



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO**
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**OPTIMIZACIÓN DE LA ETAPA DE HIDRÓLISIS ÁCIDA
EN EL PROCESO DE FOSFATACIÓN DE ALMIDÓN
POR EXTRUSIÓN PARA LA ENCAPSULACION DE
ACEITE ESENCIAL DE NARANJA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
LICENCIADA EN QUÍMICA EN ALIMENTOS

P R E S E N T A

KARLA TORRES MARTÍNEZ

DIRECTOR: Dr. CARLOS A. GÓMEZ ALDAPA
Codirector: M. en C. Beneranda Murúa Pagola



Pachuca de Soto, Hidalgo

2007

El presente trabajo de investigación se realizó en el Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) Unidad Querétaro bajo la dirección de la M. en C. Beneranda Murúa Pagola y el Dr. Fernando Martínez Bustos.



Y en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), en el Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), en el Laboratorio de Alimentos 1 bajo la dirección del Dr. Carlos A. Gómez Aldapa.



Parte de los resultados de este trabajo fueron presentados en el congreso “World Grains Summit: Foods and Beverages, 2006” de la American Association of Cereal Chemistry (A.A.C.C.) en la Ciudad de San Francisco, CA. En la modalidad de póster y exposición oral.

Este trabajo se presentó en el 1er y 2do Foro de Química en alimentos 2005 y 2006. Realizado en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo en las instalaciones del CEVIDE en la ciudad de Pachuca, Hgo. En la modalidad de exposición oral.



DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS

A mi mamá Gela y mi hermana Mayra y family, por sus excelentes consejos durante toda mi vida secular, por que me ayudaron a continuar y a terminar con esta meta que me propuse, ya que siempre estuvieron en los momentos más desesperantes, difíciles y agradables de esta carrera que he podido terminar hoy; les AMO un buen por la confianza en mi misma que siempre me ayudaron a sentir diciéndome, entre otras cosas que yo podía lograr con éxito todo lo que me propusiera; ayudándome a superarme y vencerme a mi misma en mis debilidades y mi carácter.

A mi papá Gotin jeje; porque indirectamente siempre me ayudo para poder terminar la universidad, Gracias de verdad; y a mi hermano Edwin y a su family por sus enseñanzas sobre la vida. Los AMO.

A todos mis profesores a lo largo de la carrera que impartieron su conocimiento y experiencias dentro y fuera del salón de clases que me ayudaron a formarme como persona en mi carácter y en el aspecto profesional.

A mis amigas (Paty, Fa, Maribel, Yadi, Viri, Yuri, Angi, Nora, Diana, Joyce, Xochilt, Imelda, ...etc), que me brindaron su amistad y confianza; por todo los momentos divertidos y los no tan divertidos, en los cuales aprendimos y compartimos nuestros conocimientos, talentos y habilidades para salir adelante en cada situación que vivimos.

A mi querido Doc. Aldapa , que me inspiró confianza, apoyo, ayuda, valor, medios, instrucción y enseñanza, ganas, etc, etc, para realizar y terminar este trabajo de investigación en el cuál culmino mi carrera universitaria; pero no la

carrera del conocimiento en esta vida; GRACIAS Doc. por todo y recuerde que siempre será recompensado con creces toda la ayuda que nos brinda como estudiantes; a mi en particular. Que Dios lo Bendiga a usted y a su familia (pórtese bien eh!!!).

A mi amado esposo Héctor Gil Gutiérrez; por su amor y apoyo incondicional, por impulsarme a terminar todas las cosas que empiece, por escucharme y aceptarme como soy, por ayudarme a cambiar y ser mejor persona; por hacerme reír y hacerme feliz!!! Te AMO; y que nuestro amor dure por toda la eternidad. Mua, Mua.

Y muy especial a Nuestro Padre Celestial, por su ayuda a cada momento de mi vida; porque “la gloria de Dios es la inteligencia”, y me ha permitido adquirir mas inteligencia, a través del conocimiento y la aplicación de éste para lograr tener sabiduría; por las respuestas a mis oraciones en los días de adversidad y de felicidad; por permitirme conocer a personas tan especiales y maravillosas, (como las que ya mencioné) a lo largo de mi vida. Y por tú amor que me demuestras cada día, GRACIAS.

Karla Torres Martínez

3.4.1.5.	Pregelatinización.....	23
		Pág.
3.4.1.6.	Reticulado.....	23
3.4.1.7.	Extrusión.....	25
3.5.	Aplicaciones del almidón modificado en los alimentos.....	27
3.5.1.	Almidones para alimentos procesados.....	27
3.5.1.1.	Alimentos Enlatados.....	27
3.5.1.2.	Alimentos procesados UHT.....	28
3.5.1.3.	Aderezos y mayonesas.....	28
3.5.1.4.	Salsas blancas.....	29
3.5.2.	Aplicaciones cárnicas.....	30
3.5.3.	Mezclas deshidratadas.....	30
3.5.4.	Almidones para preparados de frutas.....	31
3.5.5.	Almidones para productos lácteos.....	32
3.5.6.	Almidones para confitería.....	32
3.5.7.	Almidones para productos horneados.....	33
3.6.	Encapsulación.....	34
3.6.1.	Sistemas de Microencapsulación.....	34
4.	OBJETIVOS.....	36
4.1.	Objetivo General.....	36
4.2.	Objetivos Específicos.....	36
5.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	37
5.1.	Materiales empleados.....	37
5.2.	Diseño Experimental y Análisis Estadístico.....	37
5.3.	Hidrólisis Ácida.....	39
5.4.	Proceso de Extrusión.....	39
5.5.	Índice de Solubilidad en Agua (ISA) e Índice de Absorción de Agua (IAA).....	40
5.6.	Índice de expansión (IE).....	41
5.7.	Densidad aparente (DA).....	41
5.8.	Determinación de Viscosidad.....	42

5.9. Determinación de azúcares reductores totales	43
	Pág.
5.10. Microencapsulación del aceite esencial de naranja.....	46
5.11. Determinación del aceite superficial (AS), aceite total (AT) y rendimiento de microencapsulación (RME).....	46
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
6.1. Índice de solubilidad de agua (ISA)	48
6.2. Índice de absorción de agua (IAA).....	52
6.3. Índice de expansión (IE).....	55
6.4. Densidad aparente (DA).....	59
6.5. Viscosidad.....	64
6.6. Azúcares reductores totales.....	69
6.7. Aceite superficial (AS), aceite total (AT) en las microcápsulas y rendimiento de microencapsulación (RME).....	71
7. CONCLUSIONES Y ESPECTATIVAS.....	73
8. BIBLIOGRAFÍA.....	74
9. ANEXOS.....	80
9.1 Índice de Solubilidad de Agua.....	80
9.2 Índice de Absorción de Agua.....	82
9.3 Índice de Expansión.....	85
9.4 Densidad Aparente.....	88

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Anatomía en general de un grano de maíz	6
Figura 2: Estructura de la amilosa	13
Figura 3: Estructura de la amilopectina.....	13
Figura 4: Representación esquemática de los enlaces α -(1,4) y α -(1,6) presentes en la estructura de la amilopectina.....	13
Figura 5: Cinética de gelatinización y gelación del almidón.....	19
Figura 6: Microfotografías del almidón por el microscopio electrónico de barrido (SEM). A) Almidón pregelatinizado granular y aglomerado de maíz normal modificado B) Almidón pregelatinizado granular de maíz ceroso.....	24
Figura 7: Extrusor, A) partes del extrusor. B) Extrusor.....	26
Figura 8: Gráfica de superficie de respuesta para el Índice de Solubilidad de Agua, en función de la concentración de ácido clorhídrico y temperatura de la hidrólisis. A) Tiempo de 6.31 h. B) Tiempo de 9.68 h.....	51
Figura 9: Gráfico de superficie de respuesta del Índice de Absorción de Agua en función de la concentración de ácido clorhídrico y temperatura de la hidrólisis. A) Tiempo de 6.31 h. B) Tiempo de 9.68 h.....	57
Figura 10: Almidón modificado extrudido de los experimentos realizados.....	58
Figura 11: Gráfico de superficie de respuesta del Índice de Expansión en función de la concentración de ácido clorhídrico y temperatura de la hidrólisis. A) Tiempo de 6.31 h. B) Tiempo de 9.68 h.....	62
Figura 12: Gráficos de la Densidad Aparente en función de la concentración de ácido clorhídrico y temperatura de la hidrólisis. A) Tiempo de 6.31 h. B) Tiempo de 9.68 h.....	66
Figura 13: Ésteres de almidón, A) monoéster, B) diéster.....	67
Figura 14: Viscoamilograma del almidón Waxy, almidón waxy modificado en este trabajo y almidón comercial N-Lok.....	68

	Pág.
Figura 15: Gráfico de superficie de respuesta del Índice de Solubilidad de Agua en función de temperatura y concentración de ácido clorhídrico. A) Tiempo de 7 h. B) Tiempo 8 h. C) Tiempo 9 h.....	81
Figura 16: Gráficos de superficie de respuesta del Índice de Absorción de Agua en los tiempos de hidrólisis. A) Tiempo de 7 h. B) Tiempo 8 h. C) Tiempo 9 h.....	84
Figura 17: Gráficos de superficie de respuesta del Índice de Expansión en los tiempos de hidrólisis. A) Tiempo 7 h. B) Tiempo 8 h. C) Tiempo 9 h.....	87
Figura 18: Gráficos de superficie de respuesta de la Densidad Aparente en los tiempos de hidrólisis. A) Tiempo 7 h. B) Tiempo 8 h. C) Tiempo 9 h.....	90

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición química del grano del maíz. Expresada en % en base seca.....	9
Tabla 2. Diseño experimental central compuesto para la hidrólisis del almidón.....	38
Tabla 3: ANOVA; modelo cuadrático con todos los efectos, para el Índice de Solubilidad de Agua.....	49
Tabla 4: Coeficientes de regresión del modelo cuadrático completo para el Índice de Solubilidad en Agua.....	53
Tabla 5: ANOVA, modelo cuadrático con todos los efectos para el Índice de Absorción de Agua.....	54
Tabla 6: ANOVA, modelo cuadrático con todos los efectos para del Índice de Expansión.....	60
Tabla 7: ANOVA de la Densidad Aparente.....	63
Tabla 8: Valores de la determinación azucares reductores totales.....	70
Tabla 9: Rendimiento y eficiencia de encapsulación de almidones cerosos modificados por diferentes procesos.....	72
Tabla 10: Efectos estimados del Índice de Solubilidad de Agua.....	80
Tabla 11: Coeficientes de regresión del Índice de Absorción de Agua.....	82
Tabla 12: Efectos estimados del Índice de Absorción de Agua.....	82
Tabla 13: Coeficientes de regresión del Índice de Expansión.....	85
Tabla 14: Efectos estimados del Índice de Expansión.....	85
Tabla 15: Coeficientes de regresión de la Densidad Aparente.....	88
Tabla 16: Efectos estimados de la Densidad aparente.....	88

1 RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue optimizar las condiciones en la etapa de hidrólisis en el proceso de fosfatación de almidón de maíz ceroso, para la microencapsulación de aceite esencial de naranja. Para cubrir tal objetivo se realizó un diseño de experimentos utilizando la metodología de superficies de respuestas para la hidrólisis ácida, teniendo dos puntos centrales y tres variables (temperatura, tiempo y concentración de ácido clorhídrico), en cinco niveles cada uno. Los cuales fueron analizados. Las variables respuesta medidas fueron el índice de solubilidad en agua (ISA), el índice de absorción de agua (IAA), la densidad aparente (DA), el índice de expansión (IE), la viscosidad y los azúcares reductores. En base a la respuesta del índice de solubilidad en agua se seleccionó la región óptima para la etapa de hidrólisis ácida. Posteriormente se procedió a fosfatar el almidón hidrolizado óptimo por el método de extrusión y el método convencional. El análisis de los datos mostró que la interacción entre la temperatura de hidrólisis y la concentración de ácido clorhídrico fue estadísticamente significativa ($P < 0.05$). El valor más alto del ISA se alcanzó a 50 °C con una concentración de ácido de 3.4% y un tiempo de hidrólisis de 6.3 h. Con respecto al análisis de datos de las otras tres variables respuesta se encontraron dos regiones óptimas, la antes mencionada y concentración de ácido de 5.6%, la temperatura de hidrólisis a 40°C y tiempo de hidrólisis de 9.68 h. Los almidones hidrolizados bajo la primera condición fueron fosfatados por el método de extrusión y se usaron para encapsular el aceite esencial de naranja por el método de secado por aspersion. El almidón preparado por extrusión mostró el nivel más alto de retención de aceite esencial de naranja (39.02%).

Palabras claves: Hidrólisis ácida, almidón céreo, encapsulación, fosfatación.

1.1. Abstract

The objective of the present work was optimize the conditions in the hydrolysis stage in the process of phosphation of waxy maize starch, for the microencapsulation of essential orange oil. In order to cover so objective a design of experiments was made using the response surface methodology for acid hydrolysis, having two central points and three variables (temperature, hydrochloric acid time and concentration), in five levels each one. The analyzed factors were the concentration of hydrochloric acid, the temperature and the time of hydrolysis. The measured variables answer were the water solubility index (WSI), the water absorption index (WAI), the density apparent (DA) and the expansion index (IE), among others, on the basis of the answer of the water solubility index selected the optimal region for the acid hydrolysis stage. Once selected the optimal region it was come to phosphatize the hydrolyzed starches by extrusion and conventional method. The analysis of the data showed that the interaction between the hydrolysis temperature and hydrochloric acid concentration was significant statistically ($P < 0.05$). The highest value of the WSI was reached to 50°C with a 3.4 % acid concentration of and a hydrolysis time of 6.3 h. With respect to the analysis of data of the other three variables answer were two optimal regions, the before mentioned and the following: acid concentration of 5,6%, the temperature of hydrolysis to 40°C and time of hydrolysis of 9.68 h. The hydrolyzed starches under these conditions were phosphatized by the extrusion method and they were used to encapsulate the essential oil of orange by spray drying. The starch prepared by extrusion showed the highest level of retention essential oil orange (39.02%).

Key words: acid hydrolysis, waxy starch, encapsulation, phosphatation.

2 INTRODUCCIÓN

Los almidones son utilizados frecuentemente como un material matriz para la encapsulación y liberación controlada de compuestos volátiles; ya que este biopolímero tiene diferentes ventajas sobre otros materiales, como un procesamiento y manejo sencillo, biodegradabilidad, además de que es fácil de modificar sus características físicas. Cuando se modifican estas características en el almidón, este puede utilizarse como encapsulador de sustancias. Se sabe que las propiedades físicas de los almidones, afectan el comportamiento de liberación del compuesto volátil, por ejemplo se ha observado que la liberación del compuesto volátil decrece con un peso molecular alto, lo cual provoca, un descenso en el contenido de agua y plasticidad del almidón. La liberación del volátil depende también de la presencia de constituyentes no volátiles como aceites y grasas en la matriz.

La modificación química de los almidones ayuda a mejorar las propiedades fisicoquímicas y funcionales de los almidones. Esto permite que sean utilizados como aditivos e ingredientes funcionales, en el procesamiento de los alimentos. Un método de modificación es la hidrólisis ácida, en donde las moléculas de almidón se despolimerizan o se rompen los enlaces de forma más o menos al azar, produciendo inicialmente fragmentos de gran tamaño, lo cual reduce su viscosidad.

Para mejorar esta propiedad los almidones hidrolizados se someten a una reacción con grupos fosfato, utilizando principalmente sales inorgánicas como el tripolifosfato de sodio (TPS), para producir almidón fosfatado monoéster con bajo grado de sustitución (0.2), y el ortofosfato monosódico, produce almidones con alto grado de sustitución (>0.2) (Solares, 1989). Como consecuencia obtenemos gránulos con una sensibilidad reducida a las condiciones de procesamiento (alta temperatura, tiempos dilatados de cocción, bajo pH, fuerzas de cizalla en el mezclado, molido y homogenización (Fennema, 2000).

Actualmente existen dos métodos principales para realizar la fosfatación: el método convencional; que consiste en la preparación de una solución de almidón con baja humedad y un reactivo fosfatante. La mezcla se homogeniza, se filtra y se seca. La muestra se acondiciona a un determinado porcentaje de humedad, y se somete a un tratamiento con calor para llevar a cabo la reacción. El segundo método se reportó en la década pasada, utilizando un extrusor (Chang y Lii, 1992); que es el utilizado en este proyecto.

Thomas y Atwell, (1999), mencionan que las pastas de los derivados de almidón fosfatado, usualmente exhiben mejores características de claridad, estabilidad a bajas temperaturas y propiedades emulsificantes; lo que permite realizar la emulsión para la encapsulación de aceites esenciales y otras sustancias, como fármacos, vitaminas o sabores, con el objeto de evitar su degradación, para protegerlos de la reacción con otros compuestos presentes en el alimento o para impedir que sufran reacciones de oxidación.

Las microcápsulas han sido también barreras contra malos olores y sabores, y ayudan a que los materiales frágiles resistan las condiciones de procesamiento y empaquetado, mejorando sabor, aroma, estabilidad, valor nutritivo y apariencia de los productos (Popplewell y col., 1995).

Brazel (1999), indica que para encapsular vitaminas, minerales y otros nutrientes; los encapsulantes deben ser almidones solubles en agua, para que sean liberados rápida y efectivamente en la boca. El objetivo de este trabajo, es optimizar la hidrólisis ácida del almidón ceroso, como primera modificación química, para obtener un almidón modificado que se utilice como encapsulante de aceite esencial de naranja, para su uso como aditivo en alimentos procesados.

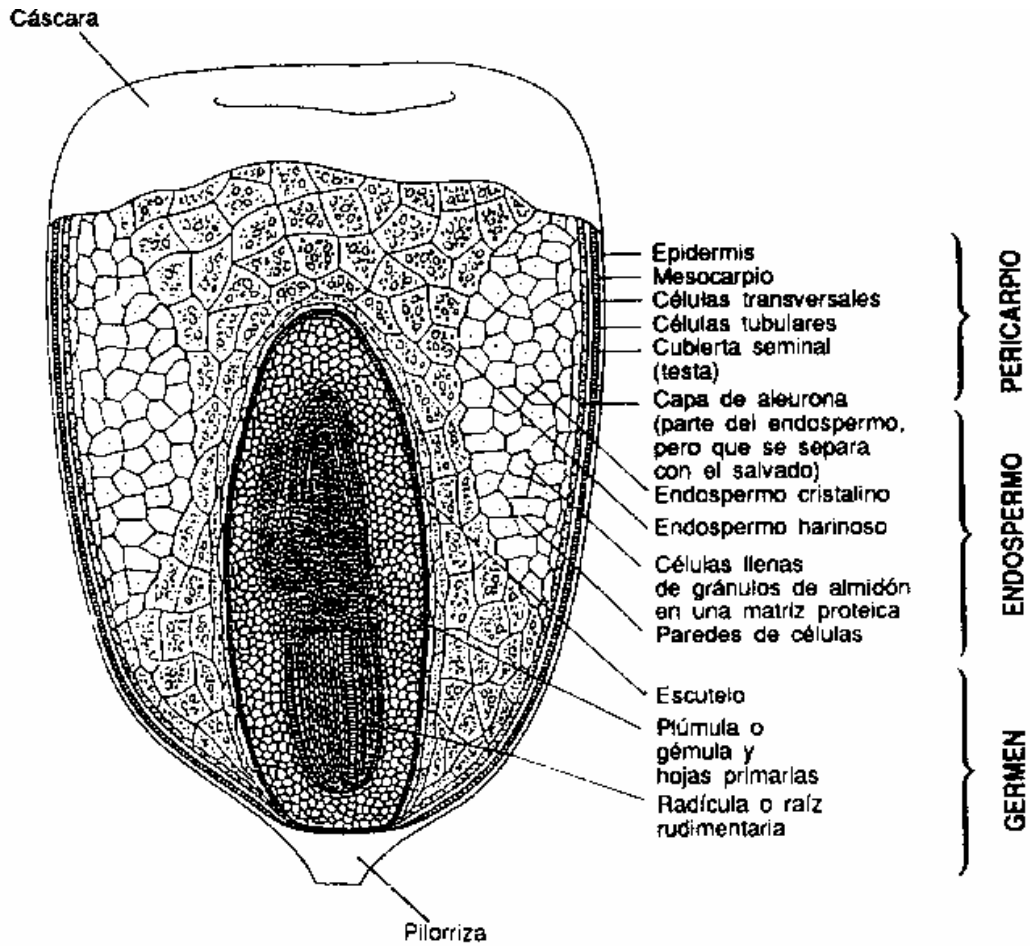
3 ANTECEDENTES

3.1. *El maíz y su clasificación*

El maíz (*Zea mays*) pertenece a la familia de las gramíneas y es una planta anual dotada de un amplio sistema radicular fibroso. La planta alcanza de medio metro a seis metros de alto. Las hojas forman una larga vaina íntimamente arrollada al tallo y un limbo más ancho, alargado y flexuoso. Del tallo nacen dos o tres inflorescencias muy densas o mazorcas envueltas en espatas en la axila de las hojas muy ceñidas. En cada mazorca se ven las filas de granos, cuyo número puede variar de ocho a treinta. A cada grano le corresponde un largo hilo sedoso que sobresale por el extremo de la mazorca. El tallo de la planta está rematado en el extremo por una gran panoja (inflorescencia compuesta, de tipo racimoso, en la que los ramitos van decreciendo de la base al ápice) de pequeñas flores masculinas; cuando el polen ha sido aventado, se vuelven secas y parduscas.(Anónimo, 2006a).

El grano de maíz maduro está compuesto por 4 partes principales (**Figura 1**):

1. Pericarpio: es la capa exterior de cubierta protectora dura y fibrosa que encierra al grano. Comprende el pericarpio la testa y la cofia, en un pequeño casquete que cubre la punta del grano y protege al embrión. Todos los componentes del pericarpio constituyen el 5.3% del peso del grano. En el cereal ya maduro, tiene la función de impedir el ingreso de hongos y bacterias.
2. Endospermo: es la reserva energética del grano, representa el 80-84% de peso total del grano. Compuesto por 90% de almidón y 7% de proteínas, acompañadas de aceites, minerales y otros compuestos. Funciona como dador de energía a la planta en su desarrollo. El almidón esta compuesto por la parte harinosa y córnea, por lo general en relación 2:1(Wolf y col., 1952; Inglett, 1970; Watson, 1987).
3. Germen: se sitúa en el extremo más bajo del grano ocupando el 9,5 al 12% del peso total de grano. Posee dos partes destacables, el eje embrionario



(Facilitado por el Wheat Flour Institute, Chicago, Illinois, 1964)

Figura 1: Anatomía en general de un grano de maíz. (Hoseney. 1991).

(planta nueva) y el escutelo que constituye una gran reserva de alimento. En el grano maduro el grano el germen contiene un alto porcentaje de aceites (35 - 40%).

4. Pedicelo (piloriza): constituye un 0.8 % del peso total del grano. Es una estructura celular mediante la cual se une el grano al olote. Esta compuesto de haces vasculares que terminan en la porción basal del pericarpio, consta de una capa exterior de abscisión, con la función probable de sellar la punta del grano maduro. A esta capa le sigue una serie de células parenquimatosas en forma de estrella unidas entre si por medio de sus puntas formando una estructura frágil y porosa, conectadas con la capa de células cruzadas del pericarpio (Wolf y col., 1952; Inglett, 1970; Watson, 1987).

El maíz puede clasificarse en función de diferentes características: Desde el punto de vista estructural se encuentra como maíz dentado (*Zea mays indentata*), maíz cristalino (*Zea mays indurata*), maíz harinoso (*Zea mays amilaceo*), maíz dulce (*Zea mays saccharata*), maíz palomero (*Zea mays everta*), maíz tunicado (*Zea mays tunicata*).

También se puede clasificar en forma especial al maíz, ya que puede ser alterado por medios genéticos para producir modificaciones en el almidón, proteína, aceite y otras propiedades, como son los siguientes:

Maíz de alta lisina: Este es el nombre genérico para el maíz que tiene un mejor balance de aminoácidos y por consiguiente, una mayor calidad de proteína para alimento humano o animal, en comparación con el tipo dentado ordinario, que es deficiente en lisina (Hood, 1982).

Maíz de alto contenido de aceite: El porcentaje de aceite del material que ha estado bajo selección continua, se ha incrementado desde 4 ó 5% (normal en maíz dentado) hasta 17.5%. Aunque las variedades con altos contenidos de aceite tienen un bajo rendimiento, las investigaciones recientes con la incorporación de nuevos

genes, indican que las variedades que contienen entre 7 y 8% de aceite, pueden ser productivas en cuanto a rendimiento (Hood, 1982).

Maíz de alta amilosa, amylo maíz o ambos: Es el nombre genérico usado para designar al maíz que tiene un contenido alto de amilosa (50%). Este grano se produce exclusivamente para la industria húmeda del maíz. Hay dos tipos desarrollados comercialmente: el que tiene un contenido de amilosa entre 50 y 60% y otro que contiene entre 70 y 80% (Hood, 1982).

Maíz céreo (waxy) (*Zea mays cerea*): Este se define así, ya que el almidón de este está compuesto de 98% amilopectina. Los tipos de almidón céreo (nativo y modificado) son comercializados a nivel mundial debido a su estabilidad y a otras propiedades de sus soluciones. Son usados por la industria alimenticia como estabilizadores en pudines, salsas, pasteles, aderezos de ensaladas; en la industria papelera, en la elaboración del papel engomado como adhesivo. Debido a la estructura ramificada de la amilopectina produce soluciones con baja viscosidad, y un grado menor de interferencia por la presencia de amilosa al modificar el almidón extraído de este tipo de maíz (Hood, 1982).

3.1.1. Composición química.

En forma general el grano de maíz presenta la composición química y estructural mostrada en la **Tabla 1**:

Carbohidratos: El grano se encuentra constituido por un 71 % de almidón, azúcares libres 2 % y fibra cruda 2.3%. La proporción del almidón varía de acuerdo a la especie (Inglett, 1970).

Proteínas: Constituyen aproximadamente el 10 % del grano integral y se encuentra principalmente en el endospermo del grano de maíz (Inglett, 1970). La distribución proteica general en el grano de maíz es de 5 % de albúminas y

Tabla 1. Composición química del grano del maíz. Expresada en % en base seca.

Fracción	Grano	Almidón	Proteínas	Lípidos	Azúcares	Cenizas
Grano integral	--	71.5	10.3	4.8	2.0	1.4
Endospermo	82.3	86.4	9.4	0.8	0.6	0.3
Germen	11.5	8.2	18.8	34.5	10.8	10.1
Pericarpio	5.3	7.3	3.7	1.0	0.3	0.8
Pedicelo	0.8	5.3	9.1	3.8	1.6	1.6

(Inglett, 1970).

globulinas, 44 % de prolaminas y 28 % de glutelinas. La principal proteína en el maíz es la denominada zeína. En las proteínas del grano de maíz, el primero y segundo aminoácidos limitantes son lisina y triptofano, respectivamente, pero en contraparte su contenido de leucina es alto (Watson, 1987).

Lípidos: El grano entero de maíz contiene aproximadamente 4.5 %, encontrándose los ácidos linoléicos, palmítico y araquidónico entre otros. El 80% de lípidos se hallan en el germen. Una pequeña cantidad de fosfolípidos y glucolípidos se encuentran distribuidos en el endospermo del grano (Morrison, 1988).

Minerales: Los principales minerales encontrados en el grano de maíz normal son: fósforo (0.43%), Potasio (0.40%), Magnesio (0.16%), Azufre (0.14%) y otros minerales (0.27%).

Vitaminas: Existen cantidades significativas de caroteno 4.85 mg/Kg, vitamina A 4188.71 mg/Kg, tiamina 4.54 mg/Kg, riboflavina 1.32 mg/Kg, niacina 14.11mg/Kg, ácido pantoteico 7.41 mg/Kg y vitamina E 24.71 mg/Kg. La cantidad de vitamina A varía con el color amarillo del grano, al punto que el maíz de granos blancos prácticamente carece de vitamina A (Inglett, 1970).

3.2. El Almidón

Como se menciona anteriormente, de todos los componentes del grano de maíz, el almidón es el constituyente principal. El almidón es la sustancia de reserva alimenticia predominante en las plantas, y proporciona el 70-80% de las calorías consumidas por los humanos de todo el mundo. Tanto el almidón, como los productos de la hidrólisis del almidón, constituyen la mayor parte de los carbohidratos digeribles de la dieta habitual. Del mismo modo, la cantidad de almidón utilizado en la preparación de productos alimenticios es muy grande, sin contar el que se encuentra presente en las harinas usadas para hacer pan, y otros productos de panadería (Morrison, 1988).

El almidón se diferencia de todos los demás carbohidratos, en que en la naturaleza se presenta como partículas complejas discretas (gránulos). Los gránulos de almidón son relativamente densos e insolubles en agua fría, hidratándose parcialmente en esta misma. Pueden ser dispersados en agua, dando lugar a la formación de suspensiones de baja viscosidad que pueden ser fácilmente mezcladas y bombeadas, incluso a concentraciones mayores al 35%.

Los almidones de los cereales contienen pequeñas cantidades de grasas. Los lípidos asociados al almidón son, generalmente, lípidos polares, que necesitan disolventes polares tales como metanol-agua, para su extracción. Generalmente el nivel de lípidos en los almidones de los cereales, está entre 0.5 y 1%. Los almidones obtenidos de otras fuentes diferentes a los cereales, no contienen esencialmente lípidos (Biliaderis, 1991).

3.2.1. Composición y estructura química del almidón

El almidón está compuesto por amilosa y amilopectina, dos polisacáridos muy similares constituidos por glucosa. Como resultado de ello el almidón contiene regiones cristalinas y no cristalinas en capas alternadas debido a sus constituyentes (Biliaderis, 1991).

Puesto que la cristalinidad es producida por el ordenamiento de las cadenas de amilopectina, los gránulos de almidón céreo, tienen un grado de cristalinidad parecido al de los almidones normales. La disposición radial y ordenada de las moléculas de almidón en un gránulo resulta evidente al observar la cruz de polarización (cruz blanca sobre un fondo negro) en un microscopio de luz polarizada, cuando se colocan los polarizadores a 90° entre sí. El centro de la cruz corresponde con el centro de crecimiento de gránulo (hilio) (Guilbot y Mercier, 1985).

3.2.1.1. Amilosa.

La amilosa es un polímero esencialmente lineal formado en promedio, de 500 a 600 unidades de D-glucosa unidas por enlaces α -(1,4), con una baja proporción de enlaces α -(1,6), repartidas en cadenas que van de 1 a 20, de acuerdo al número de ramificaciones presentes en la molécula (**Figura 2**), (Hood, 1982).

Tiene la facilidad de adquirir una conformación tridimensional helicoidal, en la que cada vuelta de hélice consta de seis moléculas de glucosa. El interior de la hélice contiene sólo átomos de hidrógeno, y es por tanto lipofílico, mientras que los grupos hidroxilo están situados en el exterior de la hélice. La mayoría de los almidones contienen alrededor del 25% de amilosa. Los dos almidones de maíz comúnmente conocidos como ricos en amilosa que existen comercialmente poseen contenidos aparentes de amilosa alrededor del 52% y del 70-75% (Belitz, 1992).

Este biopolímero se ha considerado como responsable del fenómeno de gelación en el momento de elevar la temperatura en alimentos hechos a base de almidón, así mismo se ha demostrado que es más susceptible a formar complejos con moléculas anfifílicas (moléculas que tienen una parte polar y una apolar, tales como algunas clases de lípidos).

3.2.1.2. Amilopectina.

La amilopectina se diferencia de la amilosa en que contiene ramificaciones que le dan una forma molecular similar a la de un árbol (**Figura 3**); las ramas están unidas al tronco central (semejante a la amilosa) por enlaces α -(1,6), localizados cada 15-25 unidades lineales de glucosa (**Figura 4**).

Su peso molecular es muy alto, varía entre 10^6 y 10^7 Daltons, esto depende del origen botánico del almidón. La amilopectina constituye alrededor del 75% de los almidones más comunes. Aquellos almidones que están constituidos

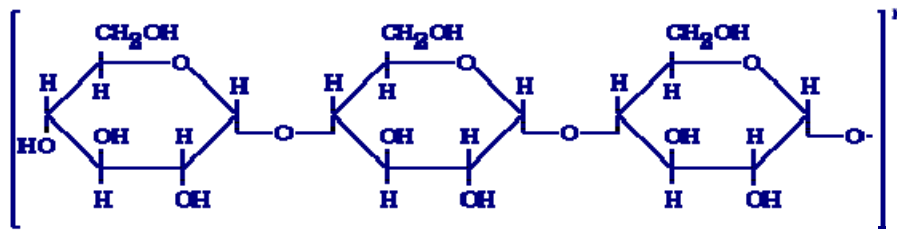


Figura 2: Estructura de la amilosa (Anónimo, 2006b).

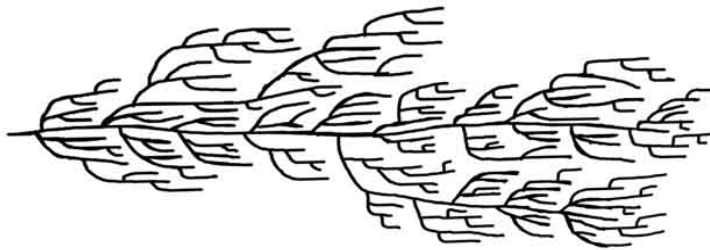


Figura 3: Estructura de la amilopectina (Fennema, 2000).

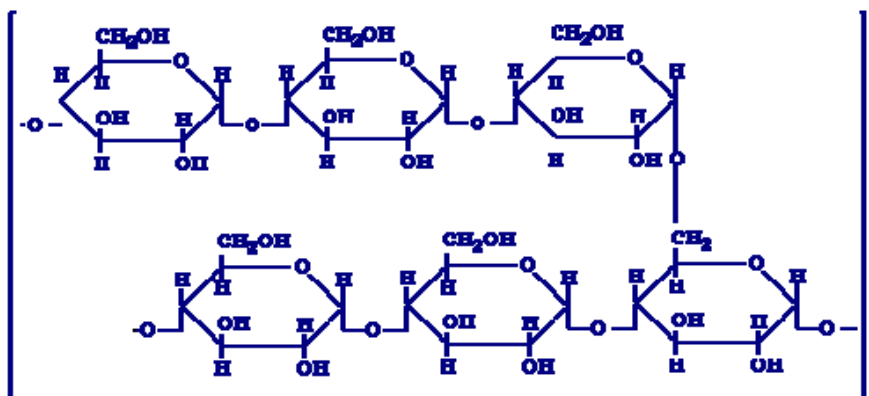


Figura 4: Representación esquemática de los enlaces α -(1,4) y α -(1,6) presentes en la estructura de la amilopectina. (Anónimo, 2006b).

exclusivamente por amilopectina son conocidos como céreos o cerosos. La amilopectina de papa es la única que posee en dos tercios de su molécula grupos éster fosfato, unidos más frecuentemente en una posición O-6, mientras que el tercio restante lo hace en posición O-3 (Fennema, 2000).

La amilopectina es la responsable de la cristalinidad del almidón, además es considerada como la principal causante del fenómeno de retrogradación, el cual se asocia con el proceso del envejecimiento del pan y otros productos elaborados a base de almidón. La amilopectina, por calentamiento en agua, proporciona soluciones claras y de alta viscosidad, que son además filamentosas y cohesivas (Anónimo, 2006c).

El gránulo de almidón está organizado en una estructura en forma de anillos, las moléculas de amilopectina son perpendiculares a los anillos y están dirigidas hacia la superficie exterior del gránulo. Debido a esta orientación, las moléculas forman regiones cristalinas y no cristalinas (amorfos). La última se forma en los puntos de ramificación del polímero [alta presencia de enlaces α -(1,6)]. La relación entre estas estructuras es el principal factor que determina las propiedades del almidón (Belitz, 1992).

3.2.2. Almidón de maíz ceroso o céreo (waxy).

El almidón de maíz y de otros cereales se puede clasificar también de acuerdo a su composición química, es decir la relación amilosa/amilopectina presente en los almidones:

- El almidón de maíz normal tiene una concentración de amilosa entre el 22 y el 27 %.
- El almidón de maíz amiláceo o rico en amilosa tiene un contenido de amilosa que oscila entre el 50 y el 70%.

- En el almidón de maíz ceroso es del 0 al 2% de amilosa, lo que le confiere la propiedad de tener un bajo grado de viscosidad y ser más fácil de modificar su estructura por métodos químicos (Belitz, 1992).

El almidón de maíz ceroso se obtiene de un tipo especial de maíz derivado de una mutación (wx=waxy) introducida desde China a Estados Unidos, en 1908. Aunque luego se pudo encontrar en muchas líneas dentadas americanas. Su nombre deriva de la apariencia cerosa del endospermo en un corte longitudinal del grano. El almidón del maíz común se tiñe de azul con una solución al 2% de yoduro de potasio, en cambio la amilopectina obtenida del almidón ceroso (waxy) se tiñe de un color rojizo oscuro; de esta forma es muy fácil seguir el gen "xy" en los programas de mejoramiento. Se cultiva para producir almidón semejante a la tapioca (Anónimo, 2006d).

Este almidón es comercializado a nivel mundial, debido a su estabilidad y a las propiedades de sus soluciones, como su viscosidad baja, y es menos propenso a la retrogradación. Los productos hechos de maíz waxy son usados por la industria de la alimentación como estabilizadores para budines, aderezo de ensaladas, salsas, pastas precocidas, en la manufactura de goma de mascar, en adhesivos para la industria del papel y para la protección de fibras en la industria textil, etc (Araya, 1996). Debido a estas características se propuso su utilización en este trabajo.

3.2.3. Propiedades fisicoquímicas del almidón.

El carácter semicristalino de los gránulos de almidón ha generado la propuesta de un modelo basado en resultados obtenidos con los distintos métodos físicos, así, este modelo considera dobles hélices de amilopectina, dobles hélices mixtas de amilopectina/amilosa, hélices en V de amilosa que encierran lípidos, amilosa libre y lípidos libres (Galliard, 1987).

La organización y conformación estructural confiere a los gránulos características tales como la birrefringencia conocida comúnmente como la “cruz de malta”. Las propiedades térmicas, estructurales, reológicas, etc. dependen fundamentalmente de la estructura polimérica mencionada. La interpretación esta fundamentada si se considera a la amilosa y amilopectina como los componentes más importantes del almidón que prácticamente son determinantes sobre las distintas propiedades fisicoquímicas de los almidones como su solubilidad y absorción de agua, temperatura de gelación, viscosidad, peso molecular, gelatinización, texturas, estabilidad del gel y retrogradación.

Los tratamientos hidrotérmicos influyen sobre los cambios estructurales en el almidón, se ha demostrado que el patrón de difracción de rayos X posterior a un tratamiento hidrotérmico cambia de un tipo a otro. Estos fenómenos ocurren por efecto de la formación de complejos de amilosa cristalizada y recristalización de las moléculas de amilosa en los gránulos (Miyoshi, 2001).

La fusión de los gránulos de almidón nativo se observa cuando estos son calentados en presencia de agua e incluyen dos procesos de fusión: primero la fusión de las zonas no organizadas de las moléculas que componen el almidón, y segundo la fusión de las regiones cristalinas del mismo (Hikone, 1994). Estas transiciones ocurren en un intervalo de temperaturas que es referido como la temperatura de gelatinización del almidón. La gelatinización del almidón ocurre en los procesos de panificación, extrusión y elaboración de salsas, donde el almidón se utiliza para proporcionar cuerpo y textura al alimento.

3.2.4. Propiedades funcionales del almidón.

Las diferentes propiedades funcionales de los almidones son la clave de la amplia comercialización y uso en la industria de los alimentos. Es el ingrediente más ampliamente utilizado para conferir textura en los alimentos. En sopas, guisados, salsas, rellenos de empanadas o natillas, el almidón proporciona un producto estable en el cual los consumidores confíen. Los requerimientos de almidones con

características funcionales específicas por la industria alimenticia son casi ilimitados e incluyen las siguientes de acuerdo a Yáñez y col. (2002):

- adhesivo,
- ligante,
- enturbiante,
- formador de películas,
- estabilizante de espumas,
- agente antienviejamiento de pan,
- gelificante,
- glaseante, humectante,
- estabilizante,
- texturizante
- espesante.
- encapsulación de volátiles

Es interesante notar que están siendo suministrados almidones con propiedades funcionales mejoradas en mayor proporción a partir de cereales modificados genéticamente en respuesta a la demanda creciente para los alimentos naturales y obtener estas características en ellos. En función de la amplia gama de usos del almidón modificado en productos alimenticios; en este proyecto se evaluó la capacidad que tiene el almidón par emplearse como matriz encapsulante de compuestos aromatizantes como es el aceite esencial de naranja.

3.3. *Tratamientos hidrotérmicos del almidón.*

Son los que se aplican al almidón controlando las condiciones de humedad y temperatura, cuyo fin es obtener ciertas propiedades en la solución. Como resultado de estos tratamientos pueden presentarse fenómenos como la gelatinización, gelación y retrogradación, los cuales se describen a continuación.

3.3.1. Gelatinización.

La gelatinización del almidón es el colapso (ruptura) del orden molecular, manifestado por cambios irreversibles del granulo de almidón en las propiedades

tales como la fusión de las zonas cristalinas del gránulo, pérdida de birrefringencia y solubilización de las moléculas que conforman al almidón. La birrefringencia es un fenómeno que ocurre cuando la luz polarizada atraviesa una estructura altamente ordenada, tal como un cristal.

Estos cambios se observan luego de que el gránulo de almidón, al contacto con el agua fría se hidrata; al aplicarle calor, el gránulo comienza a hincharse hasta que en cierta temperatura, la estructura del gránulo se altera, perdiendo su birrefringencia (**Figura 5**). La amilosa difunde hacia el agua y la amilopectina queda dentro del gránulo hasta que pierde su estructura (Lund, 1984; Biliaderis, 1991a). Las moléculas de amilosa en el almidón contribuyen a la viscosidad, por lo que en el caso del almidón ceroso ocurre en menor grado debido a su alto contenido de amilopectina, generando soluciones con una viscosidad baja.

De acuerdo a Biliaderis (1991b) son tres los procesos que constituyen el fenómeno de la gelatinización. Estos son eventos fuera del equilibrio que a su vez resultan en el fenómeno meta – estable de gelatinización y son: difusión del agua dentro de los gránulos de almidón, fusión de la estructura del gránulo de almidón, caracterizado por una transición hélice-enrollamiento al azar que es facilitada por la hidratación y por último el hinchamiento del gránulo como resultado de la desintegración de las zonas cristalinas. Si se observa a partir de la temperatura tenemos las tres siguientes etapas: la temperatura de iniciación (primera observación de la pérdida de birrefringencia), la temperatura media, la temperatura final de la pérdida de birrefringencia (TFPB, es la temperatura a la cual el último gránulo en el campo de observación pierde su birrefringencia), lo cual está directamente relacionado con el intervalo de temperatura en el cual se lleva a cabo el fenómeno de gelatinización.

Los geles obtenidos una vez que el almidón ha sufrido la gelatinización presentan diversas propiedades como su solubilidad y absorción de agua, viscosidad estable, etc, las cuales, dependen del contenido de amilosa y amilopectina (Leloup y col., 1990) presentes en el almidón nativo.

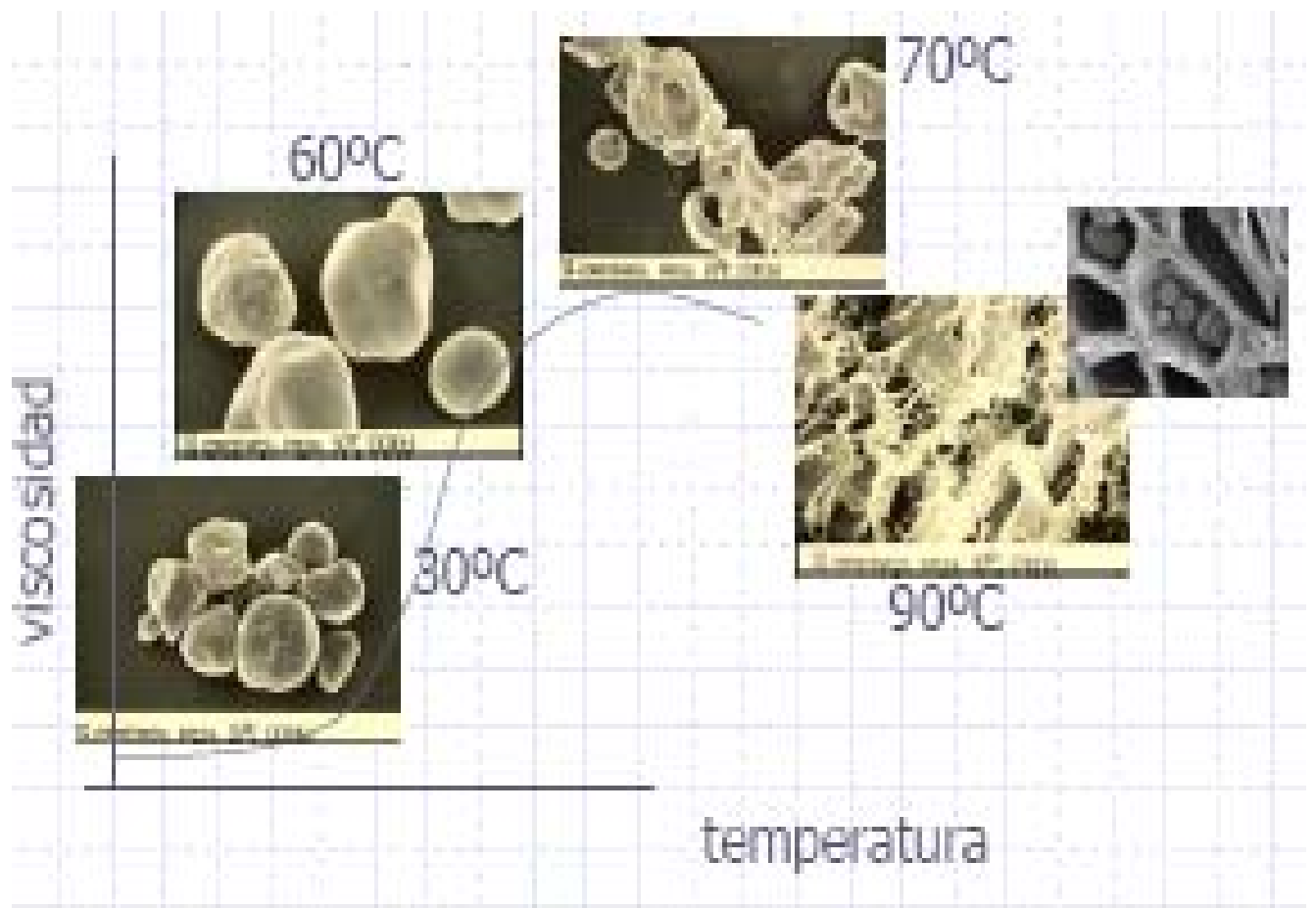


Figura 5: Cinética de gelatinización y gelación del almidón (Anónimo, 2006f).

3.3.2. Gelación.

Después de la gelatinización o formación de pastas de almidón, las moléculas de amilosa y amilopectina pueden considerarse como disueltas. Durante el enfriamiento la dispersión del almidón gelatinizado adquiere, dependiendo de la concentración, una consistencia de pasta suave o gel (Doublier y Choplin, 1989).

La amilosa y la amilopectina liberadas durante la gelatinización del almidón, se reasocian e incrementan la rigidez entre y dentro de los gránulos hinchados formando una especie de red. La amilosa usualmente gelifica fuera del granulo inmediatamente después de la gelatinización. La amilopectina permanece en el granulo hinchado, donde lentamente recristaliza.

La gelación de amilosa se realiza en pocas horas, debido a su naturaleza lineal, es ampliamente asumido que esta macromolécula es la responsable de la gelación del almidón (Biliaderis, 1991a), mientras que el proceso de reorganización en la amilopectina lleva mucho más tiempo, se cree que se forma una red vía recristalización de las cadenas cortas externas de la molécula (Ring y col., 1987).

3.3.3. Retrogradación.

El enfriamiento de una pasta de almidón caliente da lugar por lo general a un gel viscoelástico, firme y rígido. El desarrollo de las zonas de un gel puede ser considerado como la fase inicial de la cristalización por parte de las moléculas de almidón.

Al enfriar y dejar en reposo las pastas de almidón, estas se hacen progresivamente menos solubles. En soluciones diluidas las moléculas de almidón tienden a precipitar y este material insoluble es más difícil de redissolver por calentamiento, este fenómeno afecta la textura y digestibilidad de los alimentos que contienen almidón, en otras palabras, la retrogradación es el proceso colectivo de

perdida de solubilidad del almidón disuelto (Fennema, 2000).

La velocidad de la retrogradación depende de diferentes variables como: la relación molecular amilosa/amilopectina, la temperatura, la concentración del almidón y la presencia y concentración de otros ingredientes como surfactantes y sales. Muchos defectos de calidad de los productos alimenticios, como son el envejecimiento del pan, pérdida de la viscosidad y precipitación de sopas y salsas, son debidos en parte a la retrogradación.

En todos los productos de panadería en los que existe la humedad justa para gelatinizar los gránulos de almidón, la insolubilización de la amilosa puede ser prácticamente completa en el momento en el que el enfriamiento ha llegado a alcanzar la temperatura ambiente. La retrogradación de la amilopectina requiere la asociación de sus ramas exteriores y necesita para ello mucho mayor tiempo que la amilosa (Fennema, 2000).

La retrogradación consiste en dos procesos:

- a) Gelación de las moléculas de amilosa lixiviadas del granulo durante la gelatinización
- b) Recristalización de la amilopectina (Biliaderis, 1991a).

3.4. Almidones modificados.

El almidón ocupa un lugar cada vez más importante en la industria química, farmacéutica y alimentaría. Para estos fines en muchos casos ha sido necesario modificar algunas de sus propiedades por vías químicas, físicas, microbiológicas o por una combinación de ellas, con el objetivo de superar algunas de las limitaciones que posee. De este modo se obtienen compuestos de mayor utilidad en diferentes campos de la industria (Díaz y Carreras, 1999).

Los almidones modificados proporcionan una mejora en la funcionalidad, consistencia y fiabilidad para resistir las exigencias del moderno procesado alimentario, así como para satisfacer las demandas de alimentos innovadores y de alta calidad por parte del consumidor.

3.4.1. Técnicas de modificación química del almidón.

Los almidones nativos de diferentes fuentes vegetales presentan propiedades únicas, que son utilizadas por los procesadores de alimentos para necesidades específicas. Sin embargo, los almidones nativos presentan ciertas limitaciones funcionales en el amplio rango de aplicaciones de la industria alimentaria ya que esta requiere que los almidones resistan las condiciones de procesamiento, de distribución, de almacenamiento y las condiciones finales del procesamiento aplicadas por el consumidor. Por ello se ha hecho necesaria la modificación química de los almidones, estas modificaciones incluyen la hidrólisis ácida, el entrecruzamiento, la sustitución o estabilización y conversión (Thomas y Atwell, 1999).

3.4.1.1. Hidrólisis: Industrialmente la hidrólisis se realiza por métodos enzimáticos o con soluciones de ácidos, como, el ácido clorhídrico o sulfúrico y se aplica calor para facilitar el rompimiento de los enlaces glucosídicos.

En el método enzimático se utilizan α -amilasas, β -amilasas, amiloglucosidasas (hongos), pululanasa (*Aerobacter aerogenes*) y fosforilasas. Obteniendo productos como jarabes de maíz, mezcla de dextrinas, maltosa, glucosa, dextrinas (que no cristalizan), glucosa y almidón modificado. Esta modificación da como resultado que el almidón forme geles de gran claridad y muy fuertes, y soluciones de menor viscosidad (Fennema, 2000).

3.4.1.2. Fluidización ácida: se emplean ácido clorhídrico o bien ácido sulfúrico, se realiza una hidrólisis parcial, es decir el ataque del ácido se realiza sólo

en las regiones amorfas del almidón, obteniendo geles más firmes a menores temperaturas.

3.4.1.3. Oxidación: se realiza con hipoclorito y clorito de sodio, reaccionando con los carbonos 2,3 y 6 en un D-glucopiranosil, generalmente el 25% del reactivo actúa con los carbonos; mientras que el 75% restante oxida a los grupos hidroxilos. Se obtiene una despolimerización parcial que reduce la viscosidad y la tendencia a la retrogradación (Fleche, 1985).

3.4.1.4. Estabilización mediante eterificación o esterificación: La modificación se realiza empleando ácido acético y anhídrido acético o hidroxipropilo, obteniendo así resultados, como la reducción del inicio del punto de gel del almidón, modifica también las propiedades del gel del almidón y mejora el tiempo de conservación, mejora la resistencia a los ciclos de congelación/descongelación y la sinéresis y por último mejora la claridad del gel de almidón.

3.4.1.5. Pregelatinización: Consiste en disociar o fragmentar físicamente el gránulo de almidón por medio de un tratamiento con calor mínimo (Pitchon y col., 1986). El proceso de pregelatinización se utiliza para producir almidones solubles en frío, que espesan el material o alimento cuando se añade agua fría o templada, proporcionando una excelente textura a alimentos procesados en frío o instantáneos y también se usa para mantener la estructura granular del almidón, reduciendo la tendencia de formar grumos. A continuación se muestran microfotografías de este tipo de almidones (**Figura 6**) (Stute, 1992).

3.4.1.6. Reticulado: (cross-linking) con fosfatos o adipatos. Las principales sales inorgánicas que se utilizan para la producción de almidón fosfatado monoéster son el tripolifosfato de sodio (TPS), con el que se obtienen almidones con bajo grado de sustitución (menor de 0.2) y el ortofosfato monosódico, el cual produce

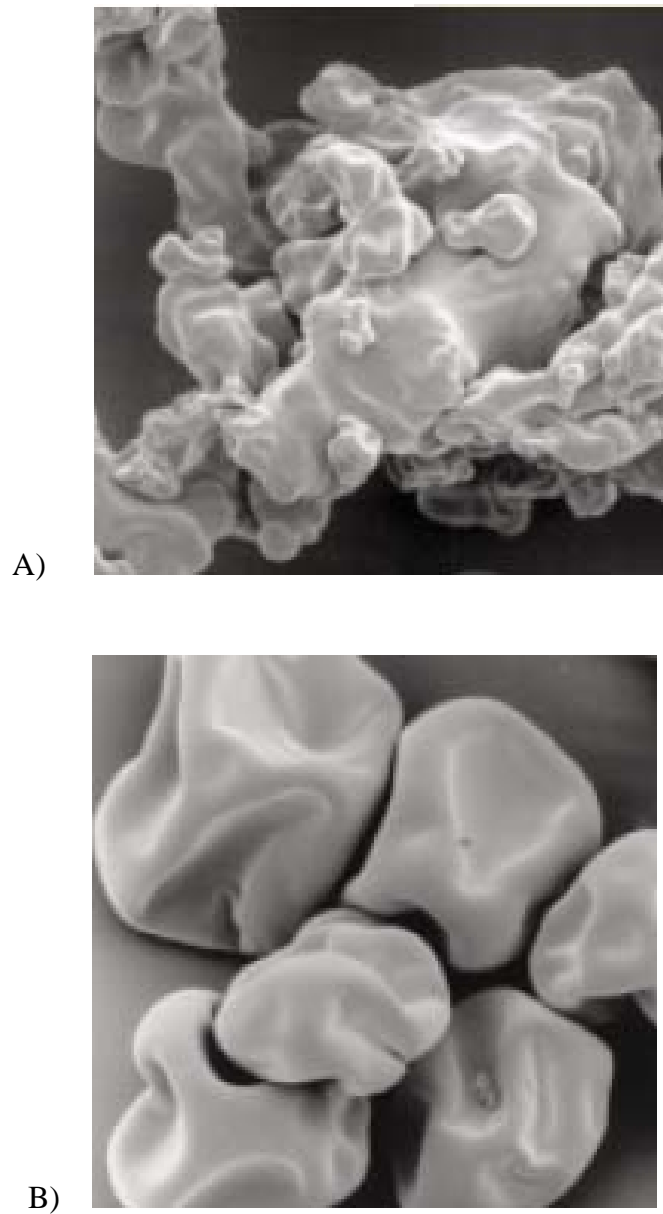


Figura 6: Microfotografías del almidón obtenidas en el microscopio electrónico de barrido (SEM). A) Almidón pregelatinizado granular y aglomerado de maíz normal modificado B) Almidón pregelatinizado granular de maíz ceroso (Ratnayake y Jackson, 2006).

almidones con alto grado de sustitución (mayor de 0.2); (Solares, 1989). También se utiliza el anhídrido succínico y oxiclóruo de fósforo.

Las pastas de los derivados del almidón fosfatado usualmente exhiben mejores características de claridad, estabilidad a bajas temperaturas y propiedades emulsificantes (Thomas y Atwell, 1999). Esta técnica se emplea para:

- Mejorar la resistencia a altas temperaturas, bajo pH y elevado cizallamiento.
- Modificar la textura que proporciona el almidón cocido.

La fosfatación del almidón se puede realizar por el método convencional descrito por Paschall (1964) o por medio de extrusión según la metodología descrita por Chang y Lii (1992).

3.4.1.7. Extrusión: La extrusión se realiza mediante un extrusor (**figura 7**) en el cual se aplican a la muestra fuerzas de cizalla, diferentes zonas de calentamiento específicas; el almidón sale del extrusor a través de un dado pequeño, y el almidón se expande por la diferencia de presión y humedad (Kim y col., 1990). Los almidones fosfatados por extrusión muestran viscosidad, temperatura y entalpía de gelatinización más bajas que los almidones fosfatados, obtenidos por el método convencional. Tal comportamiento puede ser atribuido al alto porcentaje de daño en el granulo del almidón en el momento de la extrusión por las fuerzas de cizalla, alta presión y temperatura aplicada en el proceso (Davison y col., 1984).

El método de extrusión es el resultado de una adaptación del método convencional para realizar la fosfatación; pero este último método requiere una cantidad alta de reactivos, dependiendo del porcentaje deseado del reticulado. El retiro del reactivo sin usarse es costoso y provoca preocupación por la

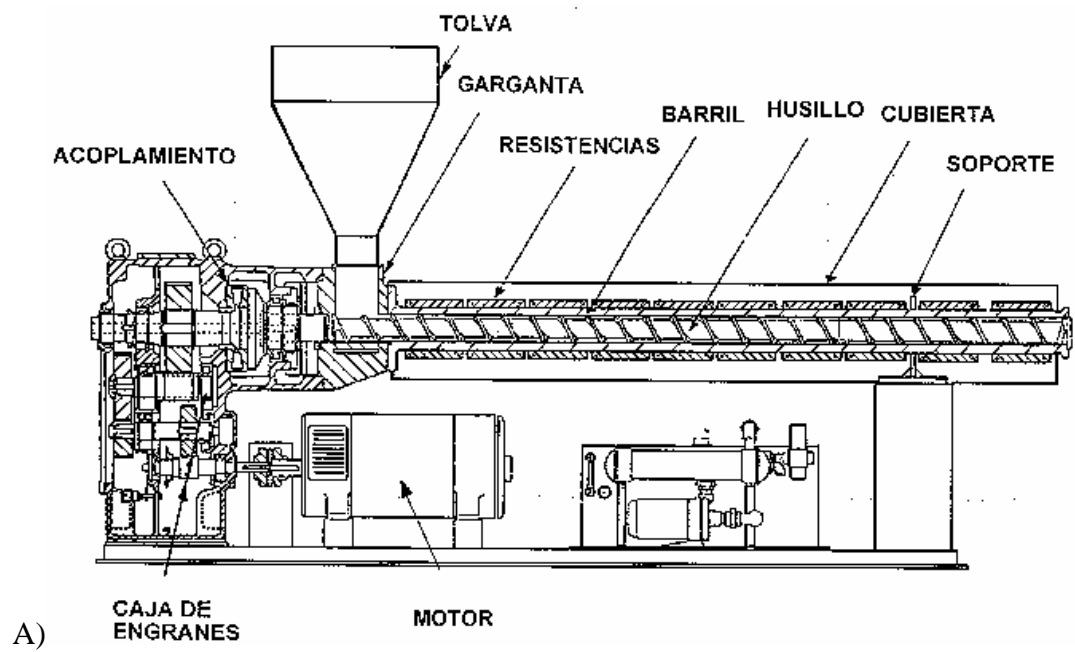


Figura 7: Extrusor, A) partes del extrusor. B) Extrusor (Anónimo, 2006e).

contaminación posible al ambiente. Motivos por los cuales se han realizado experimentos para superar estos defectos utilizando tecnologías de extrusión para mejorar la eficacia del proceso y calidad en los alimentos (Chong y col. 1999). Los almidones fosfatados de maíz, producidos por el método convencional o por extrusión, muestran temperaturas levemente más bajas de gelatinización y entalpía de gelatinización que los almidones nativos (Chang y Lii, 1992).

3.5. Aplicaciones del almidón modificado en los alimentos.

3.5.1. Almidones para alimentos procesados.

3.5.1.1. Alimentos Enlatados: El sector de alimentos enlatados está sujeto a miles de retos. La seguridad alimentaria, las condiciones extremas de procesado, y el requisito de largos periodos de conservación son inquietudes importantes. El clásico pre-procesado de sopas en ollas de cocción requiere:

- Viscosidad estable durante el llenado de las latas, para evitar la separación de los ingredientes en forma de partículas
- Llenado controlado de los recipientes para asegurar un peso uniforme.

El almidón modificado soluble en caliente y maíz ceroso (waxy); se utilizan ampliamente en esta aplicación, tanto en sistemas estáticos como rotatorios de esterilización. Proporcionando rápido desarrollo de la viscosidad y excelente estabilidad frente al procesado a altas temperaturas. En los sistemas de esterilización rotatoria, este tipo de almidones permite una mejor transferencia de calor mediante el desarrollo de una viscosidad más baja en la salsa (Brazel, 1999)

En alimentos enlatados, los almidones pregelatinizados tradicionales nativos y modificados de maíz normal y maíz ceroso (waxy) proporcionan control de la viscosidad en la salsa cuando no se pre-calienta antes del llenado de las latas y

estabilidad tras la esterilización. Cuando el tratamiento de calor es limitado, los almidones de maíz normal, de maíz ceroso (waxy) y de tapioca pueden proporcionar una alta viscosidad en condiciones de bajo pre-procesado térmico. Estos almidones se rompen durante la esterilización y contribuyen a dar cuerpo y consistencia a la sopa (Anónimo, 2006g).

3.5.1.2. Alimentos procesados UHT: El procesado a temperaturas ultra elevadas (UHT) se utiliza para mejorar el color y el perfil de sabor del producto final; además de asegurar su calidad microbiológica. Los almidones modificados solubles en caliente y maíz ceroso (waxy) son particularmente adecuados para este tipo de proceso. Proporcionan: lento desarrollo de la viscosidad, reducido incremento de la presión en la línea de producción y comportamiento estable y controlado durante el proceso.

En un proceso UHT, la combinación de transferencia de calor por conducción y la convección forzada requieren un almidón adaptado. Los almidones, modificados de maíz y de maíz ceroso (waxy) estabilizados mediante hidroxypropilación combinada con diversas modificaciones, se utilizan para prevenir fermentaciones y para garantizar un producto estable en la línea de producción (Shipman, 1967).

3.5.1.3. Aderezos: Los aderezos son sistemas dispersos de agua y aceite, los cuales generalmente contienen elevada acidez por lo que se utilizan procesos de fuerte agitación para estandarizar la emulsión y la distribución del tamaño de las partículas. Una selección y utilización precisa del almidón modificado permite una reducción del contenido graso de la salsa manteniendo su calidad.

Los almidones modificados de maíz normal y de maíz ceroso (waxy), estabilizados mediante hidroxypropilación combinada con diversas modificaciones, son ideales en formulaciones para verter, ya que resisten condiciones de alto cizallamiento. Los aderezos para servir con cuchara, pueden producirse mediante una combinación de almidón ceroso modificado con almidones que contengan

amilosa como almidón nativo de maíz y tapioca. Estos almidones nativos contribuirán a dar cuerpo al aderezo y mejorar su estructura (Anónimo, 2006g).

En el procesado en frío, los almidones pregelatinizados aseguran una buena estabilidad al cizallamiento. Los almidones pregelatinizados granulares muestran la tolerancia al procesado propio de un almidón cocido, al tiempo que proporciona solubilidad en frío y texturas de salsa más suaves y brillantes.

De acuerdo con lo que menciona Shipman (1967), la combinación de almidones modificados solubles en agua fría producirá una estructura más suave de gel, de textura corta apta para ser servido el aderezo con cuchara. Los almidones pregelatinizados granulares y aglomerados, nativos y modificados, de maíz y maíz ceroso (waxy) evitan la formación de grumos cuando se incorporan al agua con rapidez. Esto mejora la fase de hidratación y proporciona un mejor control del proceso.

3.5.1.4. Salsas Blancas: Las salsas de vino blanco precisan un almidón que: proporcione alta viscosidad, mejore la blancura y resista tratamientos prolongados de calor (por ejemplo en mesa de vapor).

Las salsas procesadas en caliente pueden estabilizarse perfectamente con almidones modificados de maíz normal y de maíz ceroso (waxy) estabilizados mediante hidroxipropilación combinada con diversas modificaciones. Se pueden añadir los almidones nativos para mejorar la blancura y dar cuerpo (Whistler, 1965).

Los almidones altamente reticulados pueden utilizarse cuando se precisa una fase de homogeneización tras la hidratación. Contribuyen a obtener viscosidad y textura finales adecuadas y mejor estabilidad durante el almacenamiento. La composición y los tipos de almidón empleados son especialmente importantes en los alimentos para horno doméstico de microondas. Cuando se cocina con

microondas, se suelen producir zonas calientes y zonas frías en los alimentos. Para resolver esta cuestión, almidones capaces de hincharse en frío tales como almidones pregelatinizados tradicionales nativos y modificados de maíz y maíz ceroso (waxy) y almidones pregelatinizados granulares se combinan con almidones cocidos capaces de hincharse fácilmente, garantizando una viscosidad estable (Radley, 1983).

3.5.2. Aplicaciones cárnicas.

Los productos cárnicos se conservan gracias a su combinación de ingredientes. Normalmente sufren un tratamiento caliente suave. Los almidones de cocción de maíz y maíz ceroso (waxy) estabilizados mediante hidroxipropilación combinada con diversas modificaciones tienen un comportamiento perfecto bajo estas condiciones. Garantizan: la estabilización del agua y una retención de la sensación jugosa propia de la carne (Shipman, 1967), y gracias a esto se obtienen excelentes propiedades al corte

3.5.3. Mezclas deshidratadas.

Para las sopas instantáneas, muchas formulaciones emplean almidones capaces de hincharse en frío tales como los almidones pregelatinizados tradicionales nativos y modificados de maíz y maíz ceroso (waxy), adecuados para aplicaciones más ácidas. Brindando un mejor aspecto de la superficie, brillo y transparencia (Anónimo, 2006g).

La estructura granular exclusiva de almidones pregelatinizados granulares proporciona propiedades gelificantes a productos tipo natillas y flanes. Almidones extra secos como el almidón nativo de maíz, el de maíz ceroso (waxy) y el de tapioca también pueden emplearse para preservar las propiedades antiapelmazantes de mezclas en polvo y mejorar el período de conservación de las mezclas (Radley, 1983).

3.5.4. Almidones para preparados de frutas.

El objetivo de los almidones para preparados de fruta es el mantenimiento durante el almacenamiento del aspecto natural, incluyendo color y sabor, así como un comportamiento previsible durante los procesos fríos o calientes.

El almidón modificado soluble en caliente y de maíz cerosos (waxy), proporcionan viscosidad constante, integridad de los fragmentos de fruta, textura, retardando la sinéresis sin afectar al sabor y pueden utilizarse para mejorar la claridad, sabor y color, mejorar la retención de agua y la estabilidad al congelado/descongelado y bajar las temperaturas de formación de pasta y la viscosidad durante el procesado (Anónimo, 2006g).

Para la selección del almidón en función de los parámetros del sistema de cocción, incluyendo temperatura de proceso, el tiempo de retención y pH. La correcta elección, maximizará el adecuado comportamiento y grado de hinchamiento del alimento. Los almidones pregelatinizados tradicionales nativos y modificados de maíz normal y ceroso (waxy), se usan para conseguir un desarrollo instantáneo de la viscosidad así como retención de la humedad y mantener los trozos de fruta dispersos y evitar la separación de fases.

Los almidones extrudidos en caliente, proporcionan una hidratación más rápida y mayor claridad y brillo en la superficie, y una estructura más similar a la pectina, mayor estabilidad en medio ácido y en los procesos de congelación/descongelación (Salay y Ciacco, 1990).

La dosificación oscila entre el 3 y el 6%, dependiendo del tipo de producto y las funciones específicas requeridas. Estos rasgos son especialmente relevantes para rellenos de pastelería, compotas y diversos productos en conserva. Algunos otros producen una textura pulposa, que permite la reducción de sólidos procedentes de la fruta o el tomate.

3.5.5. Almidones para productos lácteos.

La conservación de los sabores y aromas naturales, así como los factores nutricionales de la leche, son esenciales para los productos lácteos. Todo el proceso de producción de natillas y postres lácteos ha sido diseñado para salvaguardar estas características.

La selección de un almidón modificado óptimo requiere un análisis detallado de las condiciones de proceso del producto, por ejemplo: la preparación de los ingredientes, la temperatura de los tratamientos, condiciones de agitación, entre otros, para obtener una estabilidad durante el periodo de almacenamiento antes de la venta, estabilidad en el proceso congelación/descongelación, cremosidad y prevención de la sinéresis (Whistler, 1965).

Los postres lácteos a base de yogur son muy sensibles a la sinéresis del suero causada por coagulación de las proteínas, al utilizar almidones modificados, se puede evitar este fenómeno y sostener la textura del yogur.

3.5.6. Almidones para confitería.

Los almidones hidrolizados en medio ácido tienen una viscosidad reducida en caliente que facilita la cocción y el depositado, mientras se mantienen las propiedades de formación de gel. El grado de hidrólisis se expresa mediante la fluidez de un almidón: cuanto mayor es la fluidez, menor es la viscosidad. Esto permite gran concentración de sólidos en las recetas de gomas y una reducción en el tiempo de secado (Anónimo, 2006g).

El almidón de maíz ceroso (waxy) según Shipman (1967), puede ser utilizado como relleno de baja viscosidad en gominolas transparentes. Los almidones de cocción de maíz y maíz ceroso (waxy) estabilizados mediante hidroxipropilación combinada con diversas modificaciones pueden remplazar a la gelatina en caramelos masticables. Algunos otros almidones modificados se utilizan porque

pueden formar una estructura coloidal elástica, formar un gel suave, útil en la elaboración de confites.

3.5.7. Almidones para productos horneados.

Las propiedades de los almidones modificados contribuyen a la optimización de la calidad final de alimentos horneados. Su capacidad de retener la humedad contribuye a mantener la frescura y retardar el enranciamiento. Los almidones modificados de acuerdo con lo que menciona Radley (1983), proporcionan espesor a la masa y la estabilizan, mejoran la textura de la miga y pueden utilizarse para reemplazar grasas. Gracias a su capacidad de formación de gel retienen el sabor característico de la grasa.

Los almidones son ampliamente utilizados en rellenos para pastelería procesados en frío, proporcionando una consistencia suave y cremosa. También confieren propiedades adicionales a las formulaciones de galletas y bizcochos. Por ejemplo en los bizcochos y magdalenas el almidón pre-gelatinizado “waxy” puede ser utilizado durante el amasado para mejorar la absorción de agua y el grado de humedad de la miga e incrementa la retención de agua en el producto final. En los aperitivos se obtienen ventajas como el aumento del periodo de almacenamiento del producto, controlando la viscosidad durante el amasado y la estructura de la miga (Anónimo, 2006g).

Los almidones pregelatinizados tradicionales nativos y modificados de maíz y maíz ceroso (waxy) permiten la suspensión de trozos de fruta, frutos secos y otros rellenos antes y durante el horneado. Así mismo da soporte a la estructura y la hace más corta. En los rellenos de pastelería tanto el almidón soluble en caliente como el soluble en frío pueden utilizarse con bajo o alto contenido en sólidos, dependiendo de los requisitos del proceso y la textura final deseada. Los rellenos sin hornear se pueden preparar con almidón soluble en frío como los almidones pregelatinizados granulares obteniendo estructuras suaves, cremosas y similares a las natillas (Shipman, 1967).

3.6. Encapsulación.

La encapsulación es un proceso mediante el cual sustancias (sabores, vitaminas, enzimas o células completas, fármacos o aceites esenciales) se introducen en una matriz para impedir que se pierdan, para protegerlas de la reacción con otros compuestos o para frenar reacciones de oxidación a causa de la luz o del oxígeno. En líneas generales, la encapsulación constituye un medio de envasar, separar y almacenar materiales para su posterior liberación bajo condiciones controladas. Esta tecnología aporta, en el ámbito alimentario, productos con mejores características sensoriales y nutricionales (Ballassa y Brody, 1968).

3.6.1. Sistemas de Microencapsulación.

Partes de las microcápsulas:

Pared o cápsula: es el material que envuelve el producto encapsulado, su componente principal puede ser cualquiera de los siguientes: gomas solubles en agua, almidones, azúcar, derivados de la celulosa, alcohol polivinílico, gelatina, caseína, usados ya sea individualmente o combinados entre sí. Según con lo que menciona Popplewell y col. (1995), el material de pared generalmente, no reacciona con el material encapsulado y la sustancia a utilizar, dependerá de las características que se deseen para poder realizar la encapsulación.

Fase interna: es el material que es cubierto, este puede tener casi cualquier propiedad.

Mecanismos de liberación: se puede llevar a cabo por una disolución normal en agua, por esfuerzos de cizalla, por temperatura, por reacciones químicas y enzimáticas o por cambios de presión osmótica (Zeller y col., 1987).

Diversos métodos han sido propuestos para la producción de microcápsulas, en general estos métodos pueden ser divididos en tres grupos (Ballassa y Brody,

1968):

1. Procesos físicos: secado por aspersión, extrusión y recubrimiento por aspersión.
2. Procesos fisicoquímicos: Sustitución simple o compleja y atrapamiento en liposomas.
3. Procesos químicos: polimerización interfacial e inclusión molecular.

La selección del método dependerá del tamaño medio de la partícula requerida y las propiedades fisicoquímicas del agente encapsulante y la sustancia a encapsular, las aplicaciones para el material microencapsulado, el mecanismo de liberación deseado y el coste.

De los procesos desarrollados para la encapsulación de sabores, los dos mejores son el secado por aspersión y extrusión; utilizando uno de los mejores acarreadores para realizar las microcápsulas que son los almidones modificados (Young, 1986). Por ello se desea optimizar un nuevo almidón modificado por hidrólisis ácida y fosfatación por extrusión, para su utilización como otra opción de uso o aplicación en los alimentos; aparte del almidón modificado comercial N-Lok que ha recibido una modificación por succinatación, utilizando como reactivo derivados del ácido succínico que le proporcionan sus propiedades.

Los sabores encapsulados mediante el secado por aspersión son exitosamente utilizados en muchos alimentos como aditivos, en productos como pasteles, galletas y mezclas para pudines.

4 OBJETIVOS

4.1. *Objetivo General:*

Optimizar las condiciones en la etapa de hidrólisis en el proceso de fosfatación de almidón de maíz ceroso, para la microencapsulación de aceite esencial de naranja.

4.2. *Objetivos Específicos*

1. Optimizar las condiciones de la hidrólisis ácida empleando la metodología de superficie de respuestas.
2. Fosfatación por el método de extrusión de los almidones hidrolizados.
3. Evaluar las propiedades fisicoquímicas de los almidones hidrolizados y extrudidos.
4. Evaluar su comportamiento en el proceso de encapsulación de aceite esencial de naranja.
5. Evaluar las propiedades fisicoquímicas de las microcápsulas obtenidas.

5 MATERIALES Y MÉTODOS.

5.1. *Materiales empleados.*

El Almidón ceroso comercial fue comprado por CP Ingredientes (México), y donado por el CINVESTAV Querétaro. Todos los reactivos utilizados en el experimento fueron grado reactivo de la marca J.T.Baker, proporcionados por el CINVESTAV y el CIQ de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH). El aceite esencial de naranja se obtuvo gracias a Food Specialities (Celaya Gto, México); y el Almidón Modificado N-LOK (National Starch and Chemical Co.) fue proporcionado por Arenal de México.

5.2. *Diseño Experimental y Análisis Estadístico.*

Se llevo a cabo un diseño de experimentos central compuesto con puntos estrellas y tres variables (temperatura, tiempo y concentración de ácido clorhídrico), utilizando el Software Statistica versión 6.0 (Statsoft, Inc. 1997). En base a la revisión bibliográfica que se realizó y experimentos previos, se detectó que las variables que influyen o afectan al almidón waxy durante la etapa de hidrólisis, son los anteriormente mencionados, por ello se realizó el diseño con modificaciones en estas variables y se realizó un diseño con 16 experimentos como se muestra en la **Tabla 2.**

Los resultados se analizaron estadísticamente con el Software Statistica versión 6.0 (Statsoft, Inc. 1997), empleando el análisis de composición central (superficie de respuesta).

Los datos experimentales fueron ajustados con el modelo cuadrático siguiente (Myers, 1971):

$$Y_i = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2$$

Tabla 2. Diseño experimental central compuesto para la hidrólisis del almidón.

No.	Tiempo h	Concentración de HCl%	Temperatura °C
1	7.0	4.00	42.50
2	7.0	4.00	47.70
3	7.0	5.00	42.50
4	7.0	5.00	47.70
5	9.0	4.00	42.50
6	9.0	4.00	47.70
7	9.0	5.00	42.50
8	9.0	5.00	47.70
9	6.3	4.50	45.00
10	9.7	4.50	45.00
11	8.0	3.66	45.00
12	8.0	5.34	45.00
13	8.0	4.50	40.62
14	8.0	4.50	49.37
15	8.0	4.50	45.00
16	8.0	4.50	45.00

Donde:

Y_i = son las respuestas

b_0 = intercepción de las tres variables en el eje Y

$b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{11}, b_{22}, b_{33}$ = coeficientes de regresión de la ecuación

X_1 = Temperatura °C

X_2 = Concentración de HCL (%)

X_3 = Tiempo de hidrólisis (h).

5.3. Hidrólisis Ácida.

La hidrólisis ácida del almidón ceroso, se llevó a cabo mediante la metodología descrita por Zambrano (1998). Utilizando las variables y los niveles especificados en la **Tabla 2**.

5.4. Proceso de Extrusión.

El extrusor utilizado fue diseñado y construido en el CINVESTAV. Es un extrusor de laboratorio que consta de un cañón de 380 mm de longitud y 19 mm de diámetro. El cañón tiene tres secciones, con calentamiento eléctrico controlados independientemente y diversos tornillos con grados de compresión diferentes, que van de 1:1, 2:1, 3:1, se usó el tornillo con compresión 3:1. Usándose una matriz (dado) de 2.4 mm. Sistema de aire comprimido que circula alrededor de un barril para mantener un control más preciso de la temperatura del cañón y del dado, las muestras fueron alimentadas mediante una alimentación forzada.

El nivel de alimentación, las condiciones de temperatura del cañón, contenido de humedad de la materia prima y velocidad de alimentación, se establecieron en ensayos preliminares, de acuerdo a las características del producto a ser extrudido. Y fueron las siguientes: temperatura inicial 70 °C, temperatura media 100 °C, temperatura final 180 °C, 15% de humedad y pH de 4 en la materia prima y 40 rpm

en la alimentación.

Las muestras se secaron a 45 °C por 24 horas, se pulverizaron y se tamizó con una malla 100 (USA-mesh, 150 micrometros) por 10 minutos.

5.5. Índice de Solubilidad en Agua (ISA) e Índice de Absorción de Agua (IAA).

Esta técnica se realizó de acuerdo a Anderson y col. (1969). Para cada muestra, en un tubo de centrifuga de 10 mL previamente puesto a peso constante, se colocaron 0.25 g de muestra y 3 mL de agua destilada a temperatura ambiente, se tapó y se agitó vigorosamente durante 1 minuto y se sometió a baño maría a una temperatura de 30 °C con una charola de agitación constante a 200 rpm durante 30 minutos (agitando individualmente cada tubo 1 minuto en periodos de cada 5 minutos). Inmediatamente después los tubos se sometieron a centrifugación durante 10 minutos a 3822.95 x g (6000 rpm). El gel sedimentado, se separó por decantación, vaciando el sobrenadante en un vaso de precipitados de 10 mL previamente puesto a peso constante. Se registró el peso del tubo con el gel. El sobrenadante se evaporó durante 16 h a 80 ° C en una estufa eléctrica. Los vasos se dejaron enfriar por una hora en un desecador y se pesaron para obtener el peso de los sólidos solubles, y así obtener el valor del ISA con la siguiente ecuación:

$$ISA = \frac{\text{Peso del residuo de evaporación}}{\text{Peso seco de la muestra}}$$

El índice de absorción de agua (IAA), se expresa como una relación entre el peso del residuo (después del peso seco de la muestra), al cual se le resta el peso del residuo de la evaporación del sobrenadante, como se observa en la ecuación siguiente:

$$IAA = \frac{\text{Peso del residuo de centrifugación}}{\text{Peso seco de la muestra} - \text{Peso del residuo de evaporación}}$$

5.6. **Índice de expansión (IE).**

La relación de expansión del extrudido se determinó como el diámetro del extrudido seco dividido por el diámetro del interior del dado de salida del extrusor, para lo cual se utilizó un vernier digital (Mitutoyo Corp., modelo CD-6 C5), (Faubion y Hosney, 1982).

Se realizaron 20 determinaciones por tratamiento. El cociente del peso de la muestra y del volumen sustituido en el cilindro se calculó como densidad a granel (g/cm^3).

5.7. **Densidad aparente (DA).**

La densidad aparente de los productos (almidón) extrudidos se llevó a cabo con piezas de aproximadamente 5 cm, previamente deshidratadas (40°C por 24 horas), con una humedad de 9% (base seca). Se midió el diámetro promedio y la longitud del extrudido (Gujska y Khan, 1990). Estos datos se emplearon para calcular el volumen aparente (V) del extrudido mediante la siguiente ecuación:

$$V = \frac{\pi \times \text{diámetro al cuadrado} \times \text{longitud}}{4}$$

Donde, diámetro y longitud están en mm. El valor calculado con la ecuación anterior es el diámetro promedio del producto extrudido. La densidad aparente (g/cm^3) se calculó con la siguiente ecuación:

$$DA = \frac{m}{v}$$

Donde:

m = peso de la pieza (g)

v = volumen aparente (cm^3).

5.8. Determinación de Viscosidad.

La determinación de la viscosidad se realizó con el uso del Rapid Visco Analyser RVA 3 D Mewport scientist pty Australia. Las pruebas se realizaron utilizando $3 \text{ g} \pm 0.001 \text{ g}$ de almidón hidrolizado y extrudido. Las muestras se colocaron en el recipiente de aluminio del equipo, adicionando la cantidad de agua destilada necesaria para alcanzar un peso total de 28 g.

Automáticamente se inició un tiempo de agitación rápida durante 10 s para homogenizar la muestra, después se estabilizó la velocidad a 160 rpm, iniciando el ciclo del calentamiento a 50 °C con agitación constante, se utilizó una rampa de tiempo-temperatura programada de un minuto a 50 °C, aumentando a una velocidad de 8 °C por minuto hasta 90 °C, permaneciendo constante durante 5 minutos y finalmente descender a la misma velocidad hasta una temperatura final de 50 °C. El tiempo total de la prueba fue de 15 minutos y se obtuvieron curvas tiempo (s) vs Viscosidad (cp). Las unidades obtenidas en el Rapid Visco Analyser son RVU y son equivalentes a cp (centipoise) por 10, sin embargo todas las lecturas se reportaron en cp.

La viscosidad de la pasta del almidón depende de la velocidad del movimiento del material, por tanto se considera como un fluido no-Newtoniano y tixotrópico, es decir, exhibe características de gel cuando esta en reposo y propiedades de fluido cuando una fuerza de movimiento es aplicada sobre ellos. Como resultado obtenemos un gráfico que nos muestra un perfil de flujo característico en el que se marcan los puntos de evaluación más importantes: el pico de viscosidad, temperatura de pico, tiempo para obtener el pico, disminución de la pendiente y viscosidad final. Aunque solo existe una corta fase de pre-gelatinización. La fase de enfriamiento seguida de la gelatinización permite la determinación del grado de retrogradación.

Se procedió de la misma forma pero con almidón modificado comercial N-Lok y con almidón modificado por hidrólisis ácida y fosfatación por el método

convencional, para realizar una comparación entre estos.

5.9. Determinación de azúcares reductores totales

La determinación de azúcares reductores se realizó con la técnica especificada en la norma oficial mexicana NOM-086-SSA1-1994. La muestra primero se digiere para precipitar las proteínas, utilizando soluciones de acetato de zinc y ferrocianuro de potasio. En un volumen se determinaron los azúcares reductores directos, otro volumen es hidrolizado con ácido clorhídrico para determinar los azúcares reductores totales mediante una valoración volumétrica según el método de Lane y Eynon, reconocido y aprobado por la AACC bajo el método 80-68 (AACC, 1998), que consiste en la reducción de la solución de Fehling titulándola en punto de ebullición y a un volumen constante, con una solución de los azúcares reductores.

Preparación de reactivos:

Solución acuosa de azul de metileno al 0,2% ($C_{37}H_{27}N_3O_3 \cdot 2NaSO_3$).

-Se disolvió 0,2 g de azul de metileno en agua y se diluyó a 100 mL.

Solución de acetato de zinc

-Se disolvió 21,9 g de acetato de zinc ($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$) cristalizado y 3 mL de ácido acético glacial en agua y se diluyó a 100 mL.

Solución de ferrocianuro de potasio ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$).

-Se disolvió 10,6 g de $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ en 100 mL de agua destilada.

Solución (A) de sulfato de cobre.

-Se disolvió 34,639 g de sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) en agua destilada y se diluyó a 500 mL utilizando un matraz volumétrico; se filtró a través de

lana de vidrio.

-Se ajustó la solución, determinando el contenido de cobre en una alícuota con tiosulfato de sodio 0,1 N y ioduro de potasio al 20% hasta obtener 440 mg de cobre por cada 25 mL.

Solución (B) de Tartrato de sodio y potasio.

-Se disolvió 173 g de tartrato de sodio y potasio ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y 50 g de NaOH en agua y diluyó a 500 mL; se dejó reposar 2 días y se filtró a través de lana de vidrio.

Solución patrón de sacarosa.

-Se pesó 9,5 g de sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) y disolvió en 50 mL de agua, se le agregó 5 mL de HCl concentrado y diluyó con agua a 100 mL. Se guardó algunos días a temperatura ambiente (aproximadamente 3 días a 20-25°C) después de esta inversión se diluyó con agua a un litro (esta solución es estable por algunos meses en refrigeración).

Solución diluida de sacarosa.

- Se neutralizó una alícuota de 10 mL de la solución patrón de sacarosa, con NaOH 1 N y se diluyó a 100 mL con agua (1 mL = 1 mg de sacarosa).

Titulación de la solución A-B

Se midió con una pipeta volumétrica 5 mL de la solución A y 5 mL de la solución B en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Se agregó 100 mL de agua y perlas de ebullición, se calentó en parrilla a ebullición y se agregó poco a poco con una bureta la solución patrón de sacarosa diluida, hasta la reducción total del cobre. Se agregó 1 mL de la solución de azul de metileno. Se continuó la titulación hasta la desaparición del color azul (se debe mantener continua la emisión de vapor para

prevenir la reoxidación del cobre o del indicador). Si el gasto es menor de 15 mL o mayor de 50 mL de la solución de azúcar invertido, hacer la dilución apropiada o reformulación para que quede dentro de ese rango. Calcular los mg de sacarosa que se necesitan para titular la solución A-B.

Este valor corresponde al factor F del reactivo.

$$F = V_1 \times D_1$$

En **donde:**

F = Factor de Fehling para sacarosa

V₁ = Volumen de la solución de sacarosa gastada en la titulación de la solución A-B en mL.

D₁ = Dilución de la solución de sacarosa en mg.

Determinación de azúcares reductores totales en la muestra

Se colocaron 25 mL del filtrado (sobrenadante de la hidrólisis) a un matraz volumétrico de 100 mL. Se agregó 20 mL de agua, 10 mL de ácido clorhídrico concentrado y se mezcló. Se colocó el matraz con un termómetro sumergido en la solución en un baño de agua a 70 °C y se mantuvo por un periodo de 15 min contados a partir del momento en que la temperatura interna alcanzó 80 °C. Se enfrió inmediatamente, y se agregaron unas gotas de fenolftaleína, se neutralizó con solución de NaOH, y se enfrió y llevó el volumen al aforo.

Se colocó la solución en una bureta y se procedió como se indica en la titulación anterior usando la solución obtenida en lugar de la solución patrón de sacarosa.

Cálculos

$$\% ART = \frac{250 \times 100 \times F}{V \times Pm}$$

En donde:

V = mL gastados de la muestra para titular la solución A-B

Pm = Peso de la muestra en mg

F = Factor del reactivo de Fehling en mg de sacarosa

5.10. Microencapsulación del aceite esencial de naranja.

Se preparó una emulsión (almidón modificado/aceite esencial/agua) utilizando 30% (w/w) de almidón modificado propuesto como óptimo en la etapa de hidrólisis (3.4% HCl, 50 °C de temperatura y un tiempo de 6.31 h) y aceite esencial de naranja al 20% (w/w). Agregando a la emulsión el 50% restante de agua destilada. Se tomó el almidón previamente pesado y se adicionó al agua destilada, se homogenizó en un Homogenizador (Arde Barinco) a 5000 rpm por un minuto, posteriormente se agregó el aceite esencial de naranja y se homogenizó a 5000 rpm por cinco minutos.

Se pasó por el secador Spray Dryer (Mini Spray Dryer Büchi modelo 191), a las siguientes condiciones: aspirador 100%, flujo de aire 600, bomba al 20% y temperatura de aire de entrada de 180 °C y de salida a 110 °C. Todas las muestras fueron preparadas en las mismas condiciones.

5.11. Determinación del aceite superficial (AS), aceite total (AT) y rendimiento de microencapsulación (RME).

Para determinar el aceite superficial de las microcápsulas, se procedió a pesar 3 g de las microcápsulas obtenidas, y se colocaron en un equipo Soxhlet,

para la extracción del aceite esencial con hexano (20 mL aproximadamente) durante un tiempo de tres horas. El hexano que es un solvente no polar se enlaza con el aceite sin disolver el almidón, que es material polar, por eso es soluble en el agua una vez modificado.

Para obtener el aceite total se utilizó el método de hidrodestilación Clevenger de acuerdo a Beristain y Vernon-Carter (1994), durante tres horas y se determinó gravimétricamente. Obteniendo el rendimiento de microencapsulación con la fórmula siguiente:

$$RME = \frac{\text{Aceite total en cápsulas (g /100g de sólido)}}{\text{Aceite en emulsión}}$$

Ambas determinaciones se llevaron a cabo en todas las microcápsulas preparadas, comparándose sus rendimientos para evaluar la viabilidad de usar los almidones modificados en este trabajo para encapsular compuestos volátiles.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

6.1. *Índice de solubilidad de agua (ISA).*

En la Tabla 3 se muestra el análisis de varianza (ANOVA) con respecto al ISA, así como su nivel de significancia ($p < 0.05$) y se observa que la interacción temperatura/concentración de ácido en la hidrólisis, es la única que presenta diferencias significativas.

De acuerdo con lo que mencionan Lee y col. (1999), el ISA es afectado por la temperatura de la extrusión, ya que a mayor temperatura el ISA se incrementa, este comportamiento se atribuye a los rompimientos de los enlaces que se produce en la estructura y al incremento en el área de superficie del extrudido. Por lo tanto todos los almidones extrudidos sufrieron el mismo grado de rompimiento en los enlaces en el proceso de extrusión; se observan las diferencias entre estos, como resultado de las diferentes condiciones en la hidrólisis de cada uno en el diseño de experimentos.

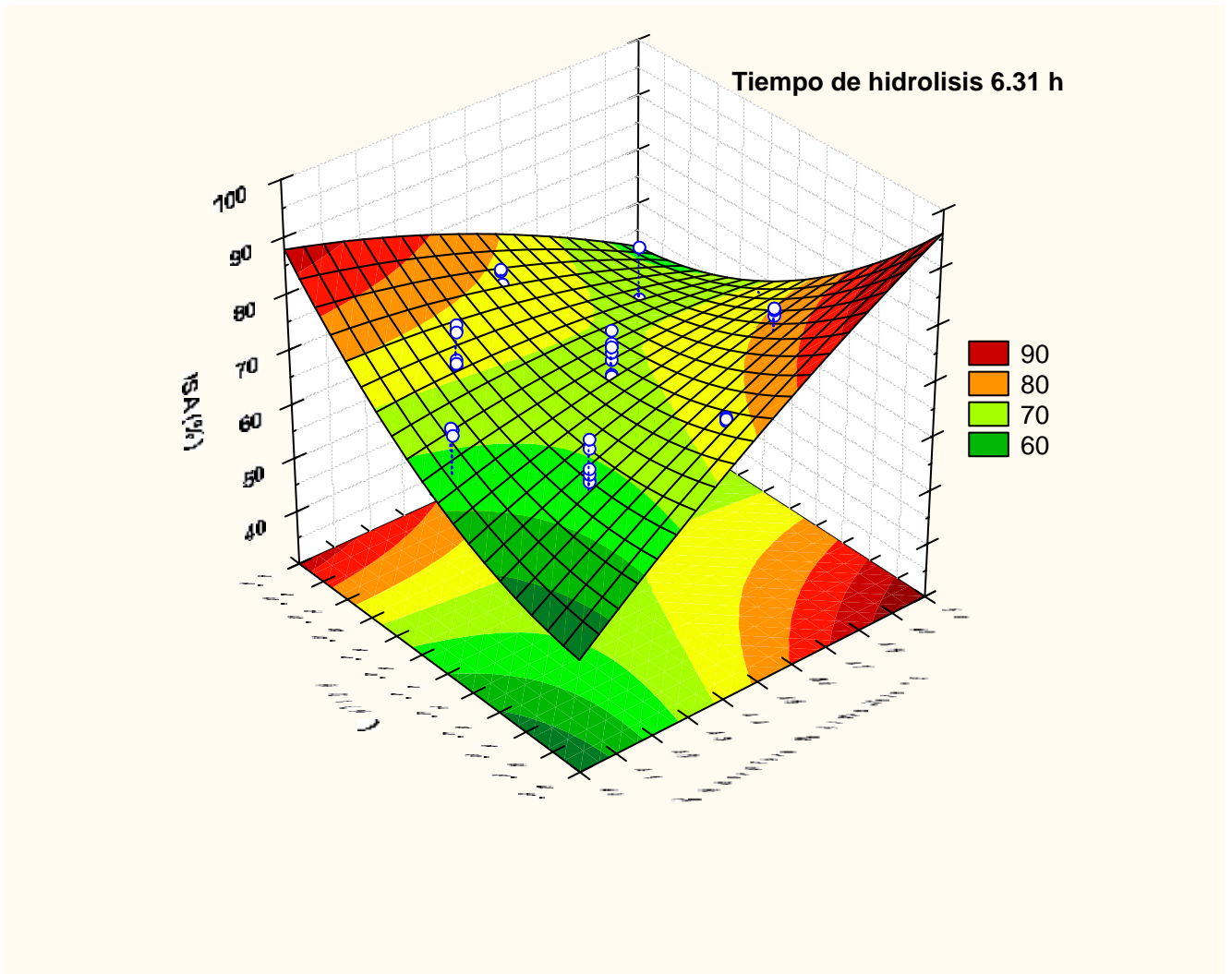
En la **Figura 8** se muestra el grafico de superficie de respuesta para el ISA, en función de la concentración de ácido clorhídrico y temperatura de hidrólisis donde se obtiene el mayor ISA, de 95%, con las siguientes condiciones: concentración de ácido clorhídrico de 3.4%, temperatura de hidrólisis de 50 °C y un tiempo de hidrólisis de 6.31 h.

La extrusión es un proceso industrial que induce significantes cambios ultraestructurales y cambios en las características de absorción y de solubilidad en agua fría, las cuales son incrementadas (Mercier y Feillet, 1975; Kervinen y col., 1984; Doublier y col., 1986; Kalentune y Breslauer, 1993). Los efectos de la extrusión sobre la solubilidad en agua, absorción de agua y viscosidad del almidón se han estudiado por varios autores (Anderson y col., 1969; Colonna y Mercier, 1983; Colonna y col., 1984; Gómez y Aguilera, 1984), quienes indicaron que a bajos contenidos de humedad y altas temperaturas de extrusión, se incrementa la solubilidad de los materiales y disminuye la viscosidad respecto de las materias

Tabla 3: ANOVA; modelo cuadrático con todos los efectos, para el índice de solubilidad de agua

	Suma de cuadrados	GL	Cuadrados medios	F	p
Temp (L)	0.00	1	0.001	0.00004	0.9950
Temp² (Q)	13.29	1	13.291	0.71251	0.4039
Conc (L)	33.71	1	33.711	1.80715	0.1868
Conc² (Q)	66.14	1	66.145	3.54581	0.0674
Tiempo (L)	22.65	1	22.647	1.21404	0.2775
Tiempo² (Q)	28.15	1	28.147	1.50884	0.2269
temp & conc	427.17	1	427.171	22.89911	0.0000
temp & tiempo	51.77	1	51.773	2.77539	0.1039
conc & tiempo	10.38	1	10.375	0.55619	0.4604
Error	708.87	38	18.655		
Total SS	1433.29	47			

A)



B)

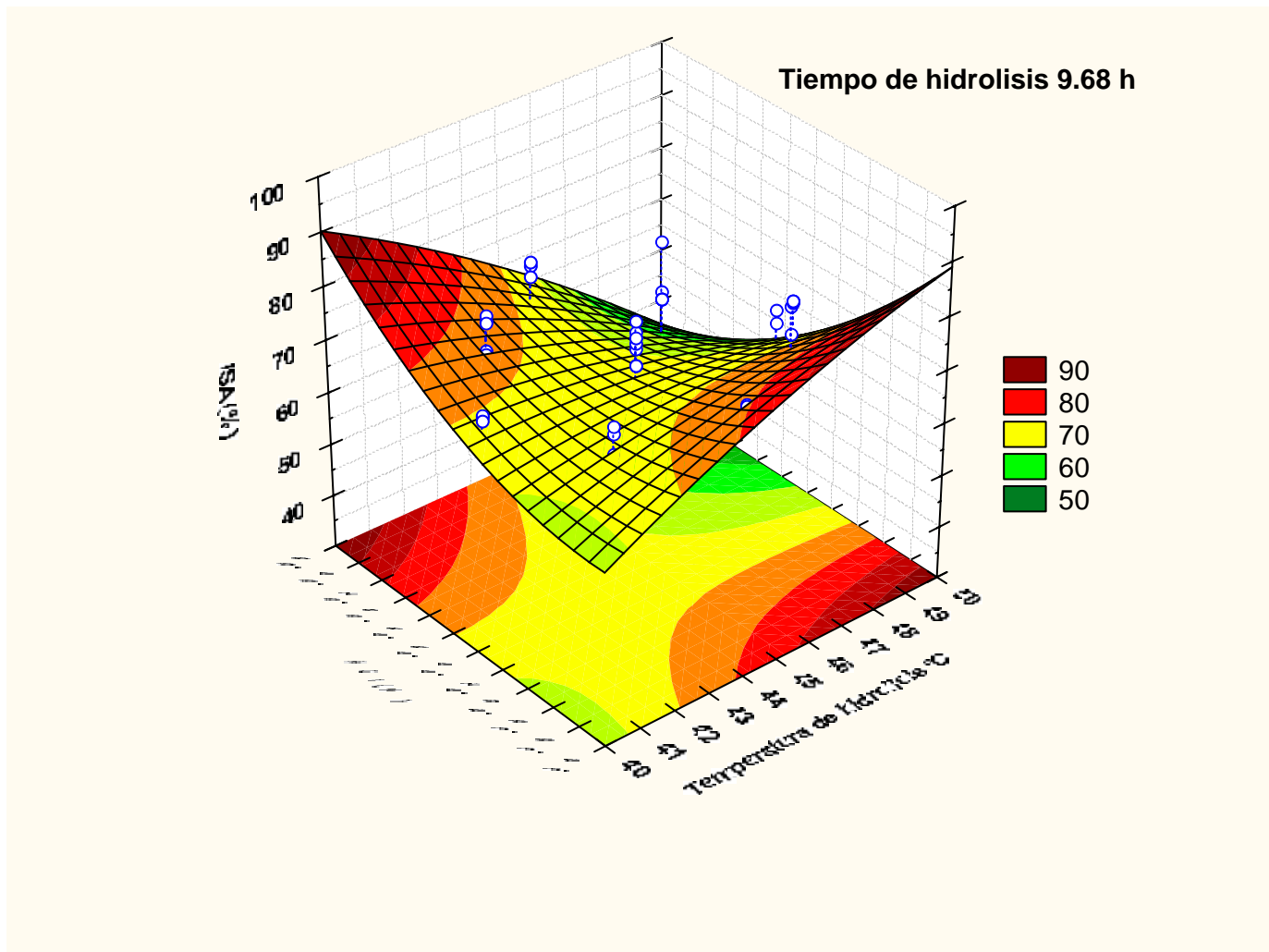


Figura 8: Gráfica de superficie de respuesta para el Índice de Solubilidad de Agua, en función de la concentración de ácido clorhídrico y temperatura de la hidrólisis. A) Tiempo de 6.31 h. B) Tiempo de 9.68 h.

primas sin procesar, debido a que en la hidrólisis y en su posterior extrusión se produjo gran cantidad de dextrinas que son productos más solubles en agua que los gránulos de almidón ceroso (Harper, 1992), esto se pudo verificar también en este trabajo de investigación, donde, como se mencionó anteriormente, las principales diferencias observadas son sólo atribuidas a las condiciones de hidrólisis planteadas en el diseño experimental. De acuerdo a estos resultados, se pueden considerar a la temperatura de hidrólisis y a la concentración de ácido clorhídrico con los parámetros de hidrólisis más importantes, aunque el tiempo debe de tener una implicación importante en dicho proceso, al momento de seleccionar las mejores condiciones de hidrólisis se tomo el menor tiempo (**Figura 8**).

En la **Tabla 4** se presentan los coeficientes de regresión del modelo cuadrático propuesto por Myers (1971), en esta tabla se observa que el coeficiente de regresión temperatura de hidrólisis y concentración de ácido clorhídrico empleado, los términos cuadráticos puros, así como las interacciones temperatura de hidrólisis/tiempo de hidrólisis y concentración de ácido clorhídrico/tiempo de hidrólisis, no presentaron un nivel de estadísticamente significativo.

La solubilidad también aumenta por un alto contenido de la sal tripolifosfato de sodio (TPS), por la formación de esteres de fosfato en las moléculas de almidón, produciendo un efecto de repulsión entre las cargas negativas promoviendo que los productos de la hidrólisis se disuelvan mejor en el agua (Waly y col., 1994).

6.2. Índice de absorción de agua (IAA).

En la **Tabla 5** se muestra la ANOVA de la variable IAA, en esta tabla se observa que existen diferencias significativas en las interacciones temperatura de hidrólisis/concentración de ácido clorhídrico y temperatura de hidrólisis/tiempo de hidrólisis, así mismo se observa que todos los efectos principales tuvieron efectos significativos sobre el índice de absorción de agua.

Tabla 4: Coeficientes de regresión del modelo cuadrático completo para ISA

	Regresión	Error estándar	P	-95.%	+95.%
Intercepto	-973.105	364.3773	0.0111	-1710.75	-235.461
Temp (L)	28.389	11.7101	0.0202	4.68	52.095
Temp² (Q)	-0.103	0.1218	0.4039	-0.35	0.144
Conc (L)	99.528	44.7479	0.0322	8.94	190.115
Conc² (Q)	6.166	3.2745	0.0674	-0.46	12.795
Tiempo (L)	46.732	21.6389	0.0372	2.93	90.538
Tiempo² (Q)	-1.006	0.8186	0.2269	-2.66	0.652
temp & conc	-3.244	0.6780	0.0000	-4.62	-1.872
temp & tiempo	-0.565	0.3390	0.1040	-1.25	0.122
conc & tiempo	-1.315	1.7633	0.4604	-4.88	2.255

Tabla 5: ANOVA, modelo cuadrático con todos los efectos para del Índice de Absorción de Agua

	Suma de cuadrados	GL	Cuadrados medios	F	P
Temp (L)	3.05	1	3.046	5.141405	0.0291
Temp ² (Q)	0.09	1	0.088	0.147914	0.7027
conc (L)	0.17	1	0.174	0.294296	0.5906
Conc ² (Q)	0.48	1	0.479	0.808543	0.3742
Tiempo (L)	3.22	1	3.222	5.439757	0.0251
Tiempo ² (Q)	0.24	1	0.243	0.409530	0.5260
temp & conc	3.24	1	3.240	5.469458	0.0247
temp & tiempo	2.90	1	2.898	4.892394	0.0330
conc & tiempo	0.00	1	0.002	0.003864	0.9508
Error	22.51	38	0.592		
Total SS	35.76	47			

En la **Figura 9** se muestran las graficas de superficie de respuesta para el IAA y se observa que el valor más alto para IAA fue de 6.7 % aproximadamente, en las siguientes condiciones: temperatura de hidrólisis de 50 °C, concentración de ácido clorhídrico de 3.4 % y un tiempo de 6.31 h. Sin embargo en el tiempo de 9.68 h se obtuvo otro punto máximo (6.9 %) de respuesta para esta variable, en las siguientes condiciones: temperatura de hidrólisis de 40 °C y 5.6 % de concentración de ácido clorhídrico, cabe mencionar que los valores obtenidos en estas dos condiciones de hidrólisis no presentaron diferencias estadísticamente significativas.

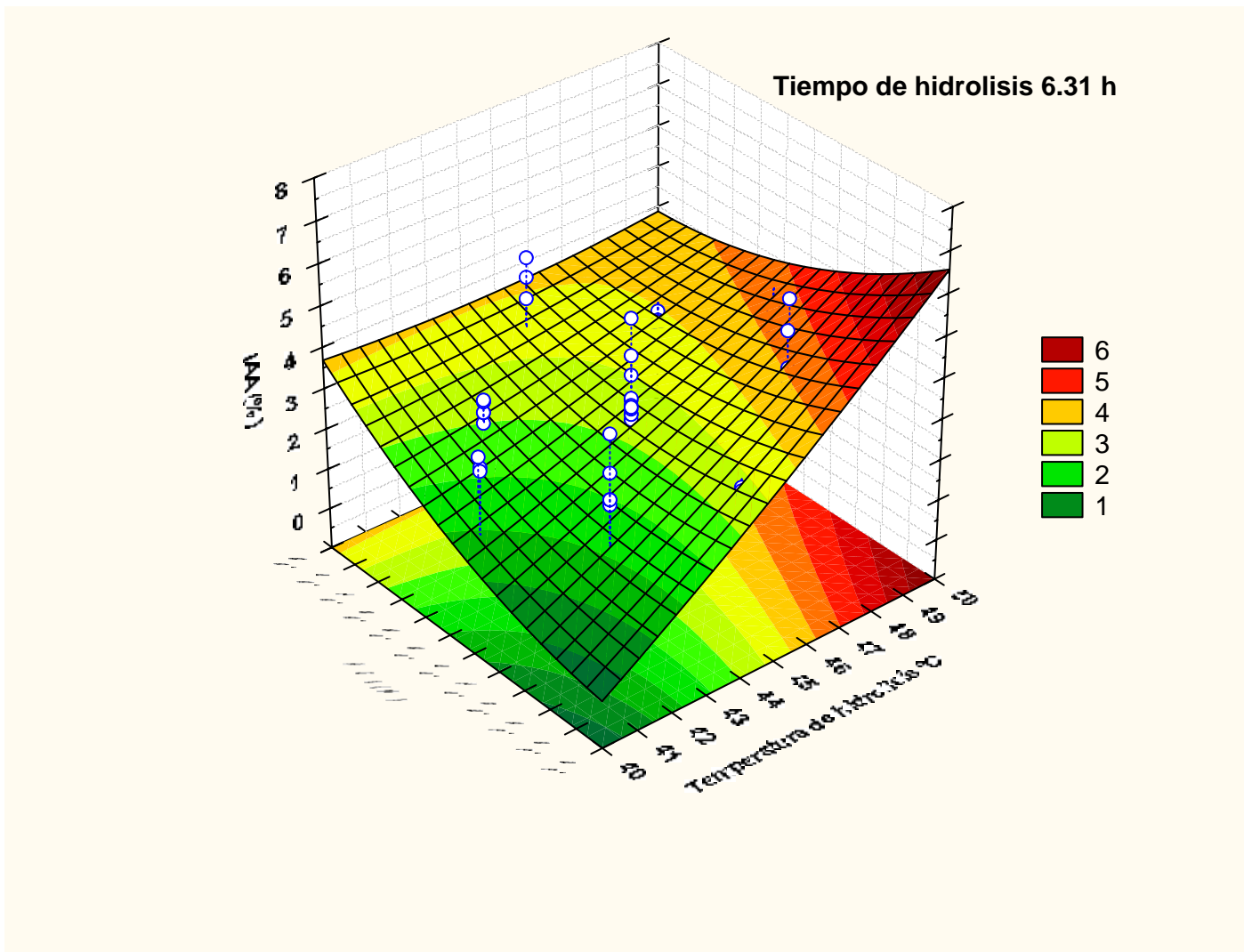
Estos valores para IAA son menores comparándolos con los valores obtenidos en el ISA, y se puede corroborar con lo que reportan San Martín y col. (2004), que cuando se obtienen valores altos de ISA, el IAA es bajo, debido a que después del proceso de extrusión se obtienen carbohidratos simples y dextrinas, lo cual aumenta la solubilidad en agua y reduce la capacidad de absorber agua. Y por el alto grado de fosfatación en las moléculas también se reduce la capacidad de absorción de agua, debido a la formación de enlaces entrecruzados (Crosslinks) entre las moléculas, reduciendo su capacidad para hidratarse (Harumi, 1996).

Lee y col. (1999), reportaron que el IAA fue afectado por la temperatura de extrusión, por el contenido de agua y por la velocidad del tornillo, también que el IAA aumentaba rápidamente con el incremento de la temperatura hasta 90 °C, aunque disminuía a temperaturas mayores; por lo tanto todas las muestras tienen el mismo grado de daño en el almidón y el IAA se afecto de la misma manera en todas las muestras (es bajo); entonces la diferencia entre las muestras se debe a las diferentes condiciones de hidrólisis.

6.3. Índice de expansión (IE).

En la **Figura 10** se observan los diferentes grados de expansión que tuvo cada experimento, podemos ver que el de mayor expansión fue el 12 (tiempo de hidrólisis de 8 h, 5.34% HCl y 45 °C) esto se debe a que en la hidrólisis existió mayor fragmentación de las moléculas del almidón teniendo así un alto grado de

A)



B)

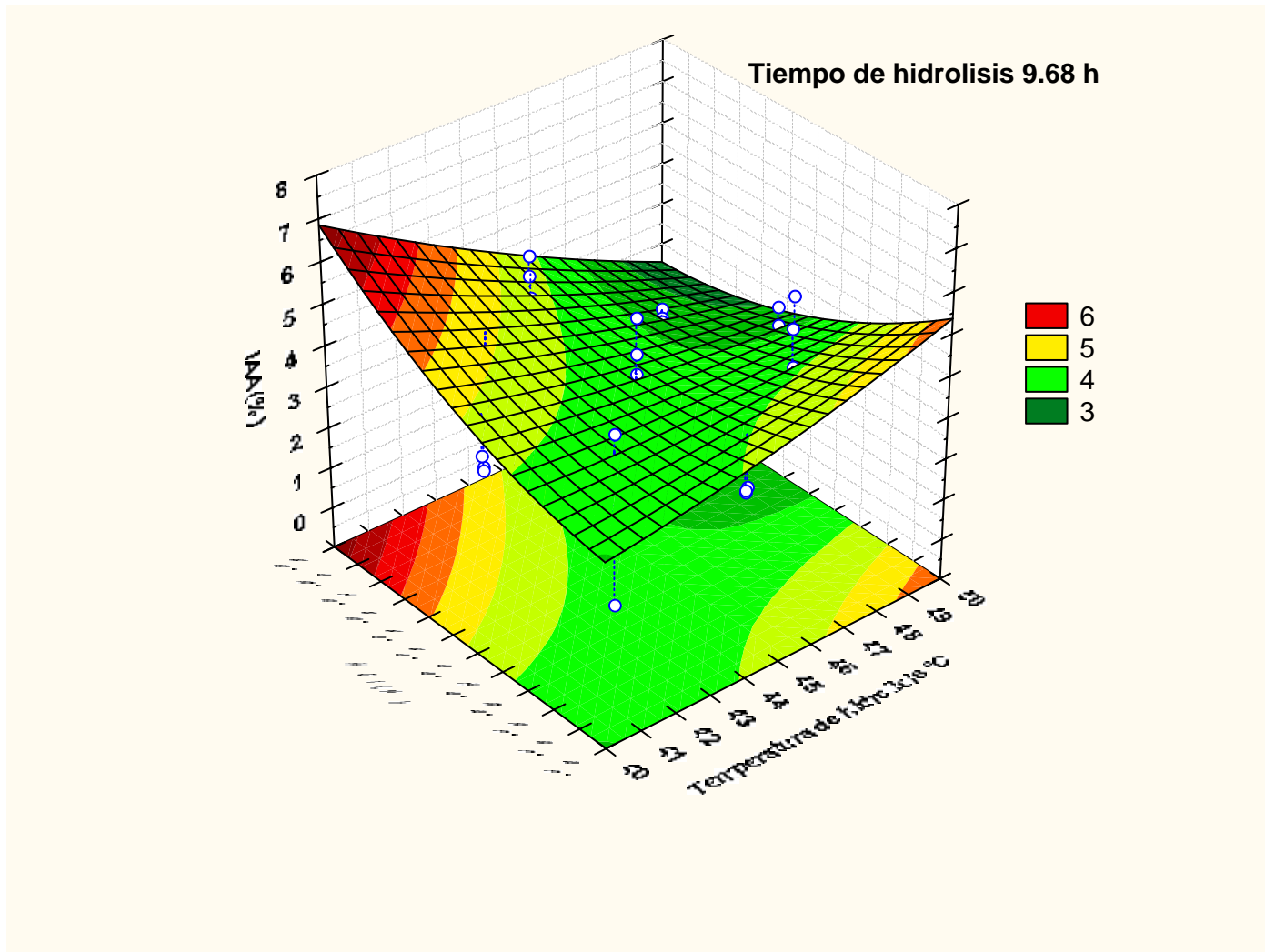
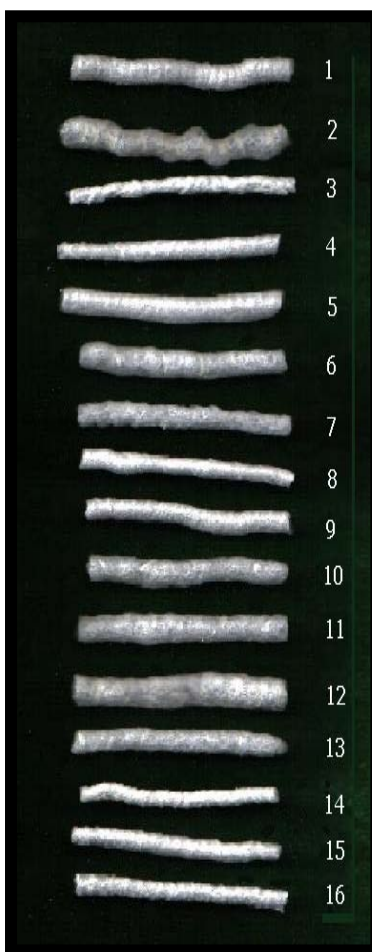


Figura 9: Gráfico de superficie de respuesta del Índice de Absorción de Agua en función de la concentración de ácido clorhídrico y temperatura de la hidrólisis. A) Tiempo de hidrólisis de 6.31 h. B) Tiempo de hidrólisis de 9.68 h.

Figura 10: Almidón modificado extrudido de los experimentos realizados.


No.	Tiempo h	HCl %	Temperatura °C
1	7.0	4.00	42.50
2	7.0	4.00	47.70
3	7.0	5.00	42.50
4	7.0	5.00	47.70
5	9.0	4.00	42.50
6	9.0	4.00	47.70
7	9.0	5.00	42.50
8	9.0	5.00	47.70
9	6.3	4.50	45.00
10	9.7	4.50	45.00
11	8.0	3.66	45.00
12	8.0	5.34	45.00
13	8.0	4.50	40.62
14	8.0	4.50	49.37
15	8.0	4.50	45.00
16	8.0	4.50	45.00

sustitución con grupos fosfato, resultando entre las moléculas una fuerte repulsión por las cargas negativas de estos grupos (Lim y Seib, 1993). Desde el punto de vista físico de los productos, cuanto más denso es el producto, más duros son estos y presentan un menor grado de expansión, lo cual produce mayor dificultad en la absorción de agua y menor solubilidad en ella (Zazueta-Morales, 2003). En general los valores mayores de IE de los productos extrudidos fueron para los menores valores de DA (Zazueta-Morales, 2003), esto también se observó en este proyecto.

Y el de menor expansión fue el experimento 3 (tiempo de hidrólisis de 7 h, 5% HCl y 42.5 °C), esto va de acuerdo con lo reportado por Sitohy y Ramadan (2001), que indican que, al incrementar el contenido de sal y la temperatura de extrusión se obtienen valores bajos del IE, por la posible formación de estructuras débiles incapaces de mantener la estructura expandida, debido al alto grado de sustitución de grupos fosfato.

En la **Tabla 6** se muestra el análisis de varianza (ANOVA) de los resultados de la variable índice de expansión, en la interacción temperatura/concentración de ácido no presenta diferencias significativas, mientras que en las interacciones tiempo/temperatura y tiempo/concentración de ácido si las hay. Al observar las graficas de superficies de la **Figura 11**, vemos que el mayor IE que se obtuvo fue de 3.5 cm³ en las condiciones de temperatura de 50 °C con una concentración de ácido de 3.4% en un tiempo de 6.31 h; y un IE de 3.88 cm² a una temperatura de 40 °C, con una concentración de ácido de 5.6% y un tiempo de 9.68 h.

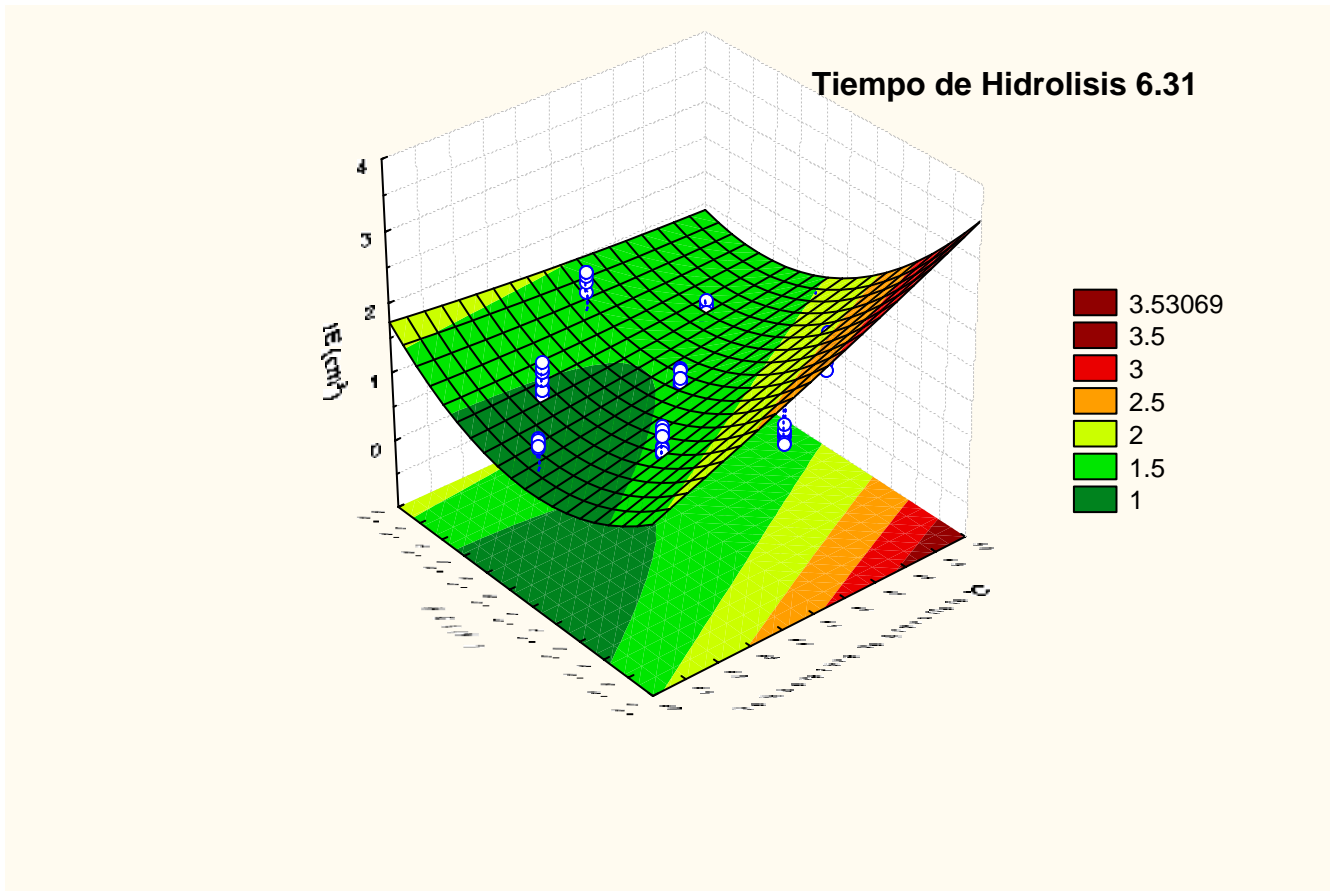
6.4. Densidad aparente (DA).

En la **Tabla 7** se muestra la ANOVA de la Densidad Aparente y vemos diferencias significativas en las tres interacciones (tiempo/temperatura, tiempo/concentración y concentración/temperatura) y en las variables lineales temperatura y concentración, y la variable cuadrática de concentración.

Tabla 6: Anova, modelo cuadrático con todos los efectos para del Índice de Expansión

	Suma de cuadrados	GL	Cuadrados medios	F	P
Tiempo (L)	0.22	1	0.221	7.34688	0.0081
Tiempo ² (Q)	0.12	1	0.123	4.07577	0.0466
Temp (L)	0.25	1	0.254	8.43917	0.0047
Temp ² (Q)	0.01	1	0.012	0.38784	0.5351
Conc (L)	0.05	1	0.046	1.52758	0.2198
Conc ² (Q)	1.77	1	1.771	58.77853	0.0000
tiempo & temp	1.11	1	1.113	36.94693	0.0000
tiempo & conc	0.45	1	0.450	14.93165	0.0002
temp & conc	0.75	1	0.755	25.04931	0.0000
Error	2.59	86	0.030		
Total SS	6.38	95			

A)



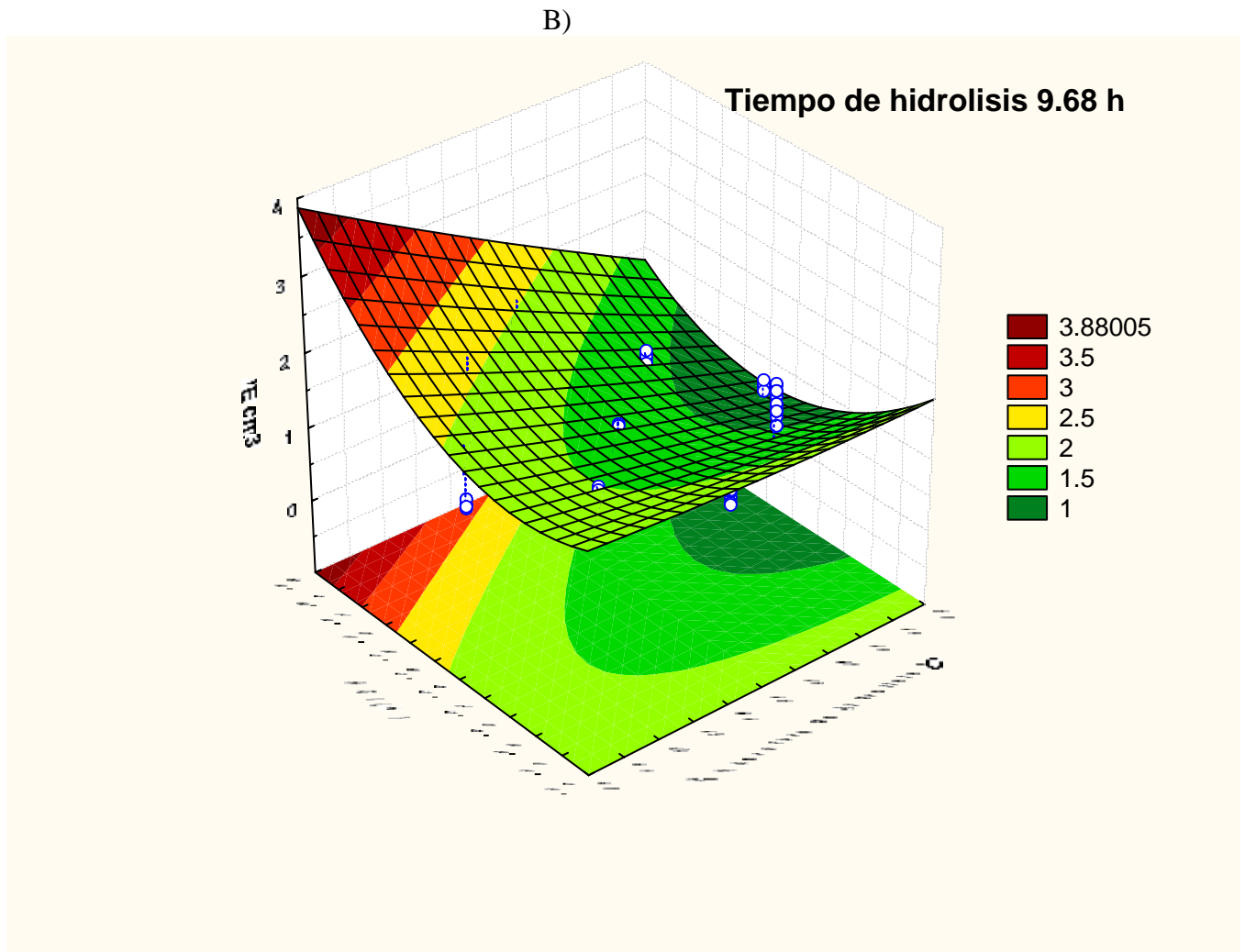


Figura 11: Gráfico de superficie de respuesta del Índice de Expansión en función de la concentración de ácido clorhídrico y temperatura de la hidrólisis. A) Tiempo de 6.31 h. B) Tiempo de 9.68 h.

Tabla 7: Anova de la Densidad Aparente

	Suma de cuadrados	GL	Cuadrados medios	F	p
Tiempo (L)	0.00	1	0.001	0.20633	0.6508
Tiempo ² (Q)	0.01	1	0.013	2.08441	0.1524
Temp (L)	0.12	1	0.116	18.36394	0.0000
Temp ² (Q)	0.01	1	0.009	1.35443	0.2477
Conc (L)	0.15	1	0.153	24.19101	0.0000
Conc² (Q)	0.07	1	0.073	11.54400	0.0010
tiempo & temp	0.04	1	0.045	7.06016	0.0094
tiempo & conc	0.03	1	0.033	5.21953	0.0248
temp. & conc	0.13	1	0.130	20.56491	0.0000
Error	0.55	86	0.006		
Total SS	1.25	95			

En la **Figura 12** de las graficas de superficie de respuesta para DA vemos que el valor más alto de 0.56 g/cm³ esta en una temperatura de 40°C, una concentración de ácido de 3.4 - 4.2% y un tiempo de 6.31 h.; por otra parte en un tiempo de 9.68 h el DA más alto es de 0.80 g/cm³ a una temperatura de 50 °C y una concentración de ácido de 5.6%.

En general, estos resultados son congruentes con lo que se mencionó anteriormente que, cuando los valores de IE y de ISA son altos, la DA tendrá valores bajos, de acuerdo con lo estudiado por Zazueta-Morales (2003).

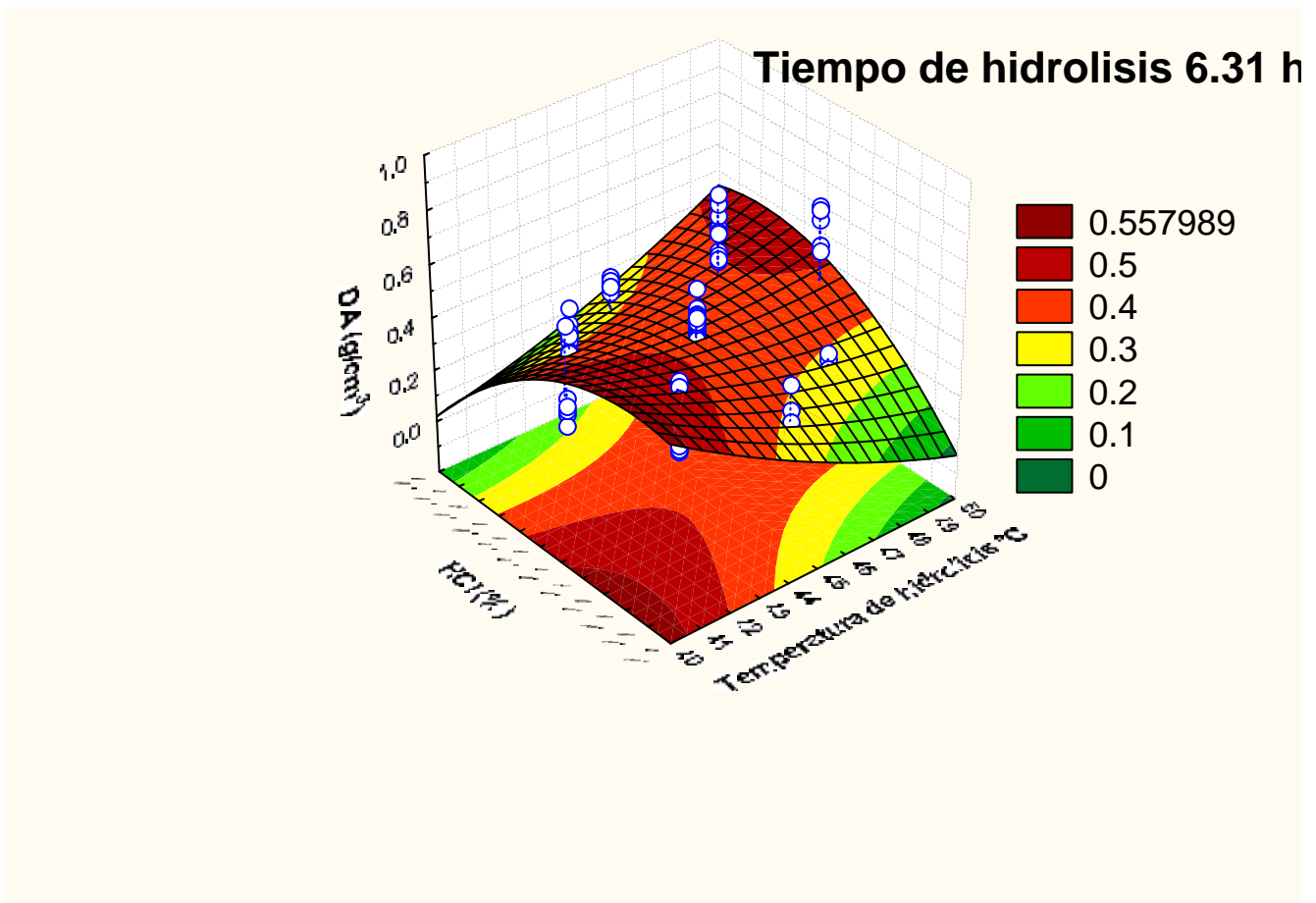
Pan y col. (1998), reportaron una disminución de la DA en los extrudidos al incrementar la concentración de una sustancia de pH básico, lo cual fue atribuido a la degradación molecular del almidón, en este caso debido a la hidrólisis ácida y a la extrusión, se produjo rompimiento de las moléculas de almidón generando azucares reductores en donde pudieran enlazar en mayor cantidad los grupos fosfatos formando monoéster y diéster de fosfato de almidón (**Figura 13**) reduciendo su densidad o dureza.

6.5. Viscosidad

Al realizar la determinación de viscosidad de las muestras, no presentaron viscosidad, como se observa en la **Figura 14**. Estos resultados pueden ser explicados de acuerdo a lo reportado por Thomas y Atwell (1999), quienes reportaron que los almidones que poseen pocos enlaces cruzados (almidón con bajo grado de sustitución), tienden a mostrar un pico de viscosidad mayor que el de su almidón nativo. Por otro lado se hace más resistente, a los cambios de viscosidad cuando el almidón tiene mayor cantidad de enlaces cruzados, por lo tanto su perfil de viscosidad es menor al de su almidón nativo.

En este caso ya hemos observado en los resultados anteriores que el almidón tiene un alto grado de fosfatación por lo tanto su grafica de viscosidad es

A)



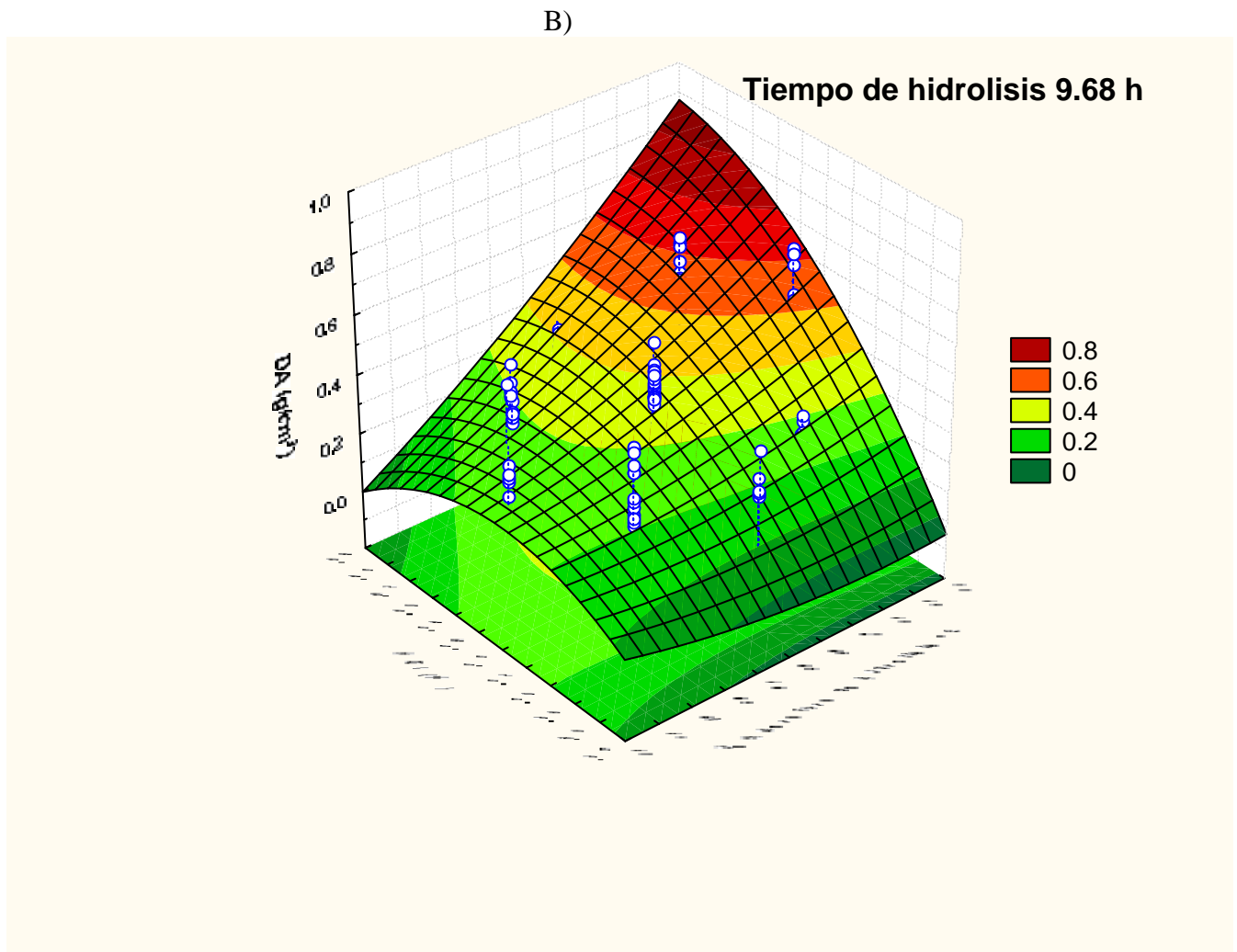


Figura 12: Gráficos de la Densidad Aparente en función de la concentración de ácido clorhídrico y temperatura de la hidrólisis. A) Tiempo de 6.31 h. B) Tiempo de 9.68 h.

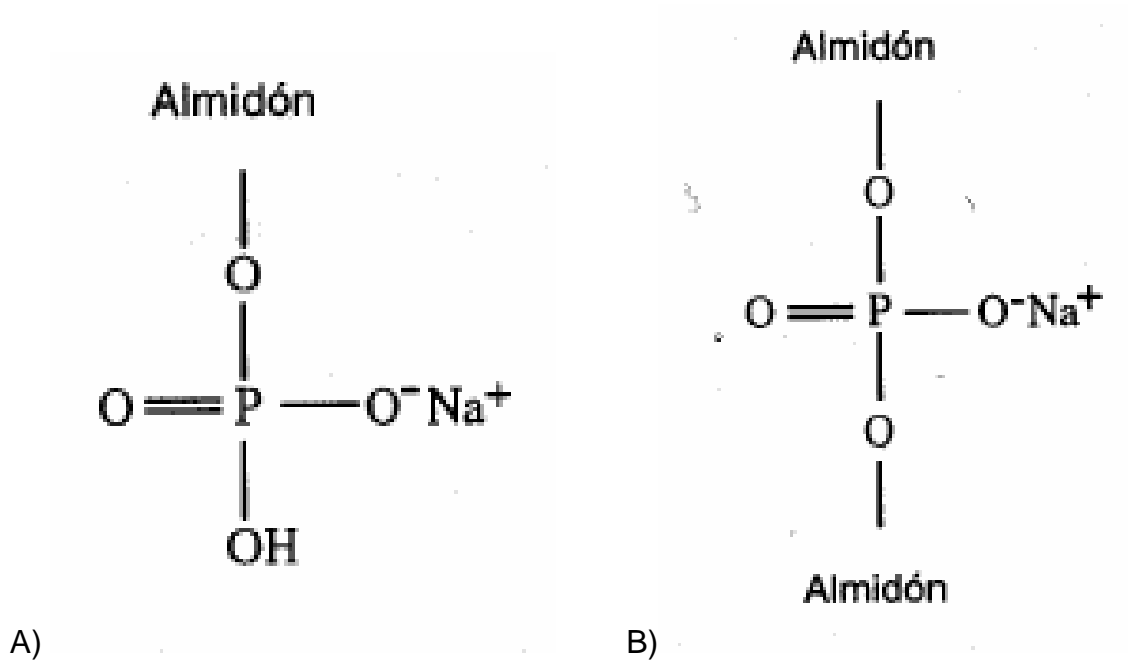


Figura 13: Ésteres de almidón, A) monoéster, B) diéster (Fennema, 2000).

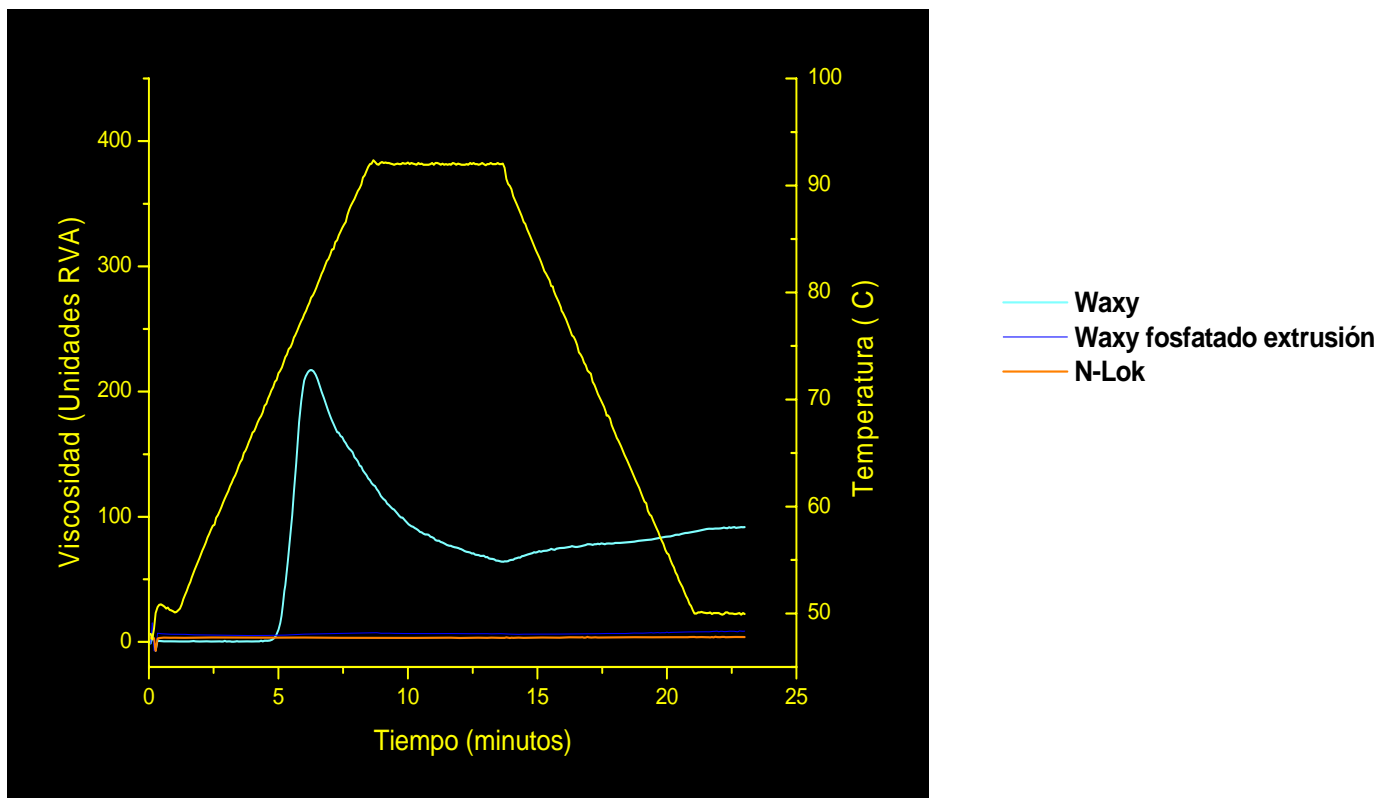


Figura 14: viscoamilograma del almidón Waxy, almidón waxy modificado en este trabajo y almidón comercial N-Lok

menor a la de su almidón nativo como se observa en la **Figura 14**, esto se confirma también; con lo que mencionan Marusza y Tomasik (1991), ellos observaron que cuando el almidón tiene un alto grado de sustitución al utilizar la sal TPS, nos llevará a un descenso en la viscosidad, debido posiblemente a una cantidad mayor de enlaces con los grupos fosfato que impedirán la formación de la hélice del almidón.

Además se observa la gráfica de un almidón comercial (N-Lok) y el almidón modificado en este proyecto se asemeja a este, al no presentar viscosidad, lo cual nos representa buenas expectativas.

En general valores extremos de pH tienden a tener un impacto negativo sobre la viscosidad, debido a la hidrólisis de enlaces y disrupción de la integridad molecular del gránulo de almidón según Zazueta-Morales (2003), y en su estudio obtuvo productos extrudidos de menor expansión pero de mayor viscosidad, por otro lado en este estudio se obtuvieron productos extrudidos con mayor expansión pero con menor viscosidad, debido a la influencia del pH empleado en los experimentos de extrusión que fue de 4.

6.6. Azúcares reductores totales (ART).

En la **Tabla 8** se observa que el valor más alto de azúcares reductores totales (ART) en los almidones hidrolizados es el del experimento 7 de 13.41%, esto se debe porque al romperse los enlaces glucosídicos de la amilopectina en la etapa de hidrólisis y de extrusión se liberaron los azúcares reductores que son más solubles en agua. Y el valor más bajo de ART fue el del experimento 12 de 4.93%, la diferencia entre estos valores es probable que sea por las condiciones en que se trataron de temperatura y concentración de ácido como se muestra en la **Tabla 2**. También se observa el ART del almidón modificado óptimo que es de 5.95%; debido a las condiciones de la hidrólisis por el rompimiento de los enlaces en la estructura del almidón.

Tabla 8: Valores de la determinación azúcares reductores totales (ART)

Experimento	ART en %
1	5.45
2	6.75
3	7.48
4	5.42
5	5.37
6	7.59
7	13.41
8	8.8
9	5.26
10	6.01
11	9.32
12	4.93
13	5.67
14	8.27
15	6.01
16	9.57
Óptimo	5.95

6.7. *Aceite superficial (AS), aceite total (AT) en las microcápsulas y rendimiento de microencapsulación (RME).*

Una vez seleccionadas las condiciones óptimas de la etapa de hidrólisis, el almidón fue hidrolizado y fosfatado por el método de extrusión. En la **Tabla 9** se observan los resultados del AS, AT y rendimiento de la microencapsulación de aceite, podemos ver que al comparar los resultados de AT en todos los almidones el almidón modificado en las condiciones óptimas es más alto que el almidón producido por el método convencional, esto va de acuerdo con lo reportado por Chang y Lii (1992), ya que el almidón comercial N-Lok ha sido tratado ya industrialmente por succinación, lo que le proporciona sus atributos; sin embargo, el almidón producido por el método convencional presenta un menor RME, posiblemente por que tiene un grado bajo de sustitución en la estructura del almidón.

El almidón hidrolizado y fosfatado por extrusión presenta una ventaja en cuanto al RME, sobre el almidón modificado por el método convencional, sin embargo; aun queda mucho por hacer, para obtener un resultado como el del almidón comercial, en cuanto al rendimiento de microencapsulación.

Tabla 9: Rendimiento y eficiencia de encapsulación de almidones cerosos modificados por diferentes procesos.

Acarreador producido por:	CIAa (g/100 g)	ASb (g/100 g)	ATc (g/100 g)	RMEd (% w/w)
Extrusión	20	1.0336	7.80	39.02
Método convencional	20	1.5	6.69	33.46
Almidón comercial N-LOK	20	0.6592	17.84	89.2

Nota: El acarreador producido por extrusión es el almidón hidrolizado y fosfatado por el método de extrusión utilizando las condiciones óptimas encontradas en este trabajo; a(CIA) Cantidad inicial del aceite esencial de naranja; b(AS) Aceite superficial; c(AT) Aceite total después del proceso; d(RME) Rendimiento de la microencapsulación.

7 CONCLUSIONES Y EXPECTATIVAS

Se encontraron las condiciones óptimas para las condiciones de la hidrólisis ácida del almidón ceroso que son las siguientes: 50 °C de temperatura de hidrólisis, 3.4% de concentración de HCl y un tiempo de hidrólisis de 6.38 h.

Estas condiciones fueron seleccionadas fundamentándose en el índice de solubilidad de agua, principalmente, ya que para el proceso de encapsulación de aceite esencial de naranja, se necesita una solución de baja viscosidad para poder pasar por el Spray Dryer. Las muestras no presentaron viscosidad.

El almidón obtenido en la hidrólisis bajo estas condiciones y fosfatado por el método de extrusión muestra que posee las mejores propiedades funcionales para la encapsulación del aceite esencial de naranja, en comparación con el obtenido por el método convencional. La interacción entre la Temperatura de hidrólisis y la concentración de HCl fue significativa estadísticamente ($P < 0.05$).

Al analizar los datos de las otras tres variables respuesta (IAA, IE, DA), se encontró una segunda región de máxima respuesta óptima: concentración de HCl de 5.6%, la temperatura de hidrólisis a 40 °C y tiempo de hidrólisis de 9.68 h. Esta región no fue seleccionada principalmente porque tiene una mayor cantidad de tiempo y gasto de ácido, con respecto a la región mencionada en el primer párrafo.

El rendimiento de la microencapsulación y aceite total del almidón modificado en este proyecto aun es bajo, comparado con el almidón comercial N-Lok, y se sugiere como expectativa, que se continúe con este trabajo de investigación en la siguiente etapa de la modificación, que es: optimizar las condiciones de la fosfatación por el método de extrusión para mejorar el producto y mejorar las propiedades de encapsulación.

8 BIBLIOGRAFÍA

- AACC. American Association of cereal chemistry (1998).** Approved method of the American Association of Cereal Chemists. Vol I Y II. Edited By AACC. Pp. 80-86.
- Anderson, R.A., Conway, H.F., Pfeifer, V.F. y Griffing, Jr. (1969).** Gelatinization of corn grits by roll and extrusion-cooking. *Cereal Science Today*. Pp 4-5, 7-8, 11-12. 14: 4 -12.
- Anónimo, 2006a.** www.fao.org/DOCREP/003/X7650S/x7650s02.htm, agosto,2006.
- Anónimo, 2006b.** www.avolaje.com/apuntes/polisacaridos_b1.html Junio, 2006
- Anónimo, 2006c.** www.alimentacion-sana.com.ar/informaciones/Chef/almidones.htm. Julio 2006.
- Anónimo, 2006d.** www.monografias.com/trabajos16/maiz-harina/maiz-harina.shtml. Julio 2006.
- Anónimo, 2006e.** www.nexem.com.ar/p_hotmelt/extrusores/ex07p.jpg. Diciembre, 2006.
- Anónimo, 2006f.** [www.ilustrados.com/publicaciones/EpZEKvpylkWLOSIPUn.php -39k](http://www.ilustrados.com/publicaciones/EpZEKvpylkWLOSIPUn.php-39k) -Julio 2006.
- Anónimo, 2006g.** www.amylumgroup.com. Agosto, 2006.
- Araya, Julio.1996.** Producción de Harinas. Tesis para obtención de título Técnico Universitario en Industria Alimentaria. Universidad de Santiago de Chile. Chile.
- Ballassa, L. y Brody. J. 1968.** Microencapsulation. *Food engeneering* November, 11: 88-91.
- Belitz, G. 1992.** Química de los Alimentos. Editorial Acribia, S.A. Segunda Edición. Pp. 337-340.
- Beristain, C.I. and Vernon-Carter, E.J. 1994.** Utilization of Mesquite (*Prosopis juliflora*) gum as emulsion stabilizing agent for spray-dried encapsulated orange peel oil. *Drying Technology*, 12(7): 1727-1733.
- Biliaderis, C. G., 1991.** The structure and interations of starch with food constituents. *Can. J. Physiol. Pharmacol.* 69:60-78.
- Biliaderis, C. G., 1991a.** Non-equilibrium phase transition of aqueos starch

systems. En "Water Relationships in Foods". Levine, H Slade, L. (Eds). Plenum Press, Nueva York, EUA. Pp. 251-273.

Brazel, C.S. 1999. Microencapsulation: Offering solutions for the food industry. *Cereal Foods World* pp 388-393.

Chang, Y. H. y Lii, Ch. Y. 1992. Preparation of Starch Phosphates by Extrusion. *Journal of Food Science*. 57 (1): 203-205.

Chong, T. K., Kyonggi, D. (Korea), Shih Frederick F., Champagne Elaine T. y Daigle K., New Orleans(USA). 1999. Effects of phosphorylating salts and temperature on the preparation of rice starch phosphates by extrusion. *Starch/Stärke* 51: 280-285.

Colonna, P., Doublier, J.L., Melcion, J.P., de Monredon, F. y Mercier C. 1984. Extrusion-cooking and drum drying of wheat starch. I. Physical and macromolecular modifications. *Cereal Chem*. 61: 538-543.

Colonna, P. y Mercier, C. 1983. Macromolecular modifications of manioc starch components by extrusion-cooking with and without lipids. *Carbohydr. Polym*. 3: 87-108.

Davison, V. J., Paton, D., Diosady, L. L., y Rubin, L. J. 1984. A model for mechanical degradation of wheat starch in a single-screw extruder.

Diaz Molina, Milena y Carreras Collazo, Irma. 1999. Síntesis y caracterización del almidón oxidado para su posterior evaluación como agente aglutinante en tabletas. *Rev Cubana Farm*. 33 (2): 98-103.

Doublier, L. J. y Choplin, L. 1989. A rheological description of amylose gelation. *Carbohydrate Research*. 193: 245-226.

Doublier, L.J., Colonna, P. y Mercier, C. 1986. Extrusion cooking and drum drying of wheat starch. II. Rheological characterization of starch pastes. *Cereal Chem*. 63: 240-246.

Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A. y Smith F. 1956. Método Colorimétrico para la Determinación de Azúcares y Sustancias Relacionadas. *Analytical Chemistry*. 28 (3): 350-356.

Faubion, J.M. and Hosney, R.C. 1982. High-temperature short-time extrusion

cooking of wheat starch and flour. I. Effect of moisture and flour type on extrudate properties. *Cereal Chem.* 59: 529 - 533.

Fennema, R. O. 2000. Química de los Alimentos. Segunda Edición. Zaragoza España. Pp. 238-239.

Fleche, G. 1985. Chemical modification and degradation of starch. "Starch Conversion Technology". G. M. A. Van Beynum and J. A. Roels, Eds. Marcel Dekker, New York. Pp. 73-99.

Galliard, T. 1987. Starch: Properties and Potential. John Wiley, Ed. Nueva York, EUA.

Gomez, M.H. y Aguilera, J.M. 1984. A physicochemical model for extrusion corn starch. *J Food Sci.* 49: 40-43,63.

Guilbot, A. y Mercier, C. 1994. Retrogradation of starch and the role of its components. *Thermochimica Acta.* 246:329-341.

Gujaska, E. and Khan, K. 1990. Effect of temperature on properties of extrudates from high starch fractions of navy, pinto and garbanzo beans. *J. Food Sci.* 55: 466 - 469.

Harper, J. 1992. Extrusion processing of starch, in *Developments in carbohydrate Chemistry* (Eds. R.J. Alexander, H.F.Zobel) A.A.C.C. USA.

Harumi, N.E. 1996. Fosfatacao do amido de mandioca via extrusao. Thesis. M, SC. Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Brazil.

Hikone, Y. H. 1994. Effect of lipids on the viscoelastic properties of rice starch gel. *Starch/Stärke.* 46: 44-48.

Hood, L. F. 1982. Current concepts of starch structure. Cap. 13. En "Food Carbohydrates". Lineback, D. R. y Inglett, G.E. (Eds). AVI Publishing Inc. Westport. CT, EUA.

Hoseney R. C. 1991. Principios de ciencia y tecnología de los cereales. Editorial Acribia, S.A. Zaragoza España.

Inglett, G. E. 1970. Kernel structure, composition, and quality. Cap. 7 en "Corn: culture, processing products. Mayor feed and food crops in agriculture and food series". Inglett G. E. (Ed). The AVI publishing, Co. Inc. Wesport CT, EUA.

Kalentune, G. y Breslauer, K.J. 1993. Glass transitions of exudates: relationship

with processing-induced fragmentation and end-product attributes. *Cereal Chem.* 70: 548-552.

Kervinen, R., Linko, P., Sourti, T. y Olkku, J. 1984. Wheat starch extrusion cooking with acid or alkali. In: Zauthen P. Thermal processing and quality of foods. London and New York: Elsevier Applied Science Publishers.

Kim, C.T., Ryu, K.H., Kim, D.C. y Kim, C.J. 1990. Comparison of physicochemical properties of starch phosphates prepared by dry heating and extrusion process. *Korean J. Food Sci. Technology.* 22: 65-68.

Lee MH, Hettiarachy NS, McNew RW y Gnanasambandam R. 1999. Physicochemical properties of calcium-fortified rice. *Cereal Chemistry* 72(4): 352-355

Leloup, V., Colonna, P., y Ring, S. G. 1990. Studies on probe diffusion and accessibility in amylase gels. *Macromolecules.* 23:862-866.

Lim, S. , Seib, P.A. 1993. Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates. *Cereal Chem.* 70: 137-144

Lund, D. 1984. Influence of time, temperature, moisture, ingredients and processing conditions on starch gelatinization. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 20:249-273.

Marusza, K. y Tomasik, P. 1991. Highly phosphorylated starch. *Starch/ Stärke.*,46: 66-69.

Mercier, C. y Feillet, P. 1975. Modification of carbohydrate components by extrusion-cooking of cereal products. *Cereal Chem.* 52: 283-297.

Miyoshi, E. 2001. Effects of heat-moisture treatment and lipids on gelatinization and retrogradation of maize and potato starches *Cereal Chemistry* 79 (1). 72-77.

Montgomery D. C. Design and Analysis of Experiments. 5 TH ED. Editorial Wiley. U.S.A. Pp. 213-215.

Morrison , W.R. 1988. Lipids in cereal starches: a review. *J. Cereal Sci.* 8:1-15.

Myers, RH. 1971. Fundamentals of Response Surface Technology, Response Surface Methodology. Ally and Bancon (Eds). Boston. USA. Pp. 61-106

Norma Oficial Mexicana Nom-086-Ssa1-1994, Bienes y Servicios. Alimentos y Bebidas No Alcoholicas con Modificaciones en su Composición. Especificaciones

Nutrimientales.

Pan, Z., Zhang, S. y Jane, J. 1998. Effects of extrusion variables and chemicals on properties of starch-based binders and processing conditions. *Cereal Chem.* 75(4): 541-546.

Paschall, E. F. 1964. Phosphation with inorganic phosphate salts. *Methods in carbohydrate chemistry: Starch.* Whistler, R. L. ed. New York, Academic Press. 4: 294-296.

Pitchon, E. P., O'Rourke, J. D., and Joseph, T. H. 1986. Apparatus for cooking or gelatinizing materials. U.S. patent 4,600,472.

Popplewell, L. M. Black, J.M., Norris L. and Porzio, M. 1995. Encapsulation system for flavor and colors. *Food Technol.* Pp 76-78, 80, 82.

Radley, J.A. 1983. "Starch and Its Derivatives". Chapman and Hall London. 3a ed. 2: 305-309.

Ratnayake, W.S. y Jackson, D.S. 2006. Gelatinization and solubility of corn Starch during Heating in excess water: new insights." *Agricultural and Food Chemistry*". 54: 3712-3716.

Ring, S. G., Colonna, P., L'Anson, K. J., Kalichevsky, M. T., Miles, M. J., Morris, V. J., y Orford, P. D. 1987. The gelation and crystallization of amylopectin. *Carbohydr. Research.* 162: 277-293.

San Martín, E., Aguilar, M.A., Espinosa, T., Ples, R.C. y Quintana, Z.D., 2004. Starch phosphates produced by extrusion: Physical properties and influence on yogurt stability. *Starch/Stärke* 56: 199-207.

Shipman, L. 1967. "Starch Chemistry and Technology". *Industrial Aspects.* 5a edition. Academic Press, New York. 2: 124-130.

Sitohy, M.Z. y Ramadan, M.F. 2001. Granular properties of different starch phosphate monoesters. *Starch/Stärke.* 53: 27-34.

Solares, D.B. 1989. Phosphorylate Starches and Miscellaneous Inorganic Esters, en: *Modified Starches: Properties and Uses.* Capítulo 7. Editorial CRC Press, Inc., Florida, U.S.A. pp 98-101

StatSoft Inc. 1997. Statistica for Windows. Computer program manual. Tulsa, OK:

StatSoft, WEB : <http://www.statsoft.com>

Stute, R. 1992. Hydrothermal modification of starches: The difference between annealing and heat/moisture treatment. *Starch/Staerke* 44:205-214.

Thomas, D. J. y Atwell, W.A 1999. Special Topics: Encapsulating Agents. Capítulo 9, y Starch Modification. Capítulo 4 en: *Starch*. American Association of Cereal Chemists. Pp 31-39, 84-85.

Waly, A., Abdel-Mohdy, F.A., Higazy, A., Hebeish, A. 1994. Synthesis and properties of starch phosphate monoesters. *Starch-Stärke*. 46: 5963

Watson, S. A. 1987. Structure and composition, Cap. 3. En "Corn: Chemistry and Technology". Watson, S. A. y Ramstad, P.E. (Eds) AACC, Inc. St. Paul, MN., EUA.

Whistler, R.L. 1965. "Starch Chemistry and Technology". "Fundamental Aspects". Academic Press., N.Y. 4a edition. 1: 465-469.

Wolf, M. J., Buzan, C. L., MacMasters, M. M., y Rist, C. E. 1952a. Structure of the mature corn kernel. I. Gross anatomy and structural relationships. *Cereal chem.* 29:321-333.

Yáñez Fernández J., Salazar-Montoya JA, Chaires Martínez L, Jiménez Hernández J, Márquez Robles M y Ramos Ramírez EG. 2002. Aplicaciones biotecnológicas de la microencapsulación. *Avance y Perspectiva* 21:313-19

Young, R. A., 1986. Spray Drying Encapsulation. *Today's Ingrid. Proc. Packaging*. Editorial CRC Press, Inc., New York, U.S.A. pp. 31.

Zambrano, F. M. 1998. Otimizaco das condicoes de Hidrólisis ácida do Amido de Mandioca para Obteno de Sbstituto de Gordura: Caracterizaco de Hidrolisados e Aplicaco em Bolos. Campinas, SP. Universidade Estadual de Campinas. Para Obteno do Título de Doctor em Tecnologia de Alimentos. Pp. 81-95.

Zazueta Morales J.J. y Martínez Bustos,F. 2003. Extrusión de maíz azul: efecto del hidróxido de calcio sobre las propiedades fisicoquímicas y funcionales. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Querétaro. Pp.65, 76-82, 88-95.

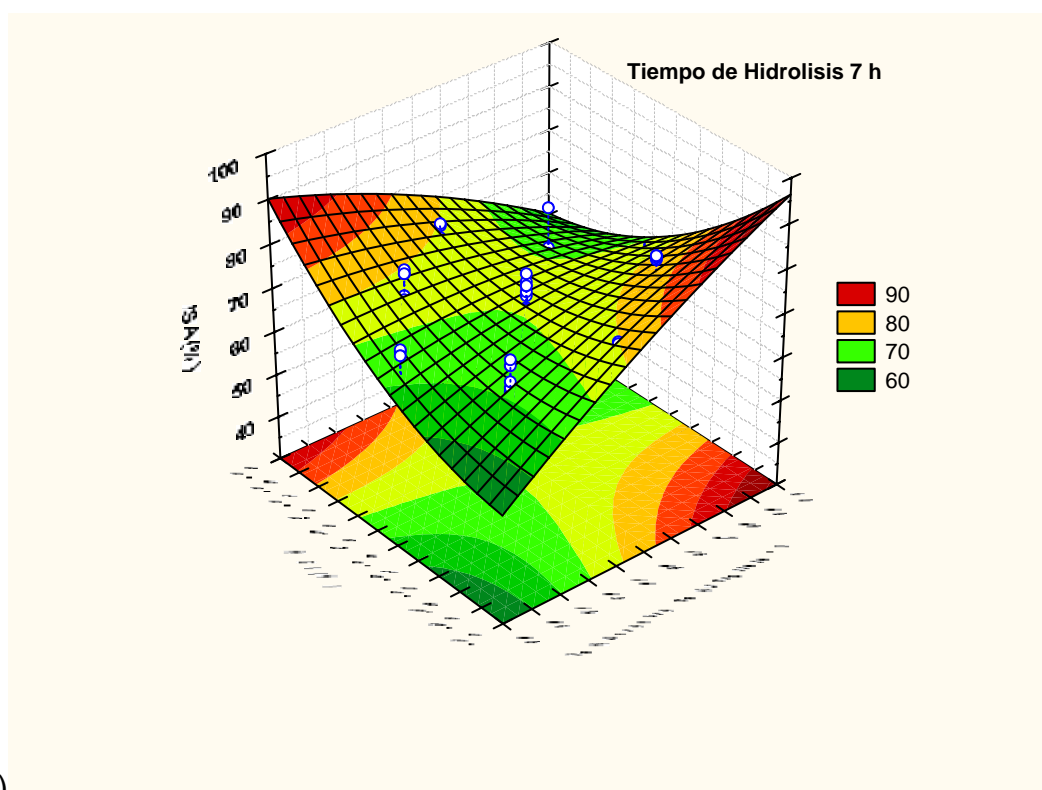
Zeller, B. L., Mackay, R. P. y Saleeb, F.Z. 1987. Method and Manufacture for Moisture-Stable, Inorganic, Microporus saccharide slts. U.S. Patent 4,659,390.

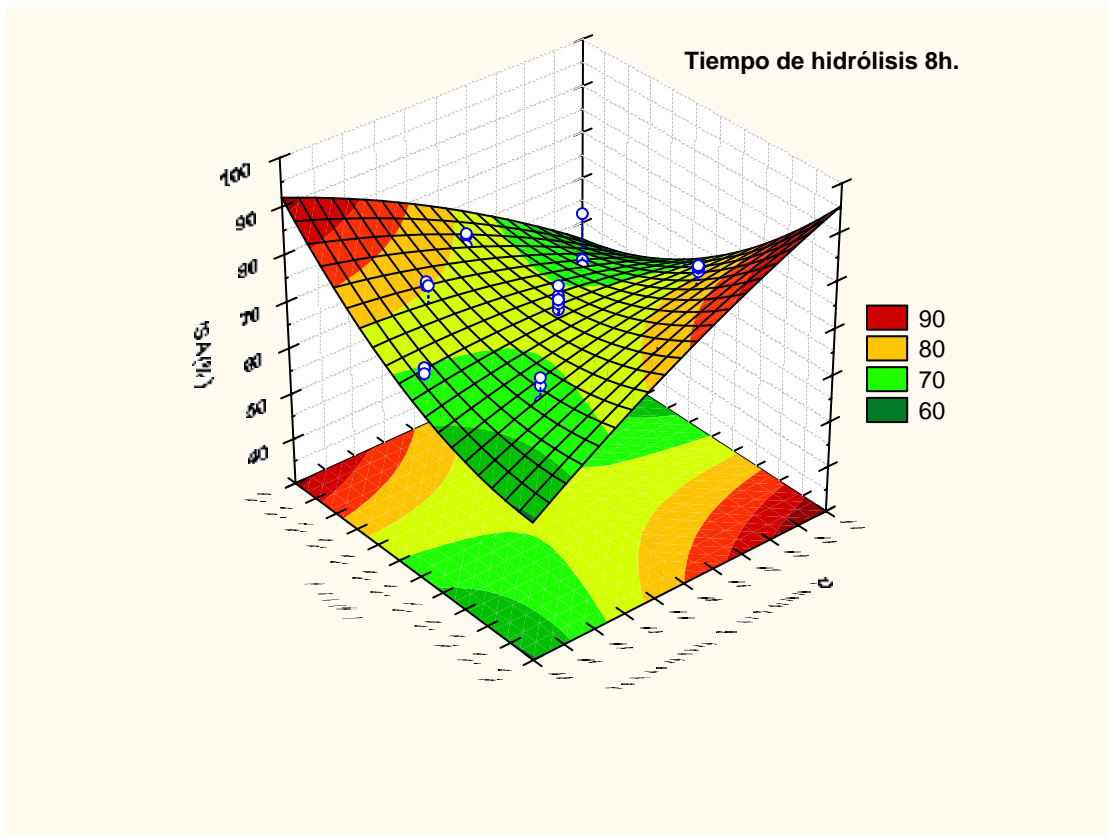
9 Anexos

9.1 Índice de Solubilidad de Agua

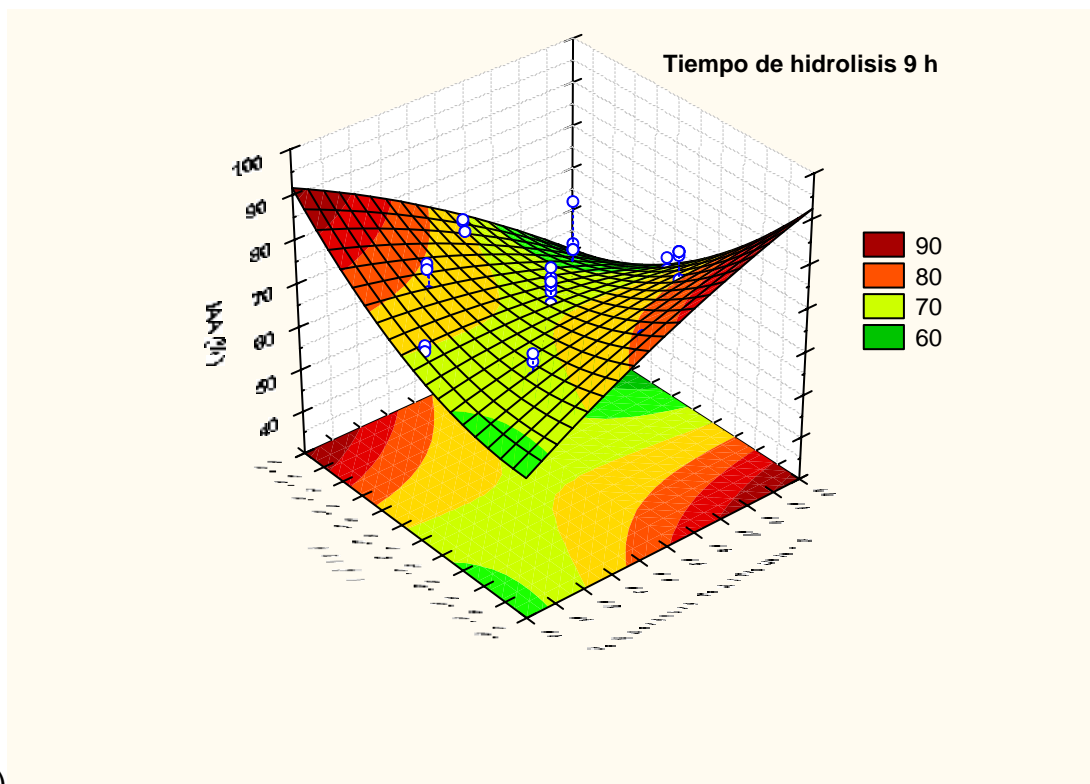
Tabla 10: Efectos estimados del Índice de Solubilidad de Agua.

	Efecto	Error estándar	p	-95.%	+95.%
Intercepto	70.8483	1.7551	0.0000	67.2952	74.40140
Temp (L)	-0.0085	1.3541	0.9950	-2.7497	2.73282
Temp² (Q)	-1.3901	1.6468	0.4039	-4.7238	1.94371
Conc (L)	-1.8149	1.3501	0.1868	-4.5481	0.91819
Conc² (Q)	3.0830	1.6373	0.0674	-0.2315	6.39752
Tiempo (L)	-1.4876	1.3501	0.2775	-4.2207	1.24554
Tiempo² (Q)	-2.0111	1.6373	0.2269	-5.3256	1.30334
Temp & Conc	-8.4351	1.7627	0.0000	-12.0036	-4.86670
Temp & Tiempo	-2.9366	1.7627	0.1039	-6.5050	0.63184
Conc & Tiempo	-1.3150	1.7633	0.4604	-4.8845	2.25453





B)



C)

Figura 15: Gráfico de superficie de respuesta del Índice de Solubilidad de Agua en función de temperatura y concentración de ácido clorhídrico. A) Tiempo de 7 h, B) Tiempo 8 h, C) Tiempo 9 h.

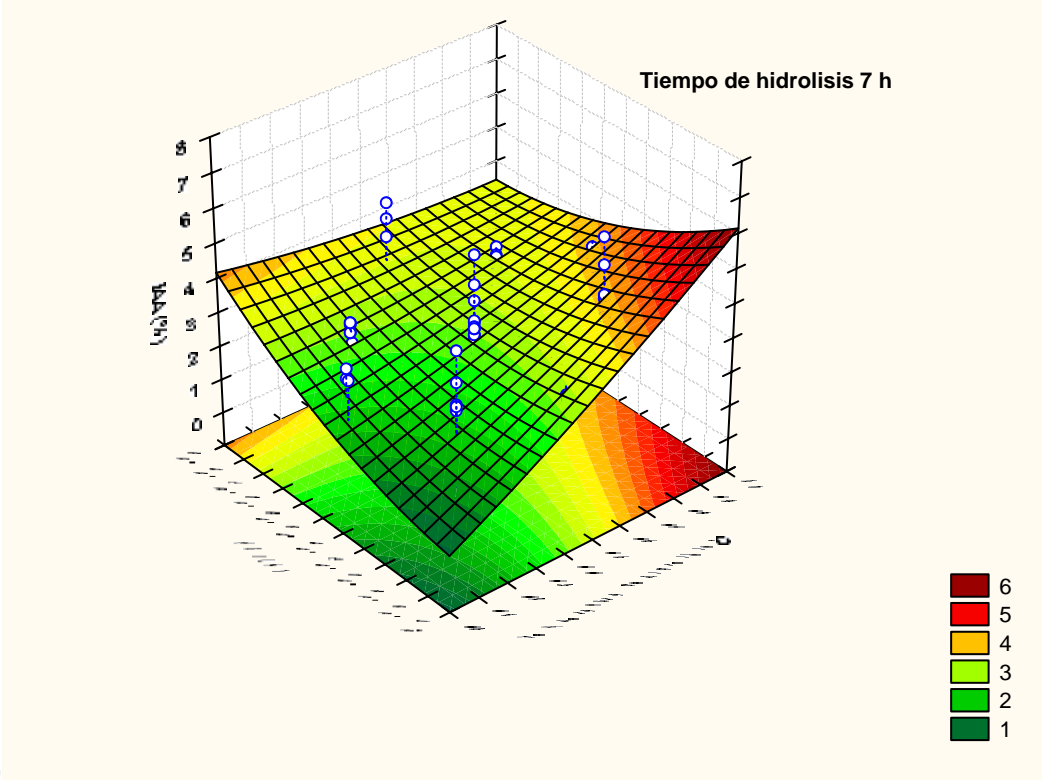
9.2. Índice de Absorción de Agua

Tabla 11: Coeficientes de regresión del Índice de Absorción de Agua

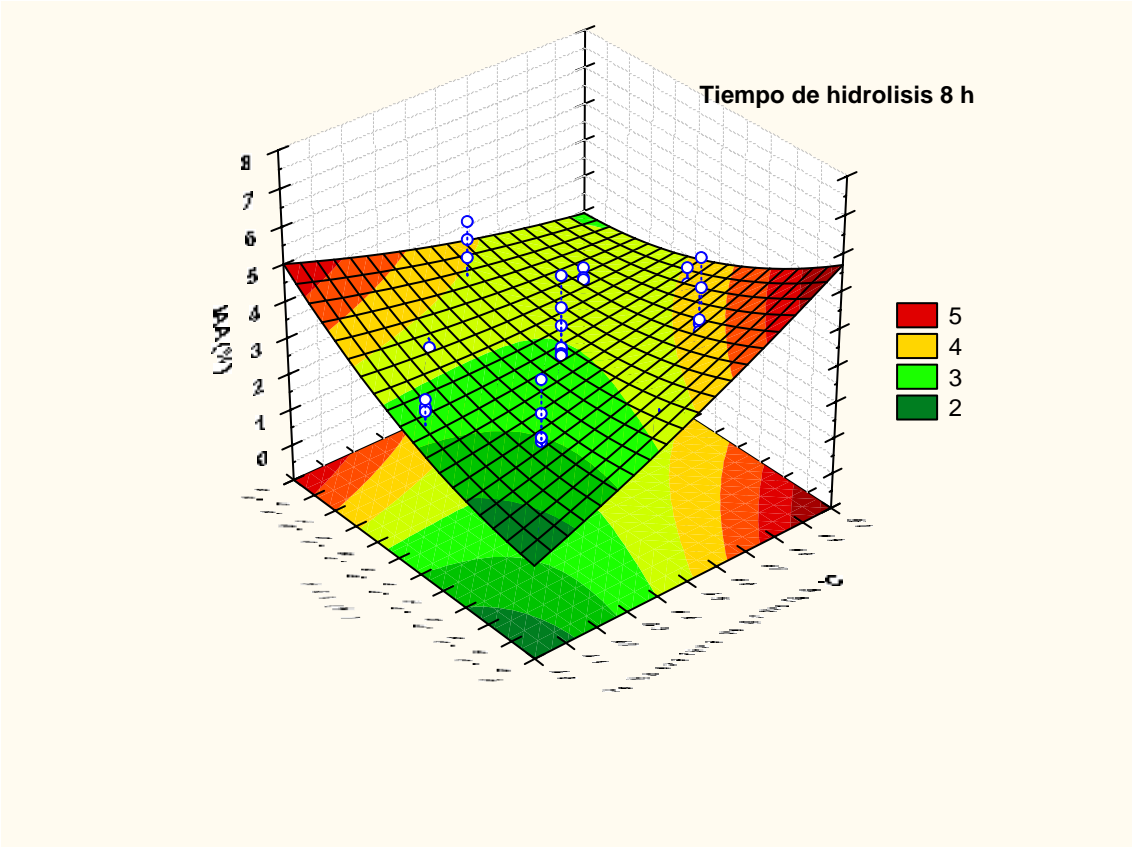
	Regresion	Error estándar	p	-95.%	+95.%
Intercepto	-77.2836	64.9305	0.2413	-208.729	54.16135
Temp (L)	1.6926	2.0867	0.4223	-2.532	5.91685
Temp² (Q)	0.0083	0.0217	0.7027	-0.036	0.05229
Conc (L)	8.3071	7.9739	0.3041	-7.835	24.44942
Conc² (Q)	0.5247	0.5835	0.3742	-0.657	1.70594
Tiempo (L)	4.9006	3.8560	0.2115	-2.905	12.70656
Tiempo² (Q)	0.0934	0.1459	0.5260	-0.202	0.38867
Temp & Conc	-0.2825	0.1208	0.0247	-0.527	-0.03797
Temp & Tiempo	-0.1336	0.0604	0.0331	-0.256	-0.01132
Conc & Tiempo	-0.0195	0.3142	0.9508	-0.656	0.61654

Tabla 12: Efectos estimados del Índice de Absorción de Agua

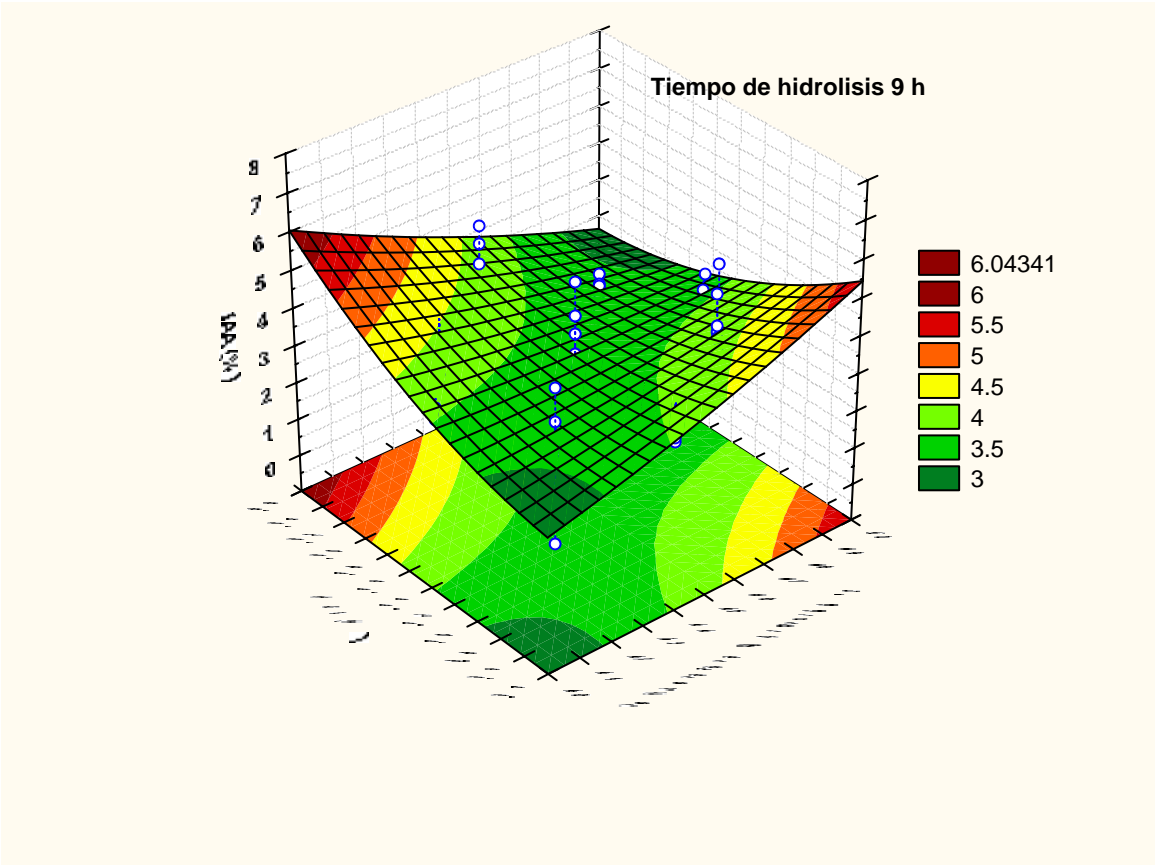
	Efectos	Error estándar	P	-95.%	+95.%
Intercepto	2.9656	0.3128	0.0000	2.33244	3.598728
Temp (L)	0.5471	0.2413	0.0291	0.05865	1.035623
Temp² (Q)	0.1129	0.2935	0.7027	-0.48120	0.706927
Conc (L)	0.1305	0.2406	0.5906	-0.35652	0.617545
Conc² (Q)	0.2623	0.2918	0.3742	-0.32828	0.852971
Tiempo (L)	0.5611	0.2406	0.0251	0.07408	1.048147
Tiempo² (Q)	0.1867	0.2918	0.5261	-0.40392	0.777335
Temp & Conc	-0.7346	0.3141	0.0247	-1.37048	-0.098722
Temp & Tiempo	-0.6948	0.3141	0.0331	-1.33065	-0.058890
Conc & Tiempo	-0.0195	0.3142	0.9508	-0.65561	0.616543



A)



B)



C)

Figura 16: Gráficos de superficie de respuesta del Índice de Absorción de Agua en los tiempos de hidrólisis. A) Tiempo 7 h. B) Tiempo 8 h. C) Tiempo 9 h.

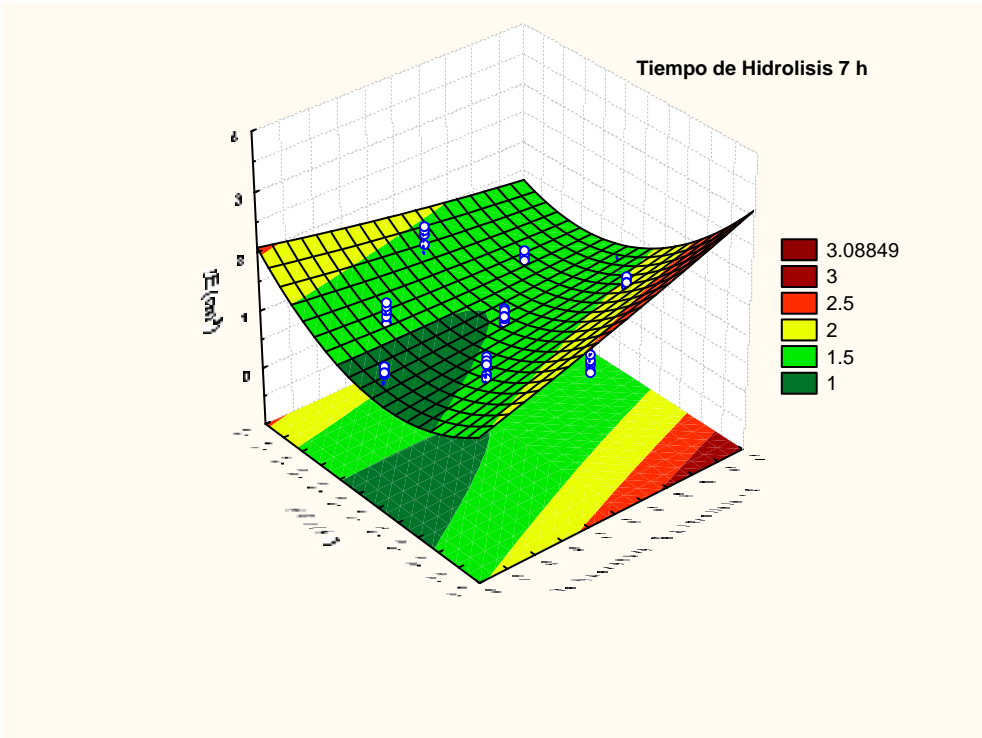
9.3. Índice de expansión

Tabla 13: Coeficientes de regresión del Índice de Expansión

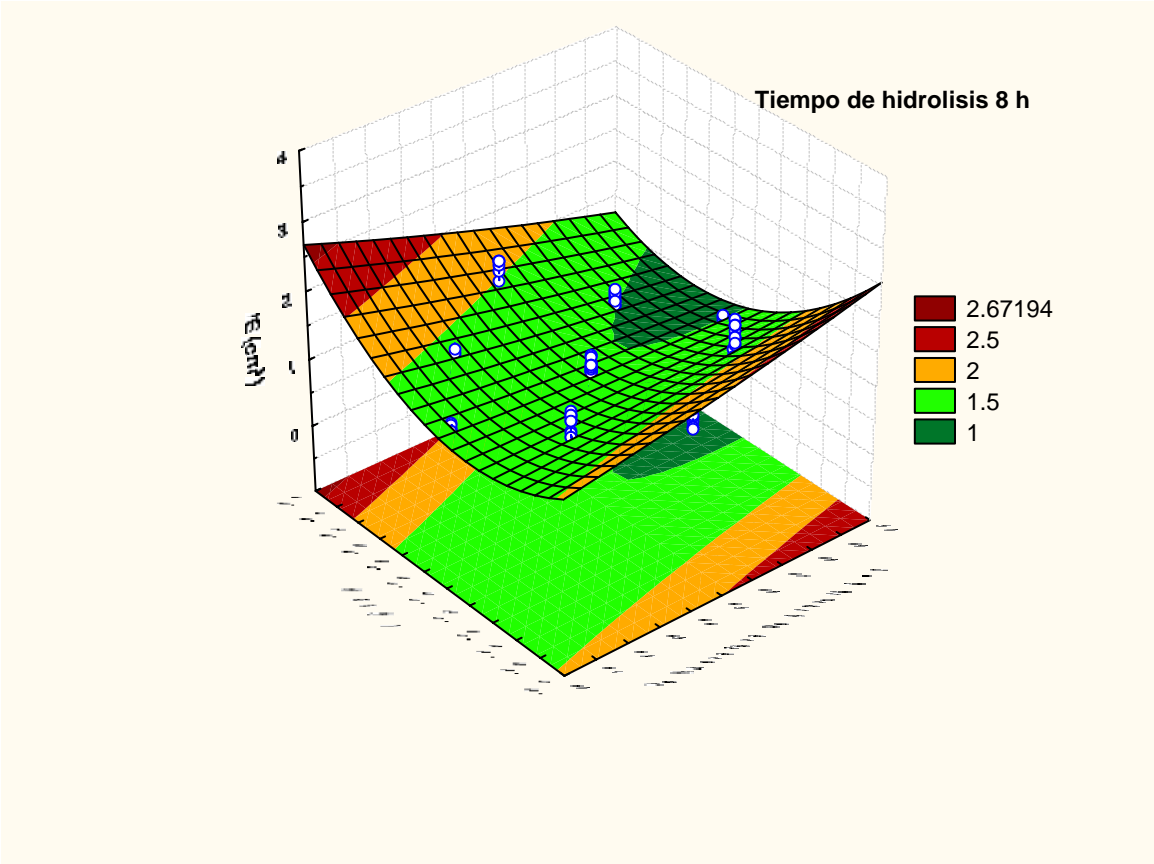
	Regresion	Error estandar	p	-95.%	+95.%
Intercepto	-13.7659	10.4472	0.1911	-34.5342	7.00250
Tiempo (L)	1.3149	0.6119	0.0345	0.0985	2.53141
Tiempo² (Q)	0.0471	0.0233	0.0466	0.0007	0.09345
Temp (L)	0.8071	0.3327	0.0174	0.1457	1.46847
Temp² (Q)	0.0021	0.0034	0.5351	-0.0047	0.00901
Conc (L)	-3.6649	1.2663	0.0048	-6.1823	-1.14753
Conc² (Q)	0.7506	0.0979	0.0000	0.5559	0.94518
Tiempo & Temp	-0.0667	0.0110	0.0000	-0.0885	-0.04489
Tiempo & Conc	0.2214	0.0573	0.0002	0.1075	0.33534
Temp & Conc	-0.1089	0.0218	0.0000	-0.1522	-0.06567

Tabla 14: Efectos estimados del Índice de Expansión.

.	Efecto	Error estandar.	p	-95.%	+95.%
Intercepción	1.0362	0.0499	0.0000	0.9370	1.1353
Tiempo (L)	0.1125	0.0415	0.0081	0.0299	0.1949
Tiempo² (Q)	0.0942	0.0466	0.0466	0.0014	0.1869
Temp (L)	-0.1199	0.0413	0.0047	-0.20199	-0.0378
Temp² (Q)	0.0290	0.0466	0.5351	-0.0637	0.1217
Conc (L)	-0.0518	0.0419	0.2198	-0.1352	0.0315
Conc² (Q)	0.3753	0.0489	0.0000	0.2779	0.4725
Tiempo & Temp	-0.3469	0.0571	0.0000	-0.4603	-0.2334
Tiempo & Conc	0.2214	0.0573	0.0002	0.1075	0.3353
Temp & Conc	-0.2833	0.0566	0.0000	-0.3958	-0.1707



A)



B)

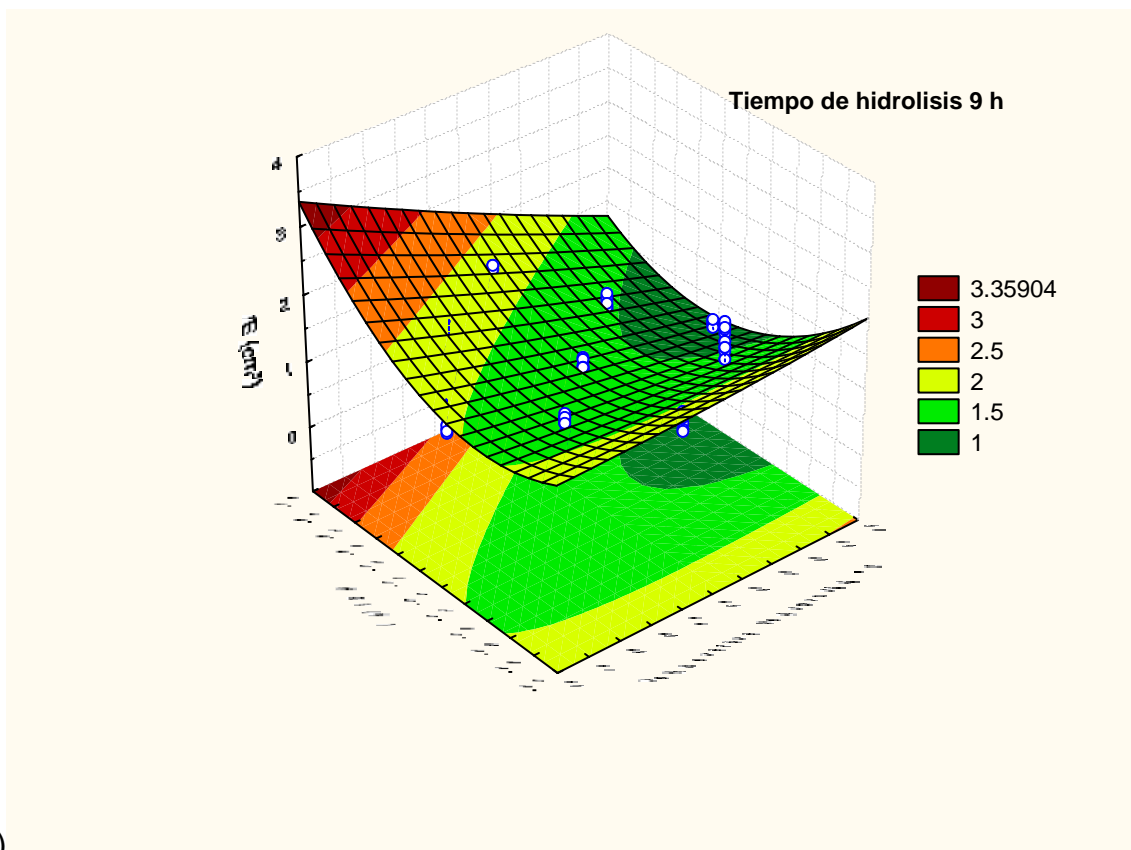


Figura 17: Gráficos de superficie de respuesta del Índice de Expansión en los tiempos de hidrólisis. A) Tiempo 7 h. B) Tiempo 8 h. C) Tiempo 9 h.

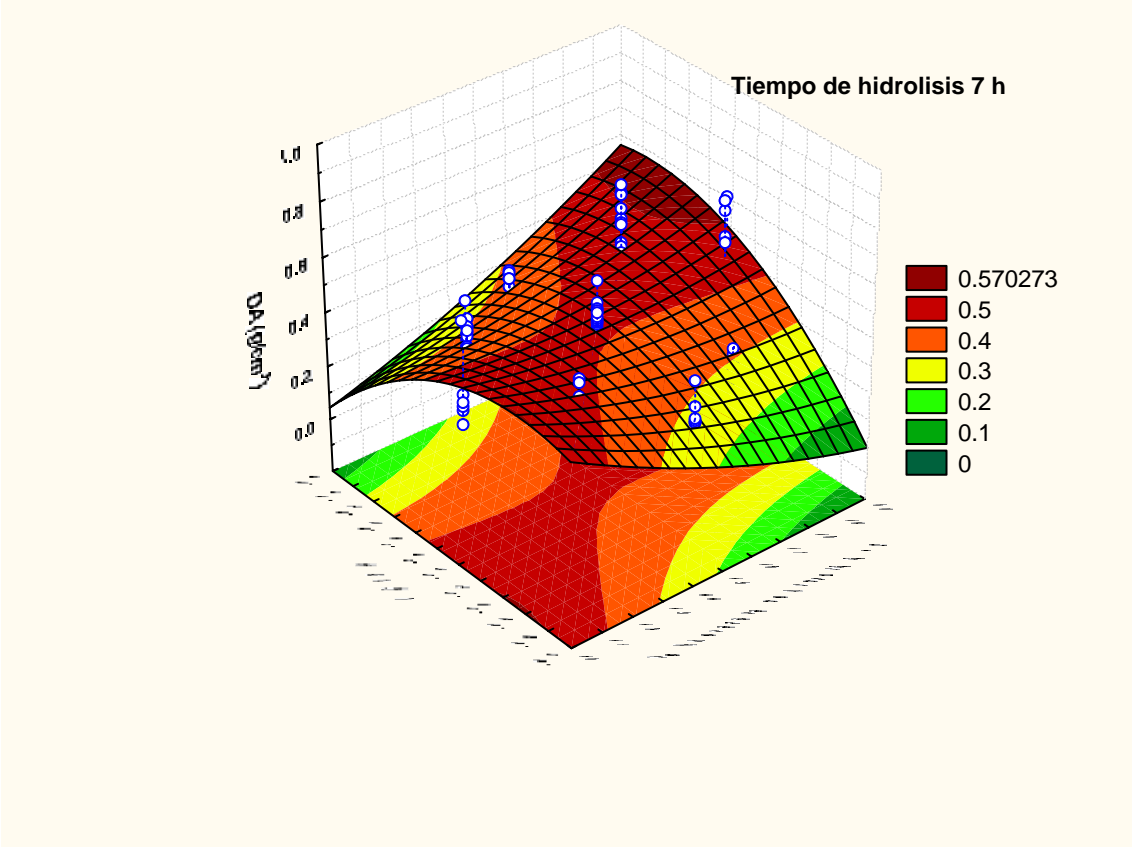
9.4. Densidad aparente

Tabla 15: Coeficientes de regresión de la Densidad Aparente

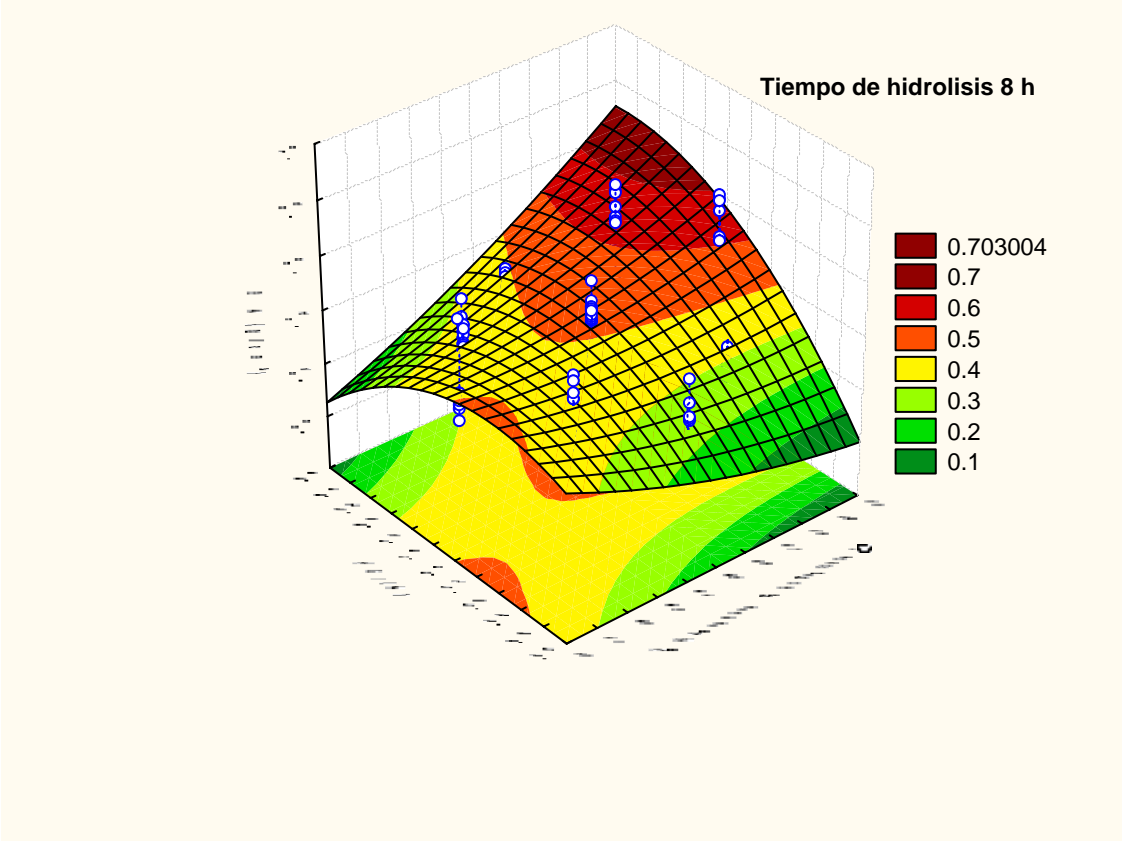
	Regresion	Error estandar	p	-95.%	+95.%
Intercepto	15.1681	4.7920	0.0021	5.64183	24.69435
Tiempo (L)	-0.6307	0.2807	0.0272	-1.18864	-0.07267
Tiempo² (Q)	-0.0155	0.0107	0.1524	-0.03671	0.00582
Temp (L)	-0.4613	0.1526	0.0033	-0.76462	-0.15788
Temp² (Q)	0.0018	0.0016	0.2477	-0.00130	0.00499
Conc (L)	-1.0547	0.5809	0.0729	-2.20937	0.10004
Conc² (Q)	-0.1526	0.0449	0.0010	-0.24184	-0.06330
Tiempo & Temp	0.0134	0.0050	0.0094	0.00337	0.02338
Tiempo & Conc	0.0601	0.0263	0.0248	0.00780	0.11230
Temp & Conc	0.0453	0.0100	0.0000	0.02543	0.06513

Tabla 16: Efectos estimados de la Densidad aparente

	Efecto	Error estandar	p	-95.%	+95.%
Intercepción	0.4186	0.0229	0.0000	0.3732	0.4641
Tiempo (L)	-0.0086	0.0190	0.6508	-0.0465	0.0292
Tiempo² (Q)	-0.0309	0.0214	0.1524	-0.0734	0.0116
Temp (L)	0.0811	0.0189	0.0000	0.0435	0.1187
Temp² (Q)	0.0249	0.0214	0.2477	-0.0176	0.0674
Conc (L)	0.0946	0.0192	0.0000	0.0564	0.1329
Conc² (Q)	-0.0763	0.0225	0.0010	-0.1209	-0.0316
Tiempo & Temp	0.0696	0.0262	0.0094	0.0175	0.1216
Tiempo & Conc	0.0600	0.0263	0.0248	0.0078	0.1123
Temp & Conc	0.1177	0.0259	0.0000	0.0661	0.1693



A)



B)

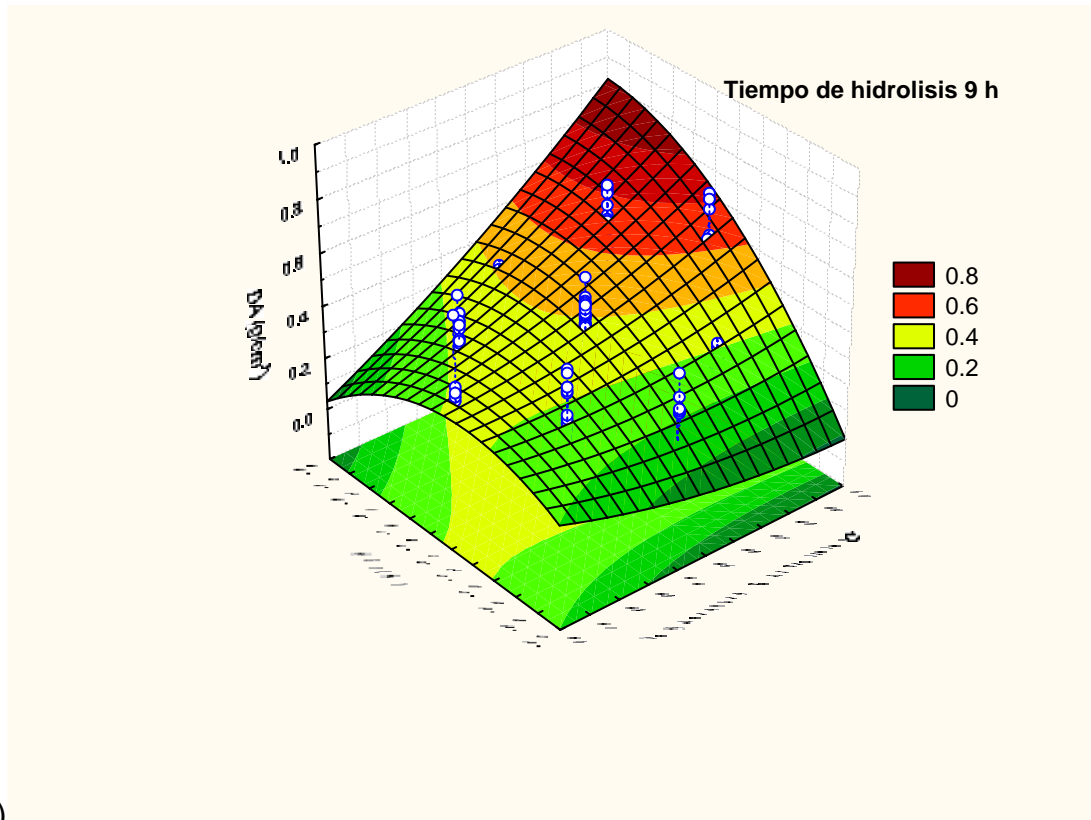


Figura 18: Gráficos de superficie de respuesta de la Densidad Aparente en los tiempos de hidrólisis. A) Tiempo 7 h. B) Tiempo 8 h. C) Tiempo 9 h.