



EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN ÁCIDA DE ALMIDÓN DE MAÍZ AZUL (*Zea mays*) CON DIFERENTES SOLVENTES ACIDIFICADOS CON ACIDO CLORHÍDRICO SOBRE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y ESTRUCTURALES DEL ALMIDÓN.

Jongitud Pratt L.^{a*}, Gomez Aldapa C.^{b**}, Velazquez de la Cruz G.^a
Bustos Vázquez Z.^a Trejo Ramirez P.^a, Morales-Castro J.^b, Castro-Rosas, J.^c, Fonseca-Palacios, A^d

^a Unidad Académica Multidisciplinaria Reynosa-Aztlán. Universidad Autónoma de Tamaulipas. Calle 16 y Lago de Chapala Colonia Aztlán C.P. 88740, Reynosa, Tamaulipas, México.

^b Instituto Tecnológico de Durango. Departamento de Bioquímica de Alimentos. Blvd. Felipe Pescador 1830 Oriente C.P. 1830. Durango, Durango, México.

^c Centro de Investigaciones Químicas, UAEH, Car Pachuca – Tulancingo, km 4.5, Col. Carboneras, C.P. 42183. Mineral de la Reforma, Hidalgo

^d Universidad Autónoma de Querétaro. Centro Universitario Cerro de las Campanas C.P. 76010, Querétaro, Querétaro. México

* luisjongitud@hotmail.com

** gomezaldapa@gmail.com

RESUMEN:

Se evaluaron las propiedades térmicas y estructurales del almidón de maíz azul en función de la modificación ácida con diferentes solventes (HCl), utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopia electrónica de barrido (SEM). Se cuantificó contenido de amilosa y tamaño de partícula. El grano molido se modificó probando agua, etanol y metanol acidificados con HCl; (2, 3 y 5% y tiempo de extracción, 4 y 6 h) a 4°C, el almidón presente en el residuo sólido (RS) se extrajo usando molienda húmeda; también se extrajeron almidones presentes en harina de maíz (AN) como control. La estructura granular de AN resultó característica, sin presentar daño estructural, los extraídos de RS presentaron cambios en su estructura y mostraron que el solvente empleado, el tiempo de contacto y la concentración de ácido tienen efecto sobre las variables respuesta. Los análisis de DSC y SEM corroboraron los resultados obtenidos, observándose una tendencia similar, AN presentó un pico de gelatinización con valores característicos; mientras que en los almidones tratados, las transiciones no fueron tan evidentes o simplemente no se presentaron. En SEM se observó que AN es característico en comparación con aquellos almidones modificados.

ABSTRACT:

Thermal and structural properties of blue maize starch were evaluated according to its acid modification with different solvents (HCl), using differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). Amylose content and particle size were quantified. The grounded grain was modified testing it with water, ethanol and methanol acidified with HCl, (2, 3 and 5%) and with two extraction times (4 and 6 h) at 4 °C. The starch in the solid residue (SR) was extracted using wet milling; moreover extracted starches were also found in maize flour (AN) as a control. The AN grain structure was typical of it, with no structural damage, extracts taken from RS showed changes in its structure and showed that the solvent used, contact time and acid concentration have an effect on the response variables. The DSC and SEM analysis corroborated the obtained results, showing a similar trend, AN presented a gelatinization peak with characteristic



values, whereas in the treated starches, the transitions were not as evident or simply not presented. In SEM it was observed that AN is characteristic compared to those modified starches.

Palabras clave:

Modificación ácida, maíz azul, almidón

INTRODUCCIÓN

El maíz se utiliza principalmente como alimento, ya sea de forma directa o en la fabricación de alimentos compuestos (Zazueta, 2003). La industria también emplea esta planta para la obtención de almidón y fabricación de harinas, así como de aceites; y para la elaboración de cerveza. El maíz pertenece a la familia de las gramíneas y es una de las plantas más importantes cultivadas por el hombre debido a la gran variedad de productos que se pueden obtener de éste, desde su consumo directo hasta productos derivados. Según la morfología y la textura de los granos, se pueden encontrar varios tipos de maíz; entre los que se encuentran los maíces pigmentados como es el caso del maíz azul, los cuales contienen pigmentos vegetales derivados de los flavonoides que son precisamente los que le dan su coloración característica. Estos pigmentos son las antocianinas que otorgan colores que van del azul al rojo, dependiendo del tipo y concentración de antocianina contenida. El almidón es el principal componente del maíz (Inglett, 1970), el cual resulta un ingrediente o aditivo de bajo costo en la industria alimenticia y por su abundancia resulta factible su utilización; además de que éste representa alrededor del 70 al 80% de calorías consumidas por el hombre en su dieta (Buleón y col., 1990) y posee numerosos usos en la industria de los alimentos como agente espesante, agente de relleno, gelificante y encapsulante de sabores, entre muchos otros. El almidón es un polisacárido resultado de unir moléculas de glucosa formando largas cadenas. Está compuesto por dos principales estructuras; una de ella es la amilosa, la cual es una larga cadena de moléculas de glucosa unidas una con otra mediante enlaces alfa 1-4; formando una cadena lineal. La otra estructura es la amilopectina, la cual es igualmente una larga cadena de moléculas de glucosa unidas unas con otras mediante enlaces alfa 1-4, pero con ramificaciones cada 20 o 30 moléculas de glucosa en enlaces alfa 1-6, lo cual da como resultado una cadena ramificada. La determinación de la relación que existe entre el contenido de estos dos polímeros, amilosa y amilopectina, es de suma importancia ya que es sabido que esta relación tiene un efecto predominante sobre las propiedades funcionales del almidón. La investigación en ciencia y tecnología de este polímero ha generado métodos de modificación en su estructura química permitiendo generar innumerables aplicaciones que se han visto beneficiadas con la obtención de almidones modificados que son constituyentes fundamentales en diversos productos usados en la industria alimenticia y no alimenticia. La modificación química de los almidones ayuda a mejorar las propiedades fisicoquímicas y funcionales de estos, permitiendo que sean utilizados en diversos ámbitos de la industria e incluso como aditivos e ingredientes funcionales en el procesamiento de los alimentos. Un método de modificación es la hidrólisis ácida que reduce su viscosidad y genera grandes cambios a nivel de la respuesta térmica y la estructura granular del mismo. El objetivo del presente trabajo fue evaluar de qué manera se ven afectadas tanto las propiedades estructurales como las propiedades térmicas del almidón presente en el maíz azul (*Zea mays*) tras someterlo a un proceso ácido de modificación; dando así un uso alternativo a este tipo de cereal que, por lo general, sólo se emplea como alimento; otorgando de igual manera un valor agregado. El proceso de modificación ácida se llevó a cabo empleando tres



solventes acidificados con ácido clorhídrico, tres concentraciones de HCl para cada solvente y dos tiempos de contacto para cada tratamiento.

METODOLOGÍA

MATERIALES.

El maíz utilizado en el presente trabajo de investigación fue adquirido de manera comercial en el estado de Hidalgo directamente de los productores de este cereal. Se partió de un lote de 50 kg de maíz criollo azul (*Zea mays*). Con la finalidad de obtener una muestra homogénea para los posteriores análisis, se trabajó con un lote de 20 Kg de maíz.

AISLAMIENTO DEL ALMIDÓN: El procedimiento para obtener la harina de maíz azul consistió en moler el maíz en un molino de cuchillas con malla número 40 (USA number) para obtener así una harina con tamaño de partícula de aproximadamente 425 μm . La harina fue tratada con los solventes acidificados en un reactor de doble camisa de 1000 mL equipado con entrada y salida de agua, en el que se colocaron 250 g de harina con 500 mL de solvente acidificado en tres diferentes concentraciones: 2, 3 y 5% V/V, dentro del reactor y se mantuvieron a una temperatura de 4 °C con agitación constante durante dos tiempos diferentes; 4 y 6 h. Los solventes probados fueron agua, etanol y metanol, cada uno de los cuales se probaron bajo las mismas condiciones. Una vez finalizado el tiempo de tratamiento con el solvente acidificado, la fase líquida fue separada del residuo sólido el cual se secó en una estufa a 40 °C para eliminar los residuos del solvente.

La extracción y purificación del almidón de las harinas tratadas y el almidón nativo se realizó de acuerdo a la metodología reportada por Tester y Morrison (1990).

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE AMILOSA Y AMILOPECTINA: La cuantificación de Amilosa/Amilopectina se llevó a cabo mediante el kit de ensayo AMYLOSE / AMYLOPECTIN ASSAY PROCEDURE K-AMYL 04/06 de MEGAZYME INTERNATIONAL® en donde de igual forma se presenta de manera detallada el procedimiento para llevar a cabo la determinación.

DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA POR DIFRACCIÓN LÁSER: El análisis de distribución de tamaño de partícula se realizó a las diferentes muestras de almidones obtenidos; la metodología se llevó a cabo en un granulómetro Beckman Coulter LS13320 con precisión de $\pm 1\%$ empleando estándares de calidad Beckman donde se empleó un módulo de análisis Universal de Líquidos (ULM). La muestra seca fue suspendida en agua desionizada en relación 50:1 para una determinación en solución.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC): Se usó DSC modelo 822E Mettler Toledo; el cual fue calibrado según manual de operación utilizando como estándar Indio ($T_0 = 156.6$ °C, $\Delta H = 28.4$ J/g). Se emplearon crisoles de aluminio estándar de 40 μL , ambos sellados herméticamente, se utilizó un flujo de 20 mL/min de nitrógeno para homogenizar la conductividad térmica dentro de la celda de calentamiento. En el crisol se colocaron 4 mg de muestra y se adicionó agua desionizada hasta alcanzar una relación 1:4 (almidón/agua) y se evaluaron en el intervalo de 30 a 95 °C con una velocidad de 5 °C/min.



MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO AMBIENTAL (ESEM): Las muestras se analizaron en un Microscopio Electrónico de Barrido de bajo vacío modelo JEOL JSU-5600 LV. Las muestras, todas completamente secas, se depositaron sobre un portamuestras con cinta de carbón electroconductiva sin recubrir. Las condiciones bajo las cuales se observaron las muestras fueron 15 KV y 30 mA a bajo vacío para evitar sobrecarga de electrones secundarios.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE AMILOSA Y AMILOPECTINA

Tomando en cuenta que la proporción de amilosa y amilopectina del maíz normal es de aproximadamente 27 y 73%, respectivamente (Robutti, 2006); el resultado obtenido acerca del contenido de amilosa (24.62 ± 1.39 %) en el almidón de maíz azul, muestra que éste se encuentra dentro de los parámetros para poder considerarse del tipo normal (Chehtel, 1976). La determinación de la relación que existe entre el contenido de estos dos polímeros, amilosa y amilopectina, es de suma importancia debido a que el almidón se compone principalmente de estas dos fracciones. La amilopectina es una molécula ramificada mientras que la amilosa, por el contrario, posee pocas ramificaciones (Hizukuri y col., 1981) y tiene una gran tendencia a retrogradar, por lo cual es considerada como la principal causa de deterioro a corto plazo. La proporción de amilosa:amilopectina y la estructura de las moléculas determinan las características reológicas y funcionales del almidón (Jane y Chen, 1992).

DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA POR DIFRACCIÓN LÁSER

En la figura 1 se muestra la distribución de tamaño de partícula del almidón nativo de maíz azul. El análisis arrojó un tamaño promedio correspondiente a $16.40 \mu\text{m}$. Tomando en cuenta que las partículas que conforman al almidón son precisamente los gránulos de almidón, podemos decir que en promedio los gránulos de almidón poseen un tamaño característico correspondiente a esta fuente botánica. Al observar la imagen se nota la presencia de algunos cúmulos de gránulos de almidón que propician la aparición de un segundo pico.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

En la figura 2 se muestran algunos de los termogramas obtenidos para los almidones que fueron sometidos al tratamiento ácido con los tres diferentes solventes, comparados con el obtenido para el almidón nativo. En las curvas se observan las transiciones de fusión de las muestras, donde se presentan los termogramas más representativos en función del nivel de modificación sobre el ΔH de gelatinización y las temperaturas características de dicho proceso para los diferentes almidones. Se puede observar que con respecto al almidón nativo en todos los tratamientos se presenta una disminución de la energía necesaria para el proceso de gelatinización, así como el desplazamiento de la temperatura de inicio de la transición hacia valores mayores en el caso de los tratamientos menos agresivos o valores menores en el caso de los tratamientos más agresivos, mientras que la temperatura final de gelatinización se comporta de igual manera al presentarse de forma más tardía en el caso de los tratamientos menos agresivos y de forma más temprana en los tratamientos mayormente agresivos en cuanto a tiempo de contacto y concentración de ácido se refiere; de manera que en el caso del tratamiento AH56 ya no es detectable ninguna transición debido a la destrucción total de la estructura cristalina del almidón presente.

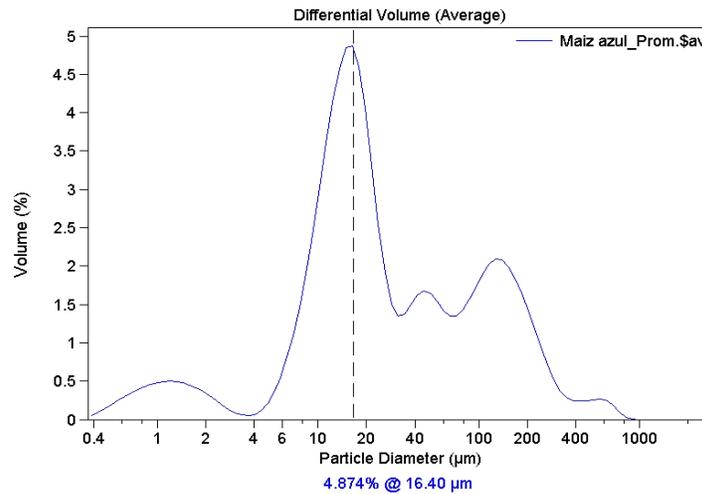


Figura 1. Gráfico de distribución de tamaño de partícula para el almidón nativo de maíz azul.

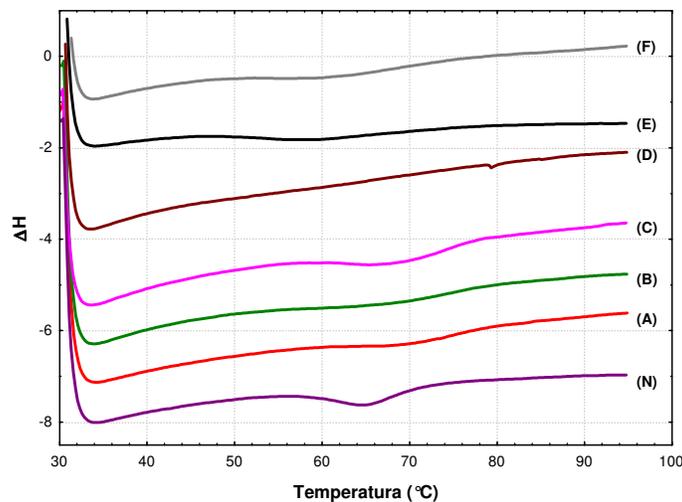


Figura 2. Termogramas de almidón nativo de maíz azul (N) y tratados con HCl; (A) AH24, (B) EH24, (C) MH24, (D) AH56, (E) EH56, (F) MH56.

Los valores obtenidos en el estudio muestran, en la mayoría de los casos, diferencias estadísticamente significativas con respecto al almidón nativo; lo que indica que dentro de las condiciones probadas existen tratamientos que pueden mantener algunas de las características del almidón en su forma nativa pero que se ven modificados de alguna u otra manera como puede ser la disminución o incremento de la temperatura inicial o la temperatura final de transición; lo cual muestra que los tratamientos ácidos, empleando como solventes al agua, el etanol o el metanol, están llevando a cabo algún tipo de modificación sobre las temperaturas características de gelatinización del almidón en estudio.

De manera general, se puede observar que el análisis de DSC que se llevó a cabo para estudiar las modificaciones sufridas por el almidón extraído de harinas tratadas bajo diferentes condiciones de concentración de ácido, tiempo de



contacto y solvente empleado nos otorgan una amplia gama de tipos de almidón que pueden ser obtenidos a partir del almidón de maíz azul con diferentes características térmicas. Analizando los datos obtenidos, podemos notar que en el caso del ΔH de gelatinización, el almidón nativo presenta diferencias estadísticas significativas con la mayoría de los tratamientos. La temperatura de inicio de la transición presenta una tendencia a la disminución en la mayoría de los tratamientos ácidos probados, sin embargo, existen tratamientos que pueden llegar a incrementar dicha temperatura, lo cual nos dice que el almidón se torna más resistente hacia la gelatinización por hidrólisis de las zonas más externas del gránulo o se observa también, la tendencia a disminuir dicha temperatura como resultado de modificaciones que generan que éste se vuelva más susceptible y por lo tanto comience la gelatinización antes que el control.

La temperatura de gelatinización para los almidones obtenidos en el estudio, presentan variaciones tanto hacia la disminución como el aumento con respecto al control. Este cambio se debe principalmente a la modificación que se genera por efecto del ácido sobre la estructura del almidón, ocasionando que este se vuelva más sensible hacia la gelatinización por efecto de la modificación de la superficie del gránulo, permitiendo que en condiciones de exceso de agua y altas temperaturas la amilosa difunda hacia el exterior del gránulo, de forma tal que el gránulo pierde su estructura y propicia la formación del gel a menores temperaturas que las del almidón nativo. Con respecto a la temperatura final de gelatinización se observó la misma tendencia que en la temperatura de gelatinización.

El efecto que presentaron las diferentes variables independientes; concentración de HCl, tiempo de contacto y solvente empleado, sobre las características y/o propiedades del almidón obtenido tras la modificación ácida fue estadísticamente significativo, de ahí que tuvieron que ser analizadas dichas interacciones. La figura 3 muestra el efecto de las variables independientes sobre el ΔH de gelatinización para cada uno de los tratamientos; en donde se observa, en primer lugar, que los valores de ΔH más elevados y cercanos al almidón nativo corresponden a los tratamientos con el 2% de HCl y algunos otros con el 3%. Mientras que el tratamiento AH56 es el único que no presentó una transición. Se puede notar que en el caso de todos los tratamientos con 2% de ácido, la energía total de gelatinización fue mayor a las 6 h que aquellos de 4 h, lo que es debido a que en las primeras etapas la hidrólisis se lleva a cabo sobre las estructuras amorfas de la molécula de almidón que son más accesibles en comparación con las zonas cristalinas que requieren mayor energía para que el ácido, en combinación con el solvente, lleve a cabo la hidrólisis del almidón.

La modificación del ΔH por efecto de las variables independientes probadas, muestra una tendencia hacia la disminución a medida que se incrementa la concentración de HCl, efecto que es más evidente en el caso de los tratamientos probados con agua como solvente acidificado, ya que presenta una mayor afinidad con el almidón y el nivel de hidrólisis es mayor que en el caso de los demás solventes. Las diferencias presentadas por cada uno de los solventes puede ser también debida a la polaridad de cada uno de ellos, ya que en el caso de los que fueron probados en el presente estudio el más polar es el agua, seguido del metanol y el etanol, los cuales tienen constantes dieléctricas correspondientes a 78.5, 32.6 y 24 respectivamente (Vázquez 2003); por lo cual es factible que las

moléculas del ácido sean más fácilmente dissociadas en el agua que en el caso de los otros dos solventes empleados.

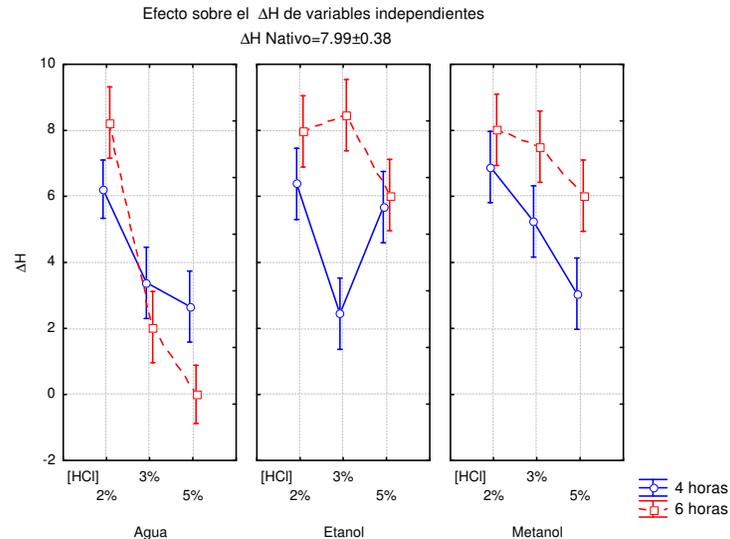


Figura 3. Efecto de las variables independientes sobre el ΔH de gelatinización.

El mayor efecto observado sobre la temperatura de inicio es el que dependió de la concentración de ácido empleada (figura 4), ya que a medida que se incrementa la concentración de HCl, la T_o disminuye; sin embargo, se puede observar efecto tanto del tiempo de contacto como del solvente empleado, observándose una diferencia estadísticamente significativa entre cada uno de los solventes a la concentración del 2% y 3%, siendo la excepción el caso de la concentración del 5% que prácticamente permanece constante con todos los solventes y tiempos probados. El efecto sobre T_o se refleja en que ésta disminuye con respecto al almidón nativo, ya que al someter el almidón a la hidrólisis, algunos de los gránulos comienzan a dañarse en menor o mayor medida de forma tal que la temperatura requerida para que estos comiencen la gelatinización disminuye. Sin embargo, es importante mencionar que en el caso de los tratamientos AH24, MH24 y MH26 no se observa una diferencia con respecto al control, lo que indica que al emplear una concentración de 2% de HCl y emplear como solvente metanol, por 4 ó 6 h, o agua por 4 h no se genera un nivel de hidrólisis sobre la estructura del almidón que influya directamente sobre T_o de gelatinización del almidón en estudio. El efecto de dichas variables se observa de igual manera sobre T_p , ya que dependiendo de las condiciones empleadas, dicha temperatura puede incrementarse en algunos casos o disminuir (figura 5). Considerando que el almidón nativo presenta una T_p de 65.14 ± 0.07 °C, se puede observar que en el caso de los tratamientos con 2 % de HCl, los tratamientos de 4 h presentan un valor mayor al control mientras que los de 6 h presentan valores por debajo de este mismo exceptuando al tratamiento MH26. Este fenómeno se presenta como resultado de la hidrólisis sufrida por el almidón a causa del contacto con el medio ácido en donde las T_p desarrolladas por algunos tratamientos pueden llegar a ser mayores que el control debido a la hidrólisis de las zonas amorfas del almidón, ya que al permanecer únicamente las estructuras cristalinas de esta molécula existe un corrimiento de la transición ya que T_o requerida para comenzar la gelatinización será mayor y por ende T_p también será mayor. Efecto contrario sucede en el caso

de las transiciones que presentan un desarrollo de T_p menor al almidón nativo, ya que al sufrir un mayor daño el almidón por efecto del tratamiento ácido, se encontrará debilitado y por lo tanto T_p de gelatinización será menor que la del

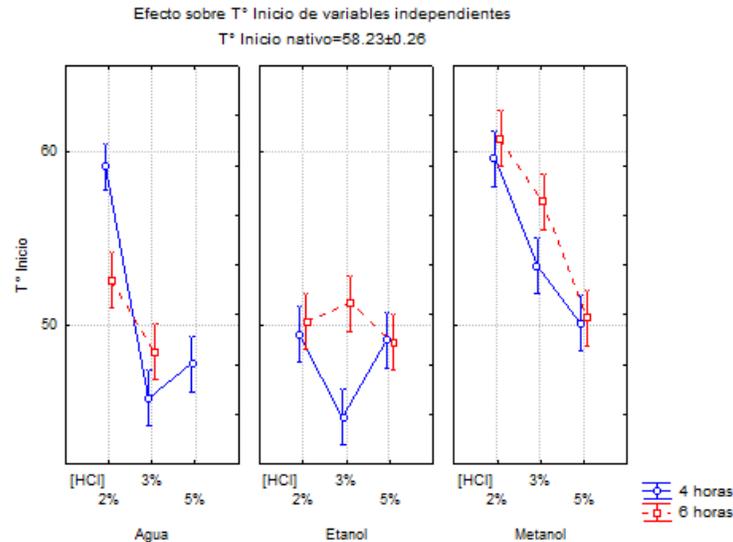


Figura 4. Efecto de las variables independientes sobre la temperatura de inicio de gelatinización.

control. Al 3% de HCl se aprecia una disminución de T_p aún más notaria, ya que esta disminuye en mayor grado con respecto al control al tratarse de los tratamientos por 4 h que aquellos llevados a cabo por 6 h. Sin embargo, se puede observar que los tratamientos que se probaron empleando metanol como solvente acidificado fueron aquellos que presentaron el menor cambio; lo cual se debe a la polaridad del solvente que es menor en comparación con el agua y por lo tanto genera una disociación e hidrólisis del almidón menor. Los tratamientos con 5% de HCl son los que presentan una mayor disminución con respecto al T_p del almidón nativo; en este caso el solvente que más efecto tuvo fue el agua por 6 h que destruyó completamente al almidón y no presentó ninguna transición, seguido del

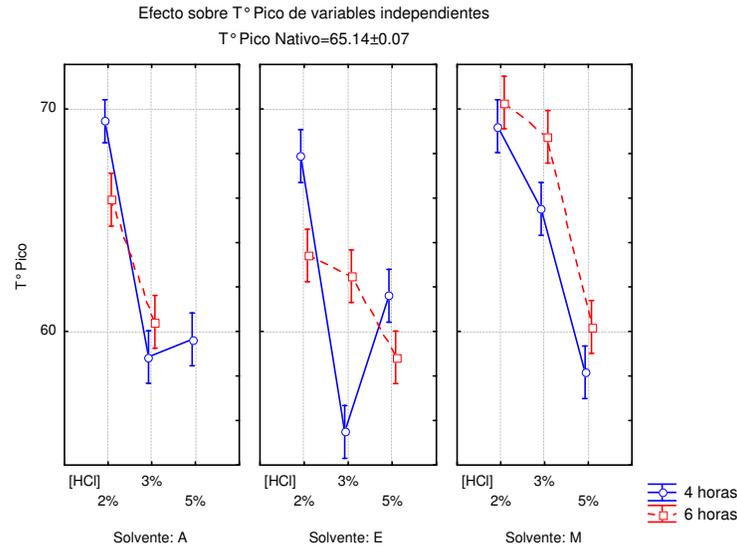


Figura 5. Efecto de las variables independientes sobre la temperatura del pico de gelatinización.

etanol y finalmente el metanol. Mientras que en el periodo de 4 h el solvente que aparentemente daña más la estructura del almidón es el metanol seguido del agua y el etanol.

En los valores de T_f (figura 6) se puede apreciar que los tratamientos con HCl del 2%, presentan valores superiores comparados con el almidón nativo aunque se notan algunas diferencias dependiendo del solvente empleado y el tiempo de contacto con el ácido, resultando comportamientos muy similares para los solventes agua y metanol independientemente del tiempo y comportamientos muy dispares para el caso del etanol que incrementa T_f en un tiempo de 4 h y disminuye en un tiempo de 6 h, aunque siempre por encima del valor correspondiente al nativo. Cuando la concentración de ácido fue 3%, el solvente que exhibió comportamientos similares al almidón nativo en cuanto a T_f fue el etanol, que independientemente del tiempo, presenta valores muy cercanos al control. Los solventes agua y metanol presentan igualmente comportamientos muy similares cada uno de ellos independientemente del tiempo pero siempre hacía el desplazamiento de T_f a valores mayores que el almidón nativo.

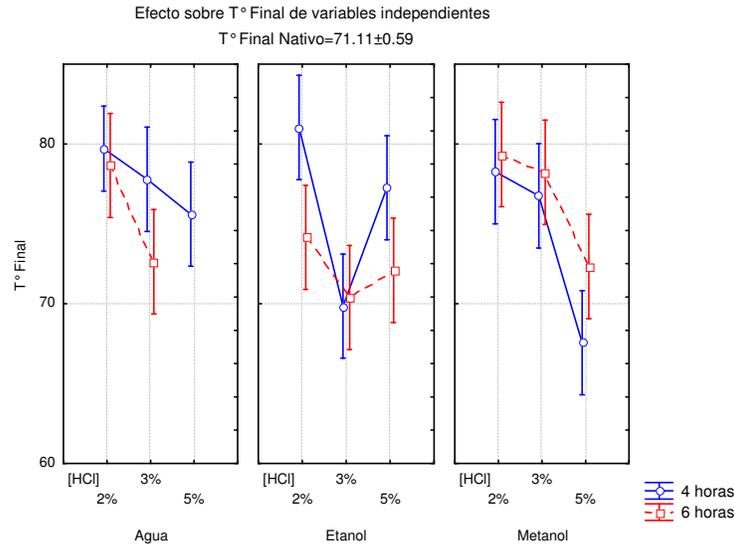


Figura 6. Efecto de las variables independientes sobre la temperatura final de gelatinización.

Al 5% de HCl y 6 h prácticamente no existen diferencias entre el etanol y metanol, mientras que a las 4 h, agua y etanol presentan comportamientos similares y metanol muestra una tendencia hacia la disminución de T_f . La afectación que se da sobre T_f nos muestra que el efecto del tiempo fue el menos significativo, mientras que el solvente empleado y la concentración fueron los que generaron mayores cambios sobre la estructura del almidón. Los resultados de DSC muestran que existe un efecto importante dependiendo del solvente acidificado utilizado para el tratamiento de la harina de maíz azul, la concentración de HCl empleada y el tiempo de contacto; por lo cual existen diferentes niveles de afectación sobre la respuesta térmica y los valores de T_o , T_p y T_f del almidón; siendo el agua el solvente acidificado de mayor efecto sobre la respuesta térmica del almidón, disminuyendo la energía en gran medida, seguido del etanol y por último el metanol. Al ser el agua el solvente más polar empleado en el estudio, ésta puede inducir modificaciones de las propiedades térmicas del almidón mayores en comparación a los otros dos solventes empleados, debido a que las moléculas serán más fácilmente dissociadas en ella. Es por eso que la afectación de las propiedades térmicas del almidón se percibe menor en el caso de los solventes etanol y metanol.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

El almidón nativo purificado presenta una morfología tendiente a ser angular poligonal a esférica, característica de este cereal (Hernández-Hernández, 2005). En la figura 7 se observa la morfología y la distribución de tamaño de partícula de los gránulos del almidón, que oscila entre los 4 y 20 μm . Se aprecia que la superficie de los gránulos no presenta daños evidentes salvo algunas deformaciones debidas al proceso de molienda seca. En la figura 8, se muestran los tratamientos con Agua:HCl. Al 2% y 4 h, la superficie granular del almidón se observa más dañada al compararla con respecto al almidón nativo (Figura 7), así como también se pueden apreciar cambios en la morfología del gránulo como

resultado del daño inducido por el efecto del HCl, provocado por la hidrólisis de las zonas amorfas del almidón; sin embargo, la presencia de gránulos es evidente, lo cual es indicio de que la hidrólisis no destruyó la estructura granular del almidón.

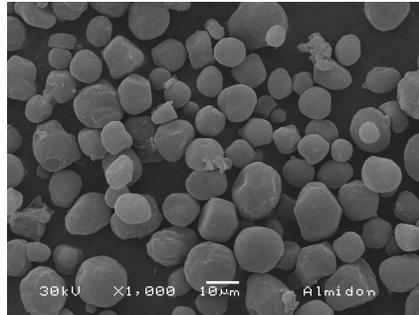


Figura 7. Micrografía de almidón nativo de maíz azul. 1000X

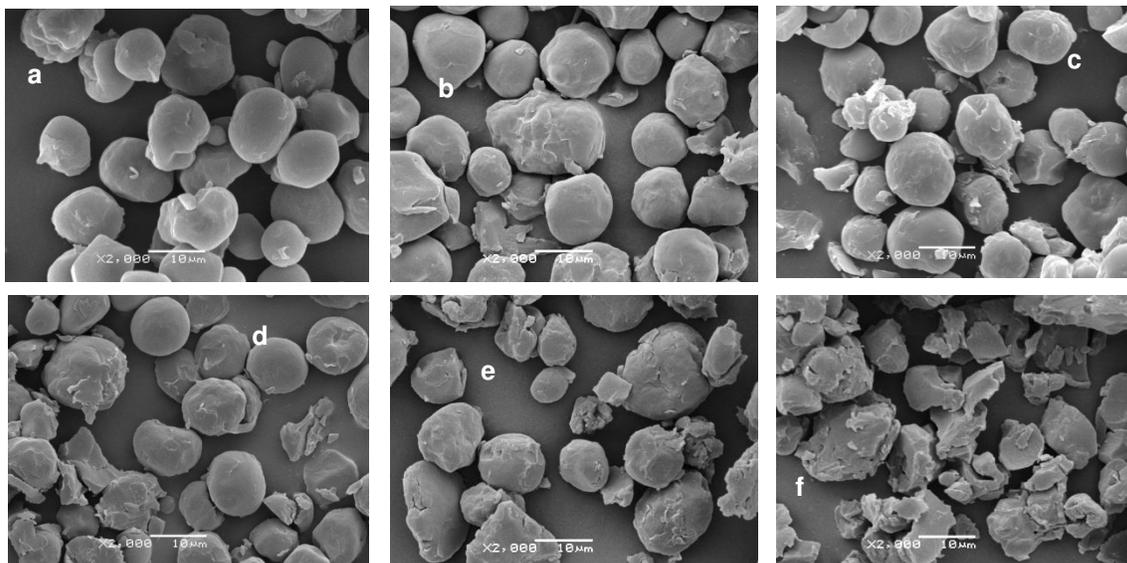


Figura 8. Micrografías de almidón de maíz azul tratadas con HCl, tomadas a 2000X; (a) AH24, (b) AH26, (c) AH34, (d) AH36, (e) AH54, (f) AH56

Se puede distinguir que su morfología pasa de ser oval o esférica a ligeramente aplanada. Con un tiempo de 6 h, se observan los mismos cambios mencionados para el caso de 4 h, en donde por efecto del tratamiento ácido se obtiene un almidón con diferencias respecto al almidón nativo; estas modificaciones son principalmente la deformación y la modificación de la superficie granular del mismo en forma de fisuras y defectos. Las micrografías obtenidas para los tratamientos con Agua:HCL al 3% y 5% en los dos tiempos probados denotan que la modificación en cuanto a la estructura granular del almidón se observa con mayores modificaciones a nivel morfológico y a nivel de la superficie granular con respecto al nativo. Particularmente al 3% se puede observar mayor daño sobre la superficie granular en el caso de las 6 h que en el de las 4 h como resultado de la hidrólisis de las zonas amorfas en la superficie de los gránulos de almidón que a medida que se incrementa el tiempo se hace mayor. Al 5% se presenta el mismo comportamiento, observándose un mayor daño sobre la estructura del almidón, de forma tal que a las 6 h no es apreciable la estructura granular del almidón por la hidrólisis completa de ésta. Los tratamientos que fueron probados con etanol:HCl

se muestran en la figura 9; en las micrografías se puede observar la misma tendencia observada en el caso del agua como solvente acidificado pero con la diferencia de que las modificaciones en este caso son menores, ya que incluso a las condiciones más severas probadas con etanol (5% de HCl y 6 h) se observa que el almidón sigue presentando una estructura granular, con algunas modificaciones a nivel de superficie.

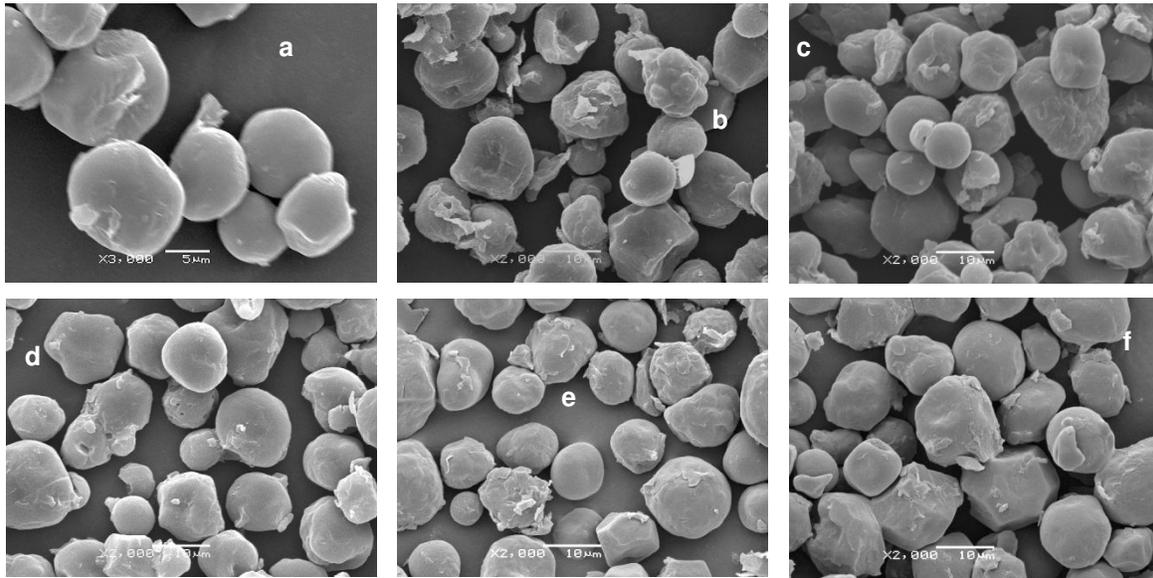


Figura 9. Micrografías de almidón de maíz azul tratadas con Etanol acidificado con HCl, tomadas a 2000X; (a) EH24, (b) EH26, (c) EH34, (d) EH36, (e) EH54, (f) EH56

El almidón tratado con el 2% y 4 h muestra una estructura granular poco modificada con características de morfología y distribución de tamaño similares a las del almidón nativo, únicamente algunos gránulos presentan fisuras e imperfecciones a nivel de la superficie como resultado del contacto con el solvente acidificado que degrada las zonas amorfas del almidón como resultado del ataque de los iones hidrógeno sobre dichas regiones localizadas al exterior de los gránulos, pero sin que esto represente una modificación mayor, ya que las condiciones usadas no fueron suficientes para completar la hidrólisis. A las 6 h se aprecia una modificación mayor a nivel de la superficie, observándose mayor número de imperfecciones y fisuras, además de que la forma de los gránulos se ve igualmente modificada perdiéndose la tendencia a presentarse esféricos y comenzando a presentar cierto nivel de modificación; la cual se debe a la mayor hidrólisis de las zonas amorfas. Los tratamientos con concentraciones de 3% y 5% presentan comportamientos muy similares, en donde el menor tiempo es el que genera menos cambios a nivel de la morfología y la superficie granular, pero al incrementar el tiempo de contacto a 6 h, la modificación se hace mayor para el caso de ambas concentraciones. Al emplear etanol acidificado se observa que la modificación sobre el almidón es menor al comparado con el agua y sólo se aprecia una tendencia a incrementarse la modificación a medida que se incrementa la concentración de ácido y el tiempo de contacto con éste.

Al emplear metanol:HCl se observó en las condiciones menos severas que los gránulos de almidón no sufren gran modificación con respecto al almidón nativo,



presentando una forma bien definida y una superficie sin modificaciones mayores, sólo en algunos casos en que se presentan hendiduras y fisuras. Se puede observar que al 2% sólo existen diferencias por el tiempo de contacto; ya que a las 6 h se aprecia una modificación ligeramente mayor a nivel de la superficie y ligera modificación morfológica, lo que nos indica que el ácido comienza a presentar cierto efecto sobre las zonas cristalinas del almidón. Los tratamientos con 3% muestran, de la misma manera, un almidón con poca modificación, en donde se aprecian los gránulos completos y bien definidos sin modificaciones mayores sobre su morfología pero con modificaciones a nivel de la superficie en donde se puede distinguir que existen ciertas imperfecciones impropias de almidón nativo de maíz azul como son las fisuras, descamaciones o porosidad que pueden ser observadas, lo que indica que el efecto ácido sólo se manifiesta sobre la superficie granular y no sobre las estructuras más internas del gránulo. En este caso sucede el mismo efecto observado a la concentración menor, en donde el tiempo de 4 h muestra menor efecto sobre la morfología del almidón pero al probarlo por 6 h, dichos niveles de modificación e hidrólisis, se hacen más evidentes con alto grado de imperfecciones que denotan que el tratamiento ácido tuvo su mayor efecto sobre las zonas amorfas del almidón localizadas al exterior y no sobre las cristalinas localizadas al interior, ya que no se aprecia destrucción granular. Al 5% y metanol, se observa en las micrografías mayor modificación sobre la estructura granular del almidón; dicha modificación no es muy grande con respecto a las concentraciones menores probadas pero si con el almidón nativo. Estos tratamientos presentan modificaciones en forma de daños sobre la morfología y la superficie; la morfología cambia, volviéndose más amorfa y tendiente a presentarse en forma aplanada y menos inclinada a ser poliédrica como efecto de la concentración del medio ácido que induce cambios en el almidón al hidrolizar las moléculas de amilopectina del almidón localizadas en las zonas cristalinas del mismo. El tiempo de 4 h ó 6 h muestra el mismo efecto que en los demás tratamientos; las primeras 4 h no generan el nivel de cambios sobre la morfología del gránulo de almidón que las 6 h si generan; que se debe a lo mencionado de la hidrólisis sobre las zonas amorfas y cristalinas de uno y otro.

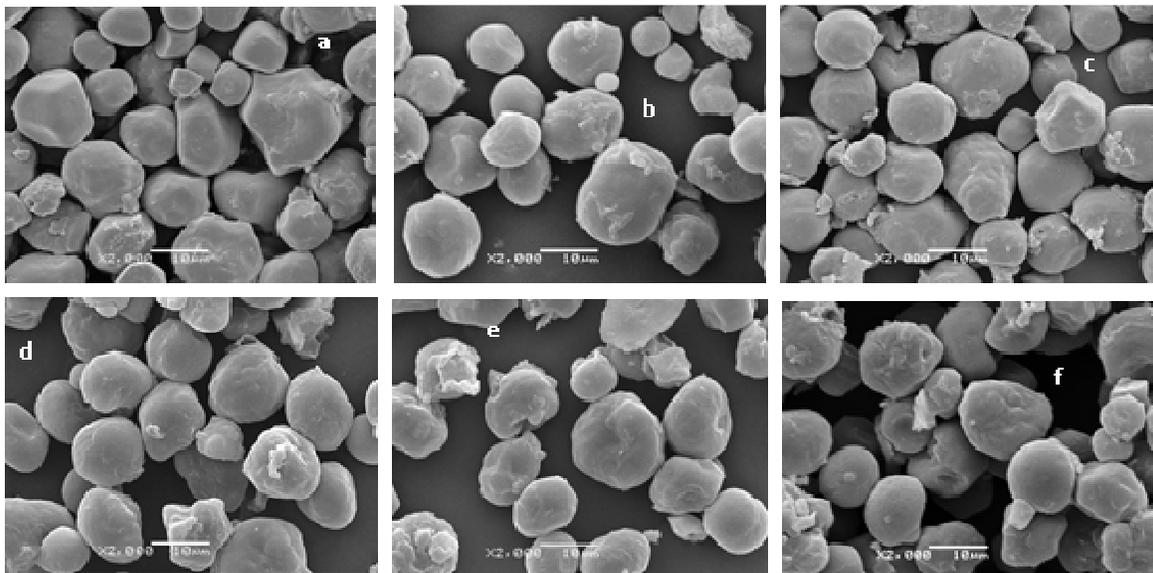




Figura 10. Micrografías de almidón de maíz azul tratadas con Metanol acidificado con HCl, tomadas a 1500X; (a) MH24, (b) MH26, (c) MH34, (d) MH36, (e) MH54, (f) MH56

CONCLUSIONES

Se encontró que la combinación del solvente empleado, la concentración de HCl y el tiempo de contacto con la harina de maíz azul tiene un efecto significativo para propiciar cambios en las propiedades fisicoquímicas y funcionales del almidón, los cuales fueron evidenciados por los resultados obtenidos de los análisis de DSC y SEM principalmente. En el caso de todos los estudios se concluye que los almidones obtenidos mostraron un grado de hidrólisis cuya magnitud estuvo influenciada por la concentración de ácido presente, el solvente que fue empleado y el tiempo de hidrólisis probado. El solvente empleado influye de manera directa sobre las características fisicoquímicas del almidón obtenido ya sea por la polaridad del mismo o la afinidad que este presenta con las moléculas de almidón.

REFERENCIAS

- Buleón et al. 1990.** Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. *Industries alimentaires et agro-industrielles*. Juin.515-532.
- Chehtel, J. 1976.** Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos. España. Acribia. 81-87, 118-129, 229-233 p.
- Hernández Hernández E. 2005.** *Influencia de la L-alfa lisofosfatidilcolina sobre las propiedades térmicas y estructurales del almidón de maíz nativo*. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, p.p. 02-43.
- Inglett, G. E. 1970.** Kernel structure, composition, and quality. Cap 7. *Corn: Culture, processing products. Major feed and food crops in agriculture and food series*. Inglett G.E. (Ed).
- Jane J, and J Chen 1992.** *Effect of amylose molecular size and branch chain length on paste properties of starch*. *Cereal Chem* 69(1): 60-65
- Robutti J.L., 2006.** Calidad y usos del Maíz. INTA, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. Buenos Aires, Argentina.
- Tester, RF, and Morrison WR 1990.** Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. *Cereal Chem.*, 67:551-557.
- Vázquez Contreras E. 2003.** Bioquímica y Biología Molecular en Línea. Comité asesor de Publicaciones. Facultad de Medicina, UNAM. Disponible en: <http://laguna.fmedic.unam.mx/~evazquez/0403/constante dielectrica agua.htm>
- Zazueta-Morales JJ. 2003.** Extrusión de Maíz (*Zea mays L.*) Azul: Efecto del Hidróxido de Calcio sobre las propiedades Fisicoquímicas y Funcionales. *Tesis de Doctorado*. Universidad Autónoma de Querétaro, Facultad de Química, Doctorado en Ciencia de los Alimentos. Santiago de Querétaro, Querétaro, México.
- Zobel, H. F. 1988.** Starch crystal transformations and their industrial importance. *Starch / Stärke*. 40 – 50