. (Eds.). Cambridge. The Royal Society of Chemistry. p. 68-76.
- Morikawa, K., and Nishinari, K. 2002. Effects of granule size and size distribution on rheological behaviour of chemically modified potato starch. *Journal of Food Science*. 67:1388–1392.
- Mullen, J. W., II, and Pacsu, E. 1942a. Starch derivatives. *Industry engeenery chemistry*. 34:807-812.

- Mullen, J. W., II, and Pacsu, E. 1942b. Preparation and properties of starch triesters. *Industry engineering chemistry*. 34:1209-1217.
- Núñez-Santiago, M. C., Bello-Perez, L. A. and Tecante, A. 2004. Swelling-solubility characteristics, granule size distribution and rheological behavior of banana (*Musa paradisiaca*) starch. *Carbohydrate polymers*. 56:65-75.
- Nurul, I. M., Azemi, B.M.N.M., and Manan, D.M.A. 1999. Rheological behavior of sago (*Metroxylon sagu*) starch paste. *Food Chemistry*. 64: 501-505.
- Okenchukwu, P. E., and Rao, M. A. 1995. Influence of granule size on viscosity of corn starch suspension. *Journal of Texture Studies*. 26. 501-516.
- Ottenhof, M. A. 2003. A multi-technique study of the retrogradation of concentrated starch systems. PhD Thesis. Division of Food Science. University of Nottingham, UK.
- Osborne, B. G., Fearn, T., and Hindle, P. H. 1993. *Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis*. Longman Scientific & Technical. 2 ed. Harlow, England.
- patindol
- Paredes-López, O., Schevenin M. L., Hernández-López D. and Cárabez-Trejo A. 1989. Amaranth starch isolation and partial characterization. *Starch/Stärke*. 41: 205-207.
- Paredes-López, O., Bello-Pérez, L. A., and López M. G. 1994. Amylopectin: structural, gelatinization and retrogradation studies. *Food Chemistry*. 50:411-418.
- Pelissari F.M., Andrade-Mahecha, M. M., do Amaral Sobral P.J. and Menegalli, F. C. 2012. Isolation and characterization of the flour and starch of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Starch/ Stärke*. 00: 1-10.
- Perera, C., Hoover, R., and Martin, A. M. 1997. The effect of hydroxypropylation on the structure and physicochemical properties of native, defatted and heat- moisture treated potato starches. *Food Research International*. 30:235-247.
- Perera, C., and Hoover, R. 1999. Influence of hydroxypropylation on retrogradation properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches. *Food Chemistry*. 64:361-375.
- Pérez, E. 1994. Caracterización de las propiedades funcionales de los almidones nativos y modificados: I. Métodos físicos de extrusión, deshidratación con doble tambor e irradiación gamma y microondas. Trabajo de Ascenso. Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos de la Facultad de Ciencias Universidad Central de Venezuela.
- Pérez, S. e Imberty, A. 2000. Structural features of starch. *Carbohydrates in Europe*. 17-21.
- Philips, D. L., Liu, H. L., Pan, D. and Corke, H. 1999. General application of raman spectroscopy for the determination of level of acetylation in modified starches. *Cereal Chemistry*. 76:439-443.
- Raben, A., Andersen, K. Karberg, M. A., Holst, J. J. and Astrup, A. 1997. Acetylation of β -cyclodextrin addition to potato starch: Beneficial effect on glucose metabolism and appetite sensations. *American Journal of Critical Nutrition*. 66:341-349.
- Ramesh-Yadav, A., Mahadevamma, S., Tharanathan, R. N., and Ramteke, R. S. 2007. Characteristics of acetylated and enzyme-modified potato and sweet potato flours. *Food Chemistry*. 1119-1126.
- Rivas-González, M., Méndez-Montealvo* M. G. C., Sánchez-Rivera, M. M., Núñez-Santiago, M. C., Bello-Pérez, L. A. 2008. Morphological molecular and physicochemical characterization of oxidized and lintnerized banana starch. 2008. *Agrociencia*. 42: 487-497.

- Richardson, S., Nilson, G. S., Bergquist, K., Gordon, L., and Mischnick, P. 2000. Characterization of the substituent distribution in hydroxypropylated potato amylopectin starch. *Carbohydrate Research*. 328: 365-373.
- Roberts, H. J. 1965. Nondegradative reactions of starch. In *Starch chemistry and technology*. R. L. Whistler and E. F. Paschall, Eds. Academic Press: New York. 1436-1487.
- Robinson, J. C. 1996. Distribution and importance; taxonomic classification, cultivars and breeding. In J.C. Robinson (Ed), *Banana and plantain* (pp. 1-33). Wallingford: CAB international. 1-33.
- Rodríguez-Ambriz, S.L., Islas-Hernández, J. J., Agama-Acevedo, E., Tovar, J and Bello-Pérez, L. A. 2008. Characterization of fiber-rich powder prepared by licuefaction of unripe banana flour. 107: 1515-1521.
- Rogol, S. 1986. Starch modifications: A view into the future. *Cereal Food World*. 31(12):869-874.
- Romero-Bastida, C., Bello-Pérez, L. A., García, A. M., Martino, N. M. Solorza-Feria, J., and Zaritzky, E. N. 2005. Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources of starches. *Carbohydrate Polymers*. 60: 235-244.
- Romero-Bastida, C. A., and Bello-Pérez, L.A. 2007. Isotermas de sorción de películas de almidón de plátano.
- Satin, M. 1999. Functional properties of starches. In: <http://www.fao.org>. p. 1-12.
- Salvador, A., Sanz, T and Fiszman, S. M. 2008. Changes in colour and texture and their relationship with eating quality during storage of two different dessert bananas. *Postharvest Biology and Technology*. 43:319-325.
- Sánchez-Rivera, M. M., García-Suárez, F. J. L., Velásquez del Valle, M., Gutiérrez-Meraz, F., and Bello-Pérez, L. A. 2005. Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers*. 62:50-56.
- Sánchez-Rivera, M. M., Méndez Montealvo, G., Núñez-Santiago, C., de la Rosa-Millán, J., Wang, Y-J., and Bello-Pérez, L. A. 2009. Physicochemical properties of banana starch oxidized under different conditions. *Starch/ Stärke*. 61. 206-213.
- Sánchez-Rivera, M. M., flores-Ramírez I., Zamudio Flores, P.B., González-Soto, R. A., Rodríguez-Ambriz, S. L. and Bello-Pérez, L. A. 2011. Acetylation of banana (*Musa paradisiaca* L.) and maize (*Zea mays* L.) starches using a microwave heating procedure and iodine as catalyst: Partial characterization. *Starch/Starke*. 62: 155-164.
- Seow, C. C., and Thevamalar, K. 1993. Internal plasticization of granular rice starch by hydroxypropylation: Effects on phase transitions associated with gelatinization. *Starch/ Stärke*. 45:85-88.
- Shi, Y., and Seib, P. A. 1992. The structure of four waxy starches related to gelatinization and retrogradation. *Carbohydrate Research*. 227: 131-145.
- Shingh-Bora P. 2002. Functional properties of native and succinylated lentil (*Lens culinaris*) Globulins. *Food Chemistry*. 77:171-176.
- Shujun, W., Jinglin, Y., Hongyan, L., and Weiping, C. 2008. Characterisation and preliminary lipid-lowering evaluation of starch from Chinese yam. *Food Chemistry*. 108:176-181.
- Singh, J., and Singh, N. 2001. Studies on the morphological, thermal and rheological properties of starch from some Indian potato cultivars. *Food Chemistry*. 75:67-77.

- Sing, J. and Sing, N. 2003. Studies on the morphological properties of granular cold water soluble corn and potato starches. *Food Hydrocolloids*. 17:63-72.
- Sing, J., Kaur, L. and Sing, N. 2004 a. Effect of acetylation on some properties of corn and potato starches. *Starch/ Stärke*. 56:586-601.
- Singh, N., Chawla, D., and Singh, J. 2004 b. Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch. *Food Chemistry*. 86:601–608.
- Singh, N., and Kaur, L. 2004 c. Morphological, thermal and rheological properties of potato starch fractions varying in granule size. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 84:1241–1252.
- Singh, N. S. y Singh, N. 2005. Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. *Journal of Food Engineering*. 70: 117-127.
- Singh, J., Kaur, L and McCarthy. 2007. Factors influencing the physic-Chemical, morphological, thermal and reological properties of some chemically modified starches for food applications- Review. *Food Hydrocolloids* 21: 1-22.
- Singh, V. A., Nath, K. L. and Guha M. 2011. 2011, Synthesis and characterization of highly acetylated sago starch. *Starch/Starke*. 63: 523–527
- Singhal, R. S and Kulkarni, R. P. 1988. Amaranth-an underutilized-review.international journal offood science & technology. 23(2): 125-139.
- Smith, R. J. 1967. Production and use of hypochlorite oxidized starches. In starch chemistry and technology. Whistler R. L. and Paschall E. F. (Eds). Academic Press, New York. 2:620-625.
- Smith, A. M.2001. The biosynthesis of starch granules. *Biomacromolecules*. 2:335-341.
- Sodhi, N. S., and Singh, N. 2005. Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. *Journal of Food Engineering*. 70:117–127.
- Someya, S., Yoshiki, Y., and Okubo, K. 2002. Antioxidant compounds from bananas (*Musa cavendish*). *Food Chemistry*, 79, 351-354.
- Srichuwong, S and Jane, J. L. 2007. Physicochemical properties of starch affected by molecular composition and structures: A Review. *Food Science biotechnology*. 16 (5):00
- Steeneken, P. A.M and Woortman, A. J. J. 1994. Substitution pattern in methylated starch as studied by enzymatic degradation. *Cabohydrate Research*. 258:207-221.
- Stover, R. H. and Simmonds, N. W. 1987. Classification of banana cultivars. In R. H. Stover, & N. W. Simmonds (Eds.), *Bananas*3rd ed (pp. 97–103). New York: Wiley. 97–103.
- Sugimoto, Y., Fujita, S., Takaya, T and Fuwa, H. 1980. In vivo digestión of banana starch granules. *Starch/ Stärke*. 32:290-294.
- Tako, M., Tamaki, Y., Teruya, T., Konoshi, T., Shibamura, K., Hanashiro, I. and Takeda, Y. 2009. Rheological characteristics of Halberd wheat starch. *Starch/ Stärke*. 61: 275-281.
- Tester, M. M. 1997. Starch: The polysaccharide fractions. In P. J. Frazier, P. Richmond, and A.M. Donald (Eds.). *Starch, structure and functionality* (pp 163-171). Royal Society of Chemistry.
- Tester, R. F. and Karkalas, J. 2004. Starch- composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*.39:151-165.

- Tharanathan, R. N. 2005. Starch-value addition by modification. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 45: 371-384.
- Thomas, D. J., Atwell, W. A. 1999. Starch structure. In: *Starches. Practical guide for the food industry*. Eagan Press Handbook Series. St. Paul. Mn. USA. pp. 1-12.
- Tobin, G and Muller H. G. 1988. *Nutrición y ciencia de los alimentos*. 1ª Edición. Ed. Acribia. S. A. pp 171-173.
- Tsai, M. L., Li, C. F. and Lii, C. Y.: 1997. The effects of granular structures on the pasting behaviors of starches. *Cereal Chemistry*. 74: 750–757.
- Thys, C. S. R., Wesfahl, H., Marczack, D. F. L., Silveira, P. N., Cardoso, B. M. 2008. Effect of the alkaline treatment on the ultrastructure of C-type starch granules. *Biomacromolecules*. 9: 1894-1901.
- Utrilla-Coello, R.G, Agama-Acevedo, E., Tovar, J. Bello-Perez, L.A. 2011. Composition and starch digestibility of whole grain bars containing maize or unripe banana flours. *Starch/Starke*.63: 416–423
- Van Der Bij J. 1976. The análisis of starch derivatives. In: *Examination and analysis of starch*. Redley J. A. (ed). Applied science publishers, ltd., London England. Cap. 7. Pp. 189-213.
- Van der Burgt, M. E. Y., Bergsma, J., Bleeker, P. I. Mijland, J. H.C. P., van der Kerk-van Hoof, A, Kamerling, P. J., Vliegthart, F. G.J. 1998. Distribution of methyl substituents over branched and linear regions in methylated starches. *Carbohydrate Research*. 312: 201-208.
- Van der Burgt, M. E. Y., Bergsma, J., Bleeker, P. I. Mijland, J. H.C. P., Kamerling, P. J., Vliegthart, F. G.J. 2000. Structural studies on methylated starch granules. *Starch/Stärke*. 52(2-3): 40-43.
- Van Soest, J. J. G., D. de Wit, H. Tournois, and J. F. G. Vliegthart. 1994. Retrogradation of potato starch as studied by Fourier-transform infrared spectroscopy, *Starch/Stärke*. 46(12):453-457.
- Vargas-Torres, A., Zamudio-Flores., P. B., Salgado-Delgado, R., and Bello-Pérez, L. A. 2007. Morphological, thermal, and mechanical studies of film elaborated with the blend low-density polyethylene and chemical-modified banana starch. *Journal of Applied Polymer Science*. 106: 3994-3999.
- Vergara-Valencia, N., Granados-Pérez, E., Agama-Acevedo, E., Tovar, J., Ruales, J., and Bello-Pérez., L. A. 2007. Fibre concentrate from mango fruit: Characterization, associated antioxidant capacity and application as a bakery product ingredient. *LTW*. 40: 722-729.
- Vermeylen, R., B. Goderis, H. Raynaers, and J. A. Delcour. 2005. Gelatinisation related structural aspects of small and large wheat starch granules. *Carbohydrate Polymers*. 62:170-181.
- Waliszewski, K. N., Aparicio, M. A., Bello-Pérez, L.A. y Monroy J. A. 2003. Changes of bananastarch by chemical and physical modification. *Carbohydrate polymers*. 52:237-242.
- Walpole, E., Myers, H. y Myers, L. 1999. *Probabilidad y Estadística para Ingenieros*. Editorial Prentice Hall Hispanoamericana, México.
- Wang, Y. J and Wang, L. 2002. Characterization of acetylated waxy maize starches prepared under catalysis by different alkali and alkaline-earth hydroxides. *Starch/Stärke*. 54:25-30.

- Ward, K. E. J., Hosoney, R. C. and Seib, P. A. 1994. Retrogradation of amylopectin from maize and wheat starches. *Cereal Chemistry*. 71:150-155.
- Whistler, R. L. and Daniel, J. R. 1984. Molecular structure of starch. In: *Starch: Chemistry and technology*. Whistler, R. L., BeMiller, J. N. and Phaschall E. F. (eds). Academic Press, Inc. New York.
- Whistler, R. L. and Daniel, J. R. 1990. Function of polysaccharides. In: *Food additives*. Edited by Marcel Dekker, New York, U.S.A. 399-406.
- Whistler R. L. and BeMiller J. N. 1997. *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists*. Saint Paul: ACC. pp. 117-151.
- Whistler, R. L., and Hilbert, G. E. 1944. Mechanical properties of films from amylose, amylopectin, and whole starch triacetates. *Industry engineers chemistry* . 36: 796-798.
- Wilke, O., and Mischnick, P. 1997. Determination of the substitution pattern of cationic starch ethers. *Starch*. 49:453-458.
- Wolff, I. A., Olds, D. W., and Hilbert, G. E. 1951. Triesters of corn starch, amylose, and amylopectin. *Industry engineer chemistry*. 43:911-914.
- Wolf, W. B., Bauer, L. L. and Fahey, G. C., Jr. 1999. Effects of chemical modification in vitro rate and extent of food starch starch digestion: An attempt to discover a slowly digested starch. *Journal of Food and Agriculture Chemistry*. 47: 4178-4183.
- Wootton, M. y Bamunuarachchi, A. 1997. Application of DSC to starch gelatinization. *Starch/Stärke*. 31: 201-204.
- Wurzburg, O. B. 1964. Acetylation in “ methods in carbohydrate chemistry”. Whistler R.L. academic press, Inc., New York, USA. 64 (5): 286-288.
- Wurzburg, O. B., and Szymanski, C. D. 1970. Modified starches for the food industry. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 18(6):997.
- Wurzburg, O. B. 1986a. *Modified starches: Properties and Uses* CRC, Press. Boca Raton Florida. pp 3-53.
- Wurzburg, O. B. 1986b. Forty years of industrial starch research. *Cereal Foods World*, 31(12):897-903.
- Wyatt, P. J. 1993. Light scattering and the absolute characterization of macromolecules. *Analytical Chimica Acta*. 272: 1-40.
- Xu, Y., Miladinov, V. and Hanna M. A. 2004. Synthesis and characterization of starches acetates with high substitution. *Cereal Chemistry*. 86 (6):735-740.
- Xu Y. y Hanna M. A. 2005. Preparation and properties of biodegradable foams from starch acetate and poly (tetramethylene adipate-coterephthalate). *Carbohydrate Polymers* 59:521-529.
- Yamaguchi, M., Kainuma, K., and French, D. 1979. Electron Microscopic observation of waxy maize starch. *Journal Ultrast Research*. 69:249-261.
- Yoo, S. H., and Jane, J. (2002a). Structural and physical characteristics of waxy and other wheat starches. *Carbohydrate Polymers*. 49: 297-305
- Yoo, S. H., and Jane, J. (2002b). Molecular weights and gyration radii of amylopectins determined by high-performance size exclusion chromatography equipped with multi-angle laserlight scattering and refractive index detectors. *Carbohydrate Polymers*. 49: 307-314.
- Yuan R. C., Thompson, D.B. and Boyer, C. D. 1993. The fine structure of amylopectin in relation to gelatinization and retrogradation behavior of maize starches from three wx-containing genotypes in two inbred lines. *Cereal Chemistry*. 70:81-89.

- Zamudio-Flores, P. B., Bello-Perez, L. A., Vargas-Torres, A., Hernández-Uribe, J. P., and Romero-Bastida, C. A. 2007. Partial characterization of films prepared with oxidized banana starch. *Agrociencia*. 41: 837-844.
- Zamudio-Flores, P.B. Gutiérrez-Meraz F. and Bello-Perez, L.A. 2011. Effect of dual modification of banana starch and storage time on thermal and crystallinity characteristics of its films.. *Starch/Starke*. 63: 550–557
- Zhang, X., Golding, J. And Burgar, I. 2002. Thermal decomposition chemistry of starch studied by ¹³C high-resolution solid-state NMR spectroscopy. *Polymer*. 43:5791-5796
- Zhang, P. and Whistler L. R. 2002. Isolation of starch and hemicellulose from green bananas. Boston, MA: 22th American Chemical society national meeting.
- Zhang, P., Whistler L. R., BeMiller, N. J., and Hamaker, R. B. 2005. Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility (a Review). *Carbohydrate Polymers*. 59:443-458.
- Zhu, Q., Sjöholm, R., Nurmi, K. and Bertof, E. 1998. *Carbohydrate Research* 309:213-218.
- Zobel, H. F. 1988b. Molecules to granules: a comprehensive starch review. *Starch/Stärke*. 40:44-50.

Internet

www.cepis.ops-oms.org

: www.biociencias.com/revista/1/j.html; consultado en mayo 2012. knowledgepayback.blogspot.com

Abreviaturas

α	Alfa
μm	micras
$^{\circ}\text{C}$	Grado centigrado
nm	Nanometros
GP	Grado de polimerizacion
g/mol	Gramos mol
%	Porcentaje
ARV	Analizador rápido de viscosidad
RVU	
min	Minuto
mg	Miligramo
g	Gramo
β	Beta
λ_{max}	Longitude maxima de absorción
C ₂	Carbon 2
C ₃	Carbon 3
C ₆	Carbono 6
GS	Grado de sustitución
cm ⁻¹	Centímetro a la menos uno
MM	Masa molar
RG	Radio de giro
GLC	Longitude de cadena
dn	Índice de refracción
dc	Concentración molecular
dn/dc	
T ₀	Temperature inicial
T _p	Temperature de pico
T _f	Temperatura final
G'	Modulo viscoso
G''	Modulo elástico
G'/G''	
Tan δ	Tangent de delta
Kg	Kilogramo
g/L	Gramo por litro
Rpm	Revoluciones por minuto
U.S	Tamaño del poro
L/min	Litros por min
mL	Mililitro
h	Hora
N	Normalidad
M	Molaridad
pH	Potencial de hidrógeno

μL	Microlitros
DMSO	Dimetilsulfoxido
mM	Milimolar
v/v	Volúmen/volume
x	Objetivo (zoom)
KV	Kilovolts
Å	Amstrong
$^{\circ}/\text{s}$	Grado por Segundo
%C	Porcentaje de cristalinidad
Mg/mL	Miligramo por mililitro
ΔH	Diferencia de entalpía
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Grado centigrado por minuto
p/v	Peso sobre volúmen
Hz	Hertz
Mm	Milímetros