

## Efecto de la acetilación y oxidación sobre algunas propiedades del almidón de semillas de Fruto de pan (*Artocarpus altilis*)

Alicia Mariela Rincón, Lizet Bou Rached, Luis E. Aragoza, Fanny Padilla

Unidad de Análisis de Alimentos, Facultad de Farmacia, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela

**RESUMEN.** El almidón extraído de las semillas del fruto de pan (*Artocarpus altilis*) fue modificado químicamente por acetilación y oxidación, y sus propiedades funcionales evaluadas y comparadas con las del almidón nativo. El análisis proximal reveló que los almidones modificados presentaron contenidos de humedad más altos que el nativo. El contenido de cenizas, proteínas, fibra cruda, y amilosa aparente fue reducido con las modificaciones. Las modificaciones no alteraron la morfología de los gránulos de almidón nativo de *A. altilis*, presentando forma irregular, en su mayoría ovalados y con superficie lisa. La absorción de agua, poder de hinchamiento y sólidos solubles variaron con las modificaciones químicas realizadas, resultando mayores en el almidón acetilado. En comparación con el almidón nativo, los dos tipos de modificación redujeron la temperatura inicial de gelatinización; el pico de máxima viscosidad se redujo en el almidón oxidado pero aumentó en el acetilado; la viscosidad de la pasta en caliente disminuyó para los almidones modificados, mientras que la viscosidad en frío fue menor en el almidón oxidado y mayor en el almidón acetilado. La estabilidad se incrementó con la acetilación y se redujo con la oxidación. El almidón acetilado presentó el valor más bajo de setback o asentamiento, por lo que hubo una menor tendencia a la retrogradación.

**Palabras clave:** *Artocarpus altilis*, acetilación, oxidación, almidón, reología, propiedades fisicoquímicas.

### INTRODUCCION

El almidón constituye la principal fuente de reserva de carbohidratos en los vegetales. Este polisacárido se encuentra en diversas partes de las plantas y puede ser aislado de semillas, frutas, hojas, tubérculos y raíces. Constituye una excelente materia prima para modificar la textura y consistencia de los alimentos. Su funcionalidad depende del peso molecular promedio de la amilosa y la amilopectina, así como de la organización molecular de estos glucanos dentro del gránulo. Los almidones nativos se utilizan porque regulan y estabilizan la textura de los alimentos y por sus propiedades espesantes y gelificantes; sin embargo, la estructura nativa del almidón puede ser menos eficiente debido a que las condiciones del proceso (ej.: temperatura, pH y presión) reducen su uso en otras aplicaciones industriales, por la baja resistencia al corte, descomposición térmica, alto nivel de retrogradación y la sinéresis (1).

**SUMMARY.** Effect of acetylation and oxidation on some properties of Breadfruit (*Artocarpus altilis*) seed starch. Starch extracted from seeds of *Artocarpus altilis* (Breadfruit) was chemically modified by acetylation and oxidation, and its functional properties were evaluated and compared with these of native starch. Analysis of the chemical composition showed that moisture content was higher for modified starches. Ash, protein, crude fiber and amylose contents were reduced by the modifications, but did not alter the native starch granules' irregularity, oval shape and smooth surface. Acetylation produced changes in water absorption, swelling power and soluble solids, these values were higher for acetylated starch, while values for native and oxidized starches were similar. Both modifications reduced pasting temperature; oxidation reduced maximum peak viscosity but it was increased by acetylation. Hot paste viscosity was reduced by both modifications, whereas cold paste viscosity was lower in the oxidized starch and higher in the acetylated starch. Breakdown was increased by acetylation and reduced with oxidation. Setback value was reduced after acetylation, indicating it could minimize retrogradation of the starch.

**Key words:** *Artocarpus altilis*, acetylation, oxidation, starch, physicochemical properties, rheology.

Estas limitaciones se pueden superar modificando la estructura nativa por métodos químicos, físicos y enzimáticos, dando origen a numerosos derivados del almidón, los cuales pueden ampliar su aplicación y llegar a ser factores de gran importancia en el campo de los alimentos (2-4). La modificación química es el tipo más común, siendo algunos de los mecanismos más usados la derivación vía éter o formación de éster, oxidación de grupos carbonilo, hidroxilo o grupo carboxílico y la hidrólisis de enlaces glucosídicos (5).

Estos almidones generalmente muestran mejor claridad de pasta y estabilidad, menor tendencia a la retrogradación y aumento en la estabilidad al congelamiento-descongelamiento (6). El almidón acetilado se obtiene por esterificación con anhídrido acético (1) y el número de grupos acetilo incorporados en la molécula depende de la fuente del almidón, concentración del reactivo, tiempo de reacción, proporción de amilosa/amilopectina, pH, y la presencia de catalizador

(4;7,8). La Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos (FDA) sólo permite en alimentos almidones con bajo grado de sustitución. El almidón acetato que típicamente se utiliza en alimentos contiene 0,5-2,5% de grupos acetilos. La FDA limita a 2,5% los grupos acetilos en almidones acetilados para uso alimentario (5).

El almidón oxidado es producido por la reacción del almidón con una cantidad específica del reactivo oxidante a temperatura y pH controlados. La oxidación del almidón implica la introducción de grupos carbonilo y grupos carboxilo en las unidades de glucosa, dentro de la matriz del polímero. Los grupos hidroxílicos en las moléculas de almidón son oxidados primero a grupos carbonilo y luego a grupos carboxilo, y su número indica el nivel de oxidación. Estudios han mostrado que esta modificación blanquea el almidón y disminuye la retrogradación (8,9). La producción de almidón oxidado, está basada en el uso de hipoclorito de sodio como agente oxidante (10).

El fruto de pan (*Artocarpus altilis*) perteneciente a la familia Moraceae, es una fuente alterna de almidón. En el almidón de *A. altilis*, variedad sin semilla, se han estudiado la composición química y algunas de sus propiedades físico-químicas y funcionales (11). Sin embargo, son pocos los estudios realizados con el almidón de *A. altilis*, variedad con semilla, por lo cual el objetivo de esta investigación fue modificar el almidón de semillas de fruto de pan por acetilación y oxidación, y evaluar el efecto sobre las propiedades físicas, químicas, fisicoquímicas y reológicas, con el fin de diversificar su posible uso en la industria de alimentos.

## MATERIALES Y METODOS

Las semillas de fruto de pan (*A. altilis*) fueron obtenidas del sector la Trilla de la carretera Maracay-Ocumare (Estado Aragua), Venezuela. Todos los reactivos fueron de grado analítico. Los resultados se expresaron como el valor promedio  $\pm$  la desviación estándar (SD) de  $n=3$ .

### Extracción del almidón de semillas de fruto de pan

La extracción se realizó utilizando la metodología descrita (11).

### Acetilación del almidón

A una suspensión de almidón nativo (100g secos y 500ml agua destilada) a pH 8,0 con agitación constante por 30 min., se añadió lentamente 10,2 g de anhídrido acético manteniendo el pH entre 8,0-8,5; luego se ajustó el pH a 4,5 con HCl 0,5 M, se filtró y el residuo se lavó 4 veces con agua destilada, se secó a  $30 \pm 2$  °C por 48 h y el almidón obtenido se molió y tamizó (60 mesh) (8).

### Oxidación del almidón

Una suspensión de 100g almidón nativo y 500ml de agua destilada a pH a 9,5 se sometió al proceso de oxidación por adición gota a gota, durante un período de 2h con agitación constante, de 4,8 ml de NaOCl al 12,6 % p/v (6% de cloro activo, 0,6 g Cl/100 g de almidón), manteniendo el pH entre 9,0-9,5 con NaOH 0,3M. El proceso de oxidación se mantuvo por 5h después del agregado del NaOCl, se ajustó el pH a 7,0 con HCl 0,3M y se filtró. El almidón oxidado se lavó 4 veces con agua destilada y se secó a  $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  por 48 h. se molió y tamizó (60 mesh) (8).

### Análisis químico

El contenido de humedad, cenizas y fibra cruda se evaluó según la AACC (12), las proteínas por Micro-kjeldahl AOAC (13). Los lípidos totales se determinaron de acuerdo al método de Goshima y col. (14). La amilosa aparente por espectrofotometría a 600 nm mediante la formación de un complejo  $\text{I}_2/\text{KI}$  (15), utilizando amilosa de papa, tipo III, libre de amilopectina (Sigma). La amilopectina se obtuvo sustrayendo de 100g el contenido de amilosa encontrado.

### Acidez y pH

Se determinaron según la AACC (12) métodos 02-31 y 02-52, respectivamente.

El poder de hinchamiento, absorción de agua, y solubilidad se determinaron según el método descrito por Rincón y Pérez (16).

### Morfometría

El almidón extraído de las semillas de fruto de pan (*A. altilis*), así como los modificados (acetilado y oxidado), fueron estudiados por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en un equipo Marca Hitachi, Modelo S-2400 a 20 KV. La metalización de las muestras se realizó en un Metalizador iónico, Marca Hitachi, Modelo E102, Ión Sputter sellando con varios puntos de pintura color plata y recubiertas con oro-paladio.

### Sinéresis

La sinéresis se evaluó cualitativamente (17). Las suspensiones de almidón provenientes del estudio amilográfico se mantuvieron en refrigeración ( $\pm 5$  °C) por 24, 48 y 72 horas para observar la liberación de agua o separación del gel.

### Estudio amilográfico

Se prepararon suspensiones al 6% y en el Micro Visco-Amylo-Graph® Brabender, Duisburg, Alemania se calentó la suspensión desde 30°C hasta 95°C a 7,5°C/min, se mantuvo a 95°C por 5 min, y se enfrió hasta 50°C a 7,5°C/min. manteniendo durante un minuto esta temperatura.

### Análisis Estadístico

Se realizó un análisis de varianza de una vía (ANOVA), utilizando el programa Statgraphics Plus para Windows 1.4, Versión 5.1, 1994-1995 (Statistical Graphics Corp, USA).

## RESULTADOS

### Composición química

La Tabla 1 presenta la composición química de los almidones de semillas de *A. altilis* nativo, acetilado y oxidado. La humedad presentó diferencias significativas entre el almidón nativo y los modificados resultando el valor más bajo en el almidón nativo.

Las cenizas no presentaron diferencias significativas

( $p < 0,05$ ) entre el almidón nativo y oxidado, pero si con respecto al almidón acetilado, con un contenido menor. La fibra cruda mostró una disminución en su contenido posterior a las modificaciones, sin embargo, no hubo diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ) entre las muestras de almidón oxidado y acetilado, pero sí entre éstos y el nativo. La grasa cruda en el almidón acetilado fue mayor que en el almidón oxidado y este a su vez mayor que el nativo, encontrándose diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ). En el contenido de amilosa aparente, hubo diferencias estadísticamente significativas entre el almidón nativo y los modificados, disminuyendo su contenido después de las modificaciones y en consecuencia aumentando el valor de amilopectina.

TABLA 1  
Composición química (g/100 g) y algunas propiedades físicas de los almidones de semillas de *Artocarpus altilis* nativo, acetilado y oxidado

Características	Almidón nativo	Almidón acetilado	Almidón oxidado
Humedad <sup>1</sup>	9,97 <sup>a</sup> ± 0,07	10,27 <sup>b</sup> ± 0,10	11,16 <sup>c</sup> ± 0,21
Cenizas <sup>1</sup>	0,15 <sup>a</sup> ± 0,05	0,11 <sup>b</sup> ± 0,01	0,14 <sup>a</sup> ± 0,01
Fibra cruda <sup>1</sup>	0,005 <sup>a</sup> ± 0,00	0,002 <sup>b</sup> ± 0,00	0,003 <sup>b</sup> ± 0,00
Proteína <sup>1</sup> (N x 6,25)	0,36 <sup>a</sup> ± 0,05	0,15 <sup>b</sup> ± 0,02	0,06 <sup>c</sup> ± 0,01
Grasa cruda <sup>1</sup>	0,20 <sup>a</sup> ± 0,05	1,78 <sup>b</sup> ± 0,75	0,44 <sup>c</sup> ± 0,06
Amilosa <sup>1</sup>	4,90 <sup>a</sup> ± 0,26	3,67 <sup>b</sup> ± 0,15	4,54 <sup>c</sup> ± 0,06
Amilopectina <sup>2</sup>	95,10	95,46	96,33
pH <sup>1</sup>	5,20 <sup>a</sup> ± 0,93	5,15 <sup>a</sup> ± 0,06	7,17 <sup>b</sup> ± 0,06
Acidez (meq NaOH/g) <sup>1</sup>	0,005 <sup>a</sup> ± 0,00	0,005 <sup>b</sup> ± 0,00	0,002 <sup>c</sup> ± 0,00

Letras diferentes en una misma fila denotan diferencias significativas ( $p < 0,05$ )

Base seca (excepto humedad)

<sup>1</sup>Valor promedio ± desviación estándar (n= 3) <sup>2</sup>Calculado por diferencia: 100 - % de amilosa

### Acidez titulable y pH

El almidón oxidado fue el que presentó el menor valor de acidez titulable y el mayor valor de pH, en comparación con el acetilado y nativo, no encontrándose diferencias estadísticamente significativas en pH entre el almidón nativo y acetilado, pero sí con respecto al almidón oxidado (Tabla 1).

### Poder de hinchamiento, solubilidad y absorción de agua del almidón

Como se esperaba los valores de poder de hinchamiento se incrementaron con el aumento de temperatura, presentándose el mayor valor a los 95°C (Tabla 2). La suspensión de almidón acetilado mostró mayor poder hinchamiento a las temperaturas estudiadas, en comparación con el almidón nativo y el oxidado, no observándose diferencias entre estos dos últimos. En tal sentido, se puede inferir que el almidón oxidado no tuvo un nivel de oxidación

tal que produjera un efecto significativo en el poder de hinchamiento.

El almidón acetilado presentó el mayor valor de absorción de agua (Tabla 2), entre 60 y 95°C, mientras que los almidones nativo y oxidado presentaron valores similares entre sí, también presentó el valor más alto de solubilidad a todas las temperaturas estudiadas con respecto al almidón nativo; sin embargo, no hubo diferencias entre el almidón nativo y el oxidado.

### Perfil amilográfico

Estos resultados se presentan en la Tabla 3. El almidón acetilado presentó la menor temperatura inicial de gelatinización (TIG) (69,3°C) mientras que el almidón oxidado mostró una TIG de 79°C muy similar al almidón nativo (79,6°C). Asimismo, el almidón acetilado presentó el mayor valor de viscosidad máxima (B) (934UB), seguido del almidón nativo (654 UB) y del almidón oxidado (611 UB).

TABLA 2  
Propiedades fisicoquímicas de almidones de semillas de *Artocarpus altilis* nativo, acetilado y oxidado

Temp (°C)	Poder de Hinchamiento <sup>1</sup>			Absorción de agua <sup>1</sup> (g/100g)			Sólidos solubles <sup>1</sup> (g/100g)		
	Nativo	Acetilado	Oxidado	Nativo	Acetilado	Oxidado	Nativo	Acetilado	Oxidado
60	2,9 ± 0,08	4,6 ± 0,20	2,7 ± 0,22	1,9 ± 0,08	3,5 ± 0,75	1,7 ± 0,72	0,8 ± 0,06	4,5 ± 0,25	0,8 ± 0,05
70	3,0 ± 0,05	14,2 ± 0,19	3,0 ± 0,20	2,0 ± 0,05	13,2 ± 0,29	2,0 ± 0,33	1,6 ± 0,03	13,8 ± 0,58	1,2 ± 0,01
80	7,3 ± 0,05	22,9 ± 0,22	8,8 ± 0,33	6,3 ± 0,04	21,9 ± 0,19	7,8 ± 0,82	5,8 ± 0,09	24,7 ± 0,96	7,7 ± 0,09
90	12,9 ± 0,10	26,0 ± 0,18	13,9 ± 0,25	11,9 ± 0,08	25,0 ± 0,27	12,9 ± 0,56	19,7 ± 0,09	27,0 ± 0,64	14,4 ± 0,05
95	16,0 ± 0,09	30,5 ± 0,21	16,2 ± 0,35	15,1 ± 0,06	29,4 ± 0,55	15,5 ± 0,29	23,1 ± 0,02	32,9 ± 0,6	17,4 ± 0,05

<sup>1</sup>Valor promedio ± desviación estándar (n=3)

Temp: temperatura

TABLA 3  
Perfil amilográfico de los almidones de semillas de *Artocarpus altilis* nativo, acetilado y oxidado (6,0 g/100 ml)

Parámetros	Nativo	Acetilado	Oxidado
A= Comienzo de la gelatinización (°C)	79,6	69,3	79,0
B= Viscosidad máxima (UB)	654	934	611
C= Viscosidad a 95°C (UB)	554	635	375
D= Viscosidad a 95°C x 5 min. (UB)	633	610	611
E= Viscosidad a 50°C (UB)	807	994	767
F= Viscosidad a 50°C x 1 min.(UB)	842	1086	784
Estabilidad "Breakdown" (B-D) (UB)	21	324	0
Asentamiento ó "Setback" (E-B) (UB)	153	60	156

UB= Unidades Brabender

En relación con la estabilidad (breakdown), el almidón acetilado (324 UB) fue menos estable que el almidón nativo (21 UB); el almidón oxidado (0 UB) presentó mayor estabilidad. La viscosidad al final del período de enfriamiento (a 50°C) (E) y al final del proceso (F) para cada una de las suspensiones de los almidones en estudio, fue 807 UB y 842 UB para el almidón nativo, 994 UB y 1086 UB para el acetilado y 767 UB y 784 UB para el oxidado. El almidón acetilado presentó el mayor valor de viscosidad a 50°C (994 UB), mientras que los almidones oxidado y nativo presentaron viscosidades de 767 y 807 UB, respectivamente.

En cuanto al asentamiento (setback), el almidón acetilado presentó un valor mucho menor (60 UB) en comparación con el nativo y oxidado (153 y 156 UB, respectivamente).

### Sinéresis

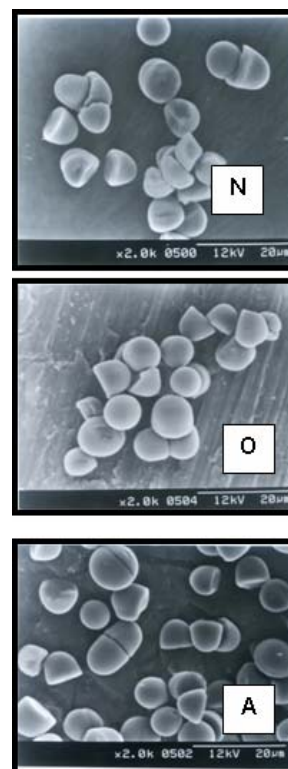
La estabilidad de los geles de almidón de *A. altilis* nativo, oxidado y acetilado fue evaluada cualitativamente después de ser sometidos a refrigeración a 4°C por 24 horas, presentándose sinéresis en el almidón nativo y oxidado, pero no en el acetilado. En el almidón nativo se observó la formación de un gel suave de color blanco y brillante, mientras que en el almidón oxidado se observó un gel de textura firme, opaco y

color blanco. El almidón acetilado presentó formación de un gel suave y claro, con apariencia translúcida y brillante.

### Morfometría

Las fotomicrografías obtenidas por SEM en las muestras de almidón de semillas de *A. altilis* nativo, oxidado y acetilado, mostraron que algunos gránulos de almidón se encuentran en forma individual y poseen forma irregular, la mayoría fueron ovalados, con un extremo truncado y superficies lisas (Figura 1).

FIGURA 1  
Micrografías de los almidones de semillas de *Artocarpus altilis* nativo (N), oxidado (O) y acetilado (A)



## DISCUSION

### Composición química

El incremento del porcentaje de humedad en almidon de *A. altilis*, oxidado, podría ser atribuido a la presencia de grupos carboxilo y carbonilo (8). Por otra parte, se ha señalado (18) que en almidones oxidados con hipoclorito de sodio, la presencia de grupos carboxilo en el interior de la molécula interrumpe la linealidad de la amilosa y de las secciones lineales de la amilopectina, produciendo una menor tendencia a la asociación intermolecular, fomentando la hidratación del gránulo; esto debido a la hidroficidad del grupo carboxil y de su carga aniónica.

Estudios sobre *Canavalia ensiformis* (3), y *Xanthosoma sagittifolium* (19), presentan disminución en el contenido de cenizas después de las modificaciones, como en el caso del almidón acetilado, señalando que esta reducción podría atribuirse a los lavados realizados, así como a las diversas degradaciones químicas ocurridas en los procesos de modificación. Igualmente, la fibra presentó resultados similares al *A. altilis*, variedad sin semilla (8) y *Canavalia ensiformis* (3). También hubo disminución en el contenido de proteínas en los almidones modificados químicamente, lo cual podría atribuirse a una precipitación de las proteínas periféricas y en consecuencia su solubilización durante las etapas posteriores del proceso de modificación (3).

Los resultados del contenido de amilosa concuerdan con los reportados por otros investigadores en almidones de Canavalia y arroz acetilados (7,20) y en almidón de papa, maíz y arroz oxidados (21). Se infiere que la disminución en el contenido de amilosa aparente en el almidón acetilado se produjo por la introducción de grupos acetilos, que podrían impedir la estructura de doble hélice en algunas regiones, disminuyendo así el complejo amilosa-yodo. Sin embargo, se ha reportado un aumento no estadísticamente significativo del contenido de amilosa posterior a la modificación por acetilación en almidón de arroz (2), quizás atribuida a diferencias en el origen botánico.

En el almidón de semillas de fruto de pan oxidado, la disminución del contenido de amilosa fue un poco menor si se compara con el almidón acetilado, pudiéndose inferir que los enlaces glucosídicos de la fracción de amilosa fueron menos susceptible a la oxidación y por ende se forma mejor el complejo amilosa-yodo.

### Acidez titulable y pH

Las diferencias en acidez y pH (Tabla 1) pudieran ser atribuidas al proceso de modificación debido al uso de HCl. Los valores de acidez titulable para el almidón oxidado fueron diferentes a los reportados por otros autores, pero su incremento posiblemente se deba a la introducción de grupos carboxílicos en las moléculas del almidón, mientras que la

reducción del pH en almidones acetilados sea la consecuencia de la hidrólisis ácida de los gránulos de almidón (3).

El almidón nativo de *A. altilis* variedad sin semilla (11), presentó un pH de 5,51 y se reportan valores de 6,11 y 4,90 para almidones de batata nativo y acetilado. También, se señalan valores de pH en almidones nativos, acetilados y oxidados de arroz de 7,07, 6,12 y 6,93, respectivamente (3), lo que permite inferir que los resultados obtenidos dependen de la fuente del almidón y del grado o nivel de las modificaciones obtenidas.

### Poder de hinchamiento, solubilidad y absorción de agua del almidón

El poder de hinchamiento está relacionado con la unión asociativa dentro del gránulo de almidón, y aparentemente la fuerza y carácter de la red micelar está relacionada con el contenido de amilosa en el almidón; un contenido bajo de amilosa produce alto poder de hinchamiento (22); y esto se corresponde con los bajos valores de amilosa obtenidos en este estudio. Como resultado directo del hinchamiento del gránulo, hay un incremento en la solubilidad del almidón.

### Solubilidad

Los valores de solubilidad entre 60 y 95°C, para el almidón nativo de semillas de *A. altilis*, aumentan con la temperatura, siendo comparables con los reportados para *Canavalia ensiformis* (3). El incremento podría atribuirse al contenido de amilosa, debido a que esta se solubiliza y sale al exterior del gránulo de almidón hinchado. El contenido de sólidos solubles para los almidones estudiados, presentan la misma tendencia observada en la capacidad de absorción de agua y en el poder de hinchamiento.

Este comportamiento de los almidones acetilados y oxidados podría ser debida a que la modificación puede producir un debilitamiento de las fuerzas de enlace intragranular (8). Asimismo, la temperatura causa aumento de la movilidad de los gránulos de almidón, lo cual facilita la dispersión de las moléculas de almidón en el agua, produciendo un incremento en la solubilidad.

Esta característica del almidón acetilado, está muy relacionada con lo reportado por González y Pérez (20), referente a los valores de poder de hinchamiento, absorción de agua y solubilidad más altos presentados por el almidón acetilado de arroz en comparación con su respectivo nativo, ya que la introducción de grupos acetilos en el almidón, pueden facilitar el acceso del agua a las zonas amorfas. Igualmente, se ha señalado que el índice de absorción de agua y poder de hinchamiento, dependen de las fuerzas que afectan el arreglo intragranular de la estructura química, el tamaño granular y la temperatura a la cual es sometida la suspensión de almidón (23).

### Absorción de agua

El incremento de la temperatura causó un aumento del índice de absorción de agua, pues además de producir un rompimiento de las fuerzas intragranulares de la región amorfa, también conduce al inicio del desdoblamiento de las regiones con doble hélice y al rompimiento de las estructuras de amilopectina con lo cual se va generando una desorganización de la estructura del gránulo.

Las diferencias observadas en los valores de absorción de agua y poder de hinchamiento para el almidón acetilado, son explicadas por la introducción de grupos acetilos en las moléculas que conforman el almidón, ya que estos al ser de naturaleza voluminosa causan un desarreglo intragranular por impedimento estérico, facilitando el acceso de agua a la región amorfa (2). Al ser aplicado calor a las suspensiones de almidón acetilado, se disminuye la cantidad de energía para romper la integridad de los enlaces que mantenían a la región amorfa, debido al desarreglo intragranular; en consecuencia, el volumen de agua absorbido, se tradujo en un mayor hinchamiento de los gránulos de almidón y lixiviación del material intragranular por efecto del incremento de temperatura.

### Perfil amilográfico

#### Temperatura inicial de gelatinización (TIG)

Los resultados sugieren que la introducción de grupos acetilos causó la desorganización de la estructura interna de los gránulos, por interferir en la disminución de los puentes de hidrógeno intra e inter. molecularmente establecidos en las regiones amorfas de los gránulos de almidón. Los resultados obtenidos en esta investigación son similares a los valores de TIG del almidón nativo de *A. atilis* variedad sin semilla (11).

La disminución de la TIG en almidón de *A. atilis* variedad sin semilla, oxidado y acetilado ha sido reportada, producto del debilitamiento y desintegración estructural durante los procesos de modificación (8); también se señalan resultados similares para el Cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*), modificado (19).

#### Viscosidad máxima

El alto valor de viscosidad (B) obtenido podría ser el efecto de la introducción de grupos acetilos que reducen la magnitud y el tipo de fuerza que mantienen estable la red intragranular, se produce mayor lixiviación de amilosa al medio circundante, además sugiere que el almidón nativo presentó la mayor asociación interna (4).

La disminución de la viscosidad por oxidación pudo ser causada por el desdoblamiento parcial de los enlaces glucosídicos dando como resultado una disminución de la longitud de las cadenas de las moléculas de almidón (8). Por otra parte, estudios en almidón de yuca, reportan reducción

en la viscosidad máxima y viscosidad de la pasta en caliente por oxidación y acetilación (24).

La red parcialmente degradada del gránulo pudo no ser resistente al tratamiento y por ende se infiere que no es capaz de mantener la integridad del gránulo de almidón, de tal manera que se produce una viscosidad menor. Cuando se enfrían las pastas, el aumento en viscosidad es una propiedad de la tendencia a la reasociación de las moléculas de almidón. Este fenómeno es determinado en gran parte por la afinidad de los grupos oxidrilos de una molécula a otra. Los almidones modificados, siendo sujetos a reordenamiento y al cambio de configuración, son menos propensos a tal reasociación. La introducción de los grupos funcionales para sustituir los grupos oxidrilos, agrupan la formación de los límites de tales fuerzas obligatorias (19).

#### Estabilidad (Breakdown)

La estabilidad (breakdown) es un valor que da idea de la fragilidad de los gránulos de almidón durante el calentamiento frente a determinadas fuerzas de corte; los gránulos muy frágiles producen un pico de viscosidad seguido por una caída bien definida de ésta, ya que se destruyen fácilmente con la pérdida de viscosidad. En este sentido, a mayor valor del Breakdown menor será la estabilidad frente a las fuerzas de corte durante el período de calentamiento (3). La menor estabilidad presentada por el almidón acetilado, evidenció el efecto de la desorganización intragranular provocada por la introducción de grupos acetilos, los gránulos se destruyen más fácilmente, por ser más susceptibles a las fuerzas térmicas o mecánicas aplicadas, indicando que las fuerzas de enlaces entre los gránulos de almidón no son tan fuertes. Esta menor estabilidad también la presentaron almidones de *Canavalia ensiformis* oxidados y acetilados (3).

El incremento gradual de la viscosidad durante el período de enfriamiento se debe al restablecimiento de los puentes hidrógeno entre las moléculas de amilosa y amilopectina, dando lugar a la consistencia tipo gel, por la pérdida de calor en el sistema y al proceso de retrogradación que se genera. Este incremento de la viscosidad indica la tendencia de varios constituyentes presentes en la pasta caliente (gránulos hinchados, fragmentos de gránulos hinchados, moléculas de almidón coloidal y dispersas) para asociarse o retrogradar mientras la temperatura de la pasta disminuye.

#### Asentamiento (Setback)

El término asentamiento (setback) está relacionado con la tendencia de los elementos presentes en la pasta caliente a asociarse o retrogradar cuando la temperatura de la pasta disminuye; es un índice que permite estimar el grado de retrogradación que ha sufrido la suspensión de almidón. Así, a mayor valor de este índice mayor tendencia del almidón a retrogradar. Cada almidón tiene una tendencia diferente a la

retrogradación, la cual está relacionada con el contenido de amilosa, la longitud de esta molécula y el estado de dispersión de las cadenas lineales (17), a mayor contenido de amilosa, mayor posibilidad a retrogradar.

La acetilación normalmente reduce la viscosidad de las pastas (7), sin embargo esto no ocurrió en este estudio, probablemente debido a la naturaleza del almidón y al método de esterificación empleado. Los resultados muestran menor tendencia del almidón acetilado a la retrogradación que los almidones nativo y oxidado.

Del estudio de los amilogramas se puede inferir que el almidón acetilado es el de más fácil cocción; presentó menor temperatura de gelatinización, así como menor tendencia a la retrogradación, mientras que en el caso del almidón oxidado, hubo una mayor estabilidad de la pasta, disminución de la viscosidad máxima y una tendencia a la retrogradación similar al almidón nativo.

### Morfometría

Las modificaciones químicas no afectaron la forma definida de los gránulos de almidón. En algunos gránulos de almidón se apreciaron algunas grietas, las cuales pueden ser atribuidas a un efecto directo durante el secado al aire (19). Kuakpetoon y Wang (21), señalaron que la oxidación con diferentes niveles de hipoclorito de sodio, no provocaba cambios significativos en la morfología del gránulo de almidón.

Estudios en almidón de maíz y batata acetilados mostraron alteraciones en la morfología del gránulo, aunque a niveles muy bajos. El grado de la alteración puede depender de la concentración usada durante el tratamiento y de la resistencia que presente cada tipo de gránulo (25). En evaluación de almidones de arroz acetilados, se encontró que los gránulos tienden a formar agregados y la superficie podía llegar a ser áspera (2, 20). Sin embargo, ciertos agrupamientos, deformación y el aspecto áspero de la superficie del gránulo, pueden ser resultado de la gelatinización superficial por la adición de NaOH para mantener las condiciones alcalinas, durante la adición del anhídrido acético (26).

### CONCLUSIONES

La acetilación y la oxidación del almidón de semillas de *A. altilis* producen cambios de diferente intensidad en las características químicas, físicas y funcionales, en comparación con el almidón nativo. Los mayores cambios observados en el almidón acetilado, especialmente en las propiedades reológicas, sugieren la utilidad de este almidón en sistemas alimenticios que requieran una rápida viscosidad, así como en productos que conlleven procesos de refrigeración, debido a su baja tendencia a la retrogradación. El nivel de oxidación no fue suficiente para producir cambios favorables y más marcados en las propiedades del almidón.

### REFERENCIAS

1. Bello-Pérez L, Contreras-Ramos S, Romero-Manilla R, Solorza-Feria J, Jiménez-Aparicio A. Propiedades químicas y funcionales del almidón modificado de plátano *Musa paradisiaca* L. (Var. Macho). *Agrociencia* 2002; 36:169-180.
2. Singh NS, Singh N. Characteristic of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. *J Food Engineering* 2005;70: 117-127.
3. Lawal OS, Adebawale KO. Physicochemical characteristics and thermal properties of chemically modified jack bean (*Canavalia ensiformis*) starch. *Carboh Polym* 2005;60:331-341.
4. Singh J, Kaur L, McCarthy O.J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications. *Food Hydrocoll* 2007;21:1-22.
5. Thomas D, Atwell W. 1999. Starch structure in: Practical guide for the food industry. Eagan Press Handbook Serie. St Paul Mn. USA. pp. 49-86.
6. Agboola SO, Akingbala JO y Oguntimein GB. Physicochemical and functional properties of low DS cassava starch acetates and citrates, *Starch/ Starke* 1991;43:62-66.
7. Betancur-Ancona D, Chel-Guerrero L, Cañizares-Hernandez E. Acetylated and characterization of *Canavalia ensiformis* Starch. *J Agric Food Chem* 1997;45: 362-378.
8. Adebawale KO, Olu-Owolabi BI, Olawumi EK, Lawal OS. Functional properties of native, physically and chemically modified breadfruit (*Artocarpus altilis*) starch. *Ind Crops Prod* 2005;21: 343-351
9. Sangseethong K, Lertpanit S, Sriroth, K. Hypochlorite oxidation of cassava starch. *Starch/Starke* 2005; 58(2): 53-54.
10. Badui DS. Química de los Alimentos. 3ª Edición, México. Editorial. Alhambra Mexicana. pp. 429. 1999.
11. Rincón AM, Padilla FC. Physicochemical properties of Venezuela Bread fruit (*A. altilis*) Starch. *Arch Latinoamer Nutr* 2004;54(4): 449-456.
12. American Association of Cereal Chemists (AACC). 1995. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists. 9th. Ed. The American Association of Cereal Chemists. St. Paul, Minn. USA.
13. Association of Official Analytical Chemists (AOAC). 2000. Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists International. 17th Ed. Editor Horwitz, W. Maryland, USA.
14. Goshima G, Abe M, Sato N, Ohashi K, Tsuge H. Amylographic reproducibility of defatted potato starch by the reintroduction of lipid. *Starch /Starke* 1985; 37: 14-14.
15. Ratnayake W, Hoover R, Shahidi F, Perera C, Jane J. Composition, molecular structure, and cultivar physicochemical properties of starches from four field (*Pisum sativum* L.) cultivars. *Food Chem* 2001; 74: 189-202.
16. Rincón CA, Pérez SE. Characterization of Drum Drying Pregelatinized Amaranth Starch. *Rev Fac de Farmacia* 2002 ;65(2): 39-45.
17. Bou Rached L, Vizcarrondo C, Rincón AM, Padilla F. Evaluación de harinas y almidones de mapuey (*Dioscorea*

- trifida L.*), variedades blanco y morado. Arch Latinoamer Nutr 2006;56:375-383.28.
18. Wurzburg OB. Modified Starches. En: Alistair, M. S. Food Polysaccharides and Their Applications. Editorial Board. New York. pp. 67-93. 1995.
  19. Lawal OS. Composition, physicochemical properties and retrogradation characteristics of native, oxidised, acetylated and acid-thinned new cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) starch. Food Chem 2004;87:204-218.
  20. González, Z, Pérez, E. Effect of acetylation on some properties of rice starch. Starch/Starke 2002;54:148-154.
  21. Kuakpetoon D, Wang Y. Characterization of different Starches oxidized by hypochlorite. Starch/ Stärke 2001;53: 211-218.
  22. Adebawale KO, Afolabi TA, Lawal OS., Isolation, chemical modification and physicochemical characterisation of bambarra groundnut (*Voandzeia subterranean*) starch and flour. Food Chem 2002;78:305-311.
  23. Chen Z, Schols H, Voragen G. Physicochemical Properties of starches obtained of three varieties of Chinese sweet potatoes. J Food Sci 2003; 58: 431-437.
  24. Atichokudomchai N, Shobsngob C, Padvaravinit, S. Morphological properties of acid-modified tapioca starch. Starch/ Starke 2000;52: 283-289.
  25. Singh J, Kaur L, Singh N. Effect of acetylation on some properties of corn and potato starches. tarch/Starke 2004;56: 586-601.
  26. Singh N, Chawla D, Singh J. Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch. Food Chem 2004.;86: 601-608.

Recibido: 26-06-2007

Aceptado: 05-10-2007