

**EFFECTO DE LA ACETILACIÓN EN LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y FUNCIONALES DE ALMIDONES DE YUCA (*Manihot esculenta* Crantz) Y ÑAME (*Dioscorea alata* cv. *Diamante* 22)****EFFECT OF ACETYLATION ON STRUCTURAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF STARCHES FROM CASSAVA (*Manihot esculenta* Crantz) AND YAM (*Dioscorea alata* cv. *Diamante* 22)**

J.G. Salcedo-Mendoza, M.C. Rodríguez-Lora, J.A. Figueroa-Flórez\*

Universidad de Sucre. Facultad de Ingeniería. Sincelejo, Sucre, Colombia. Puerta roja, Carrera 28 # 5-267.

Recibido 21 de enero de 2016; Aceptado 22 de junio de 2016

**Resumen**

La acetilación es una modificación química por esterificación que produce en los gránulos de almidón cambios en la estructura y consecuentemente, en sus características funcionales. En esta investigación para evaluar el efecto de la modificación, almidones nativos de yuca (ANY) y ñame (ANN) fueron tratados con anhídrido acético a diferentes tiempos de reacción (10 y 240 min). Se encontraron diferencias significativas en los grados de sustitución (GS) en relación al tiempo de reacción y las especies en estudio ( $p < 0.05$ ). Mediante análisis de infrarrojo con transformada de Fourier se corroboró la modificación efectuada encontrándose una señal a  $1087 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento de enlace C-O de los grupos acetilos. Los patrones de difracción exhibidos después de la modificación fueron muy similares a los nativos, presentando el almidón nativo de yuca patrón tipo A, y almidón nativo de ñame tipo B. Las microfotografías mostraron leves laceraciones producidas por la modificación en la superficie de los gránulos. Las propiedades funcionales como absorción de agua, solubilidad y poder de hinchamiento aumentaron cuando incrementó el grado de sustitución. La introducción de grupos acetilos en la estructura del almidón, provocó una disminución de la temperatura de gelatinización, mayor estabilidad y mayor tendencia a la retrogradación.

**Palabras clave:** modificación, grado de sustitución, acetilo, estructura, propiedades funcionales.

**Abstract**

Acetylation is a chemical modification by esterification which causes in the starch granules changes in the structure and consequently in its functional characteristics. In this study to evaluate the effect of the modification, native cassava starch (NCS) and yam (NYS) were used with acetic anhydride at different reaction times (10 to 240 min). Significant differences were found in the degree of substitution (DS) in relation to the reaction time and the species into study ( $p < 0.05$ ). Through Analysis by Fourier transform infrared, the modification was proved where a signal to  $1087 \text{ cm}^{-1}$  corresponding to stretching C-O bond of acetyl groups was found. Diffraction patterns exhibited after the modification were very similar to the native, wherein the native cassava starch presents type A pattern and native yam starch type B pattern. The micrographs showed minor lacerations from the modification in the surface of the granules. The functional properties such as water absorption, solubility and swelling power increased when the degree of substitution increased. The introduction of acetyl groups in the starch structure, caused a decrease in gelatinization temperature, greater stability and tendency to retrogradation.

**Keywords:** modification, degree of substitution, acetyl, structure, functional properties.

## 1 Introducción

La yuca y el ñame presentan en sus raíces alto contenido de almidón, por lo que son considerados como fuentes importantes de energía. El almidón es el polisacárido de reserva, depositado en gránulos que contienen cadenas de amilosa

y amilopectina. Se utiliza por sus diversas funcionalidades en espesamiento, estabilización, texturización, gelificación, formación de película, encapsulación, la retención de agua y la extensión de la vida útil (Singh y col., 2004). Sin embargo, en su estado nativo, exhiben limitaciones en las aplicaciones industriales presentando resistencia al

\* Autor para la correspondencia. E-mail: jairo.salcedo@unisucra.edu.co

estrés bajo cizallamiento y descomposición térmica; además de una alta retrogradación y sinéresis. Estas deficiencias pueden ser superadas por la modificación de almidón, donde se han utilizado métodos físicos, químicos y enzimáticos (Mbougeng y col., 2012). Con la modificación de los almidones se busca disminuir la retrogradación, aumentar su capacidad de absorber y retener agua, mejorar la textura y aumentar la estabilidad de las pastas durante procesos de congelación-descongelación (Cereda, 2002).

El almidón acetilado se produce mediante reacción de esterificación, tratando el almidón nativo con anhídrido acético, en medio acuoso y en presencia de un catalizador alcalino (Rivas, 2012). Esta modificación altera significativamente las propiedades del biopolímero, entre las que se destaca la disminución de la temperatura de gelatinización, el retardo de la retrogradación y la mejora de la estabilidad térmica. El almidón acetilado tiene aplicaciones que están determinadas por el grado de sustitución (GS) y el porcentaje de grupos acetilo (Ac%). Almidones acetilados con un GS entre 0.01 - 0.2 considerados como bajos y que contienen 2.5% de grupos acetilos, han sido aprobados por la Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos (FDA), para su uso en alimentos para proveer estabilidad, textura (Colussi y col., 2014). Almidones acetilados con altos GS 2.0-3.0 han recibido atención para un número de aplicaciones no alimentarias tales como aglutinantes de comprimidos, filtros de cigarrillos y materiales de recubrimiento (Rivas, 2012). En estudios de almidón acetilado de yuca se ha establecido que la acetilación causa aumento en el índice de absorción de agua y la solubilidad, mientras que disminuye la temperatura de gelatinización y la entalpía de gelatinización (Mbougeng y col., 2012; Osundahunsi y Mueller, 2011). Por otro lado, los almidones de ñame presentan ciertas propiedades funcionales, entre las que se destacan la ausencia de un máximo de viscosidad, la estabilidad de suspensiones a altas temperaturas y bajos valores de pH en su estado nativo (Pacheco y Techeira, 2009).

En esta investigación se realizó una modificación química a los almidones nativos de yuca (*Manihot esculenta Crantz*) (ANY) y ñame (*Dioscórrea alata cv. Diamante 22*) (ANN) mediante reacción de acetilación con anhídrido acético variando los tiempos de reacción, para indicar su posible uso a nivel industrial de acuerdo a sus propiedades funcionales.

## 2 Materiales y métodos

### 2.1 Obtención del almidón nativo

El material vegetal utilizado en la investigación corresponde a la variedad de yuca M-Tai suministrada por la empresa Almidones de Sucre S.A.S. ubicada en el Departamento de Sucre (Colombia), y la variedad de ñame *Dioscórrea alata cv. Diamante 22*, suministrado por productores locales en la ciudad de Sincelejo (Colombia). La obtención del almidón de ñame fue realizada en la Planta de Operaciones Unitarias de la Universidad de Sucre según metodología propuesta por Salcedo y col. (2014).

### 2.2 Acetilación del almidón

El proceso de modificación de los almidones fue realizado según la metodología propuesta por Phillips, (1999) con ligeras modificaciones. Se dispersaron 50g de almidón en 116 ml de agua destilada, agitando durante 60 min a 35°C. Se añadieron 3.0 ml de anhídrido acético gota a gota a la suspensión agitada, manteniendo el pH dentro del intervalo 8.0 - 8.4 usando solución de NaOH al 3.0% (p/v). Finalizado el tiempo de reacción, la suspensión se ajustó a pH 4.5 con HCl 0.4N. El almidón obtenido fue lavado dos veces con agua destilada y centrifugado a 950 g por 10 min. Un tercer lavado se realizó con etanol al 96% (p/v). Finalmente, el almidón fue secado en un horno convectivo a 40°C por 24 h, y almacenado en recipientes sellados herméticamente.

### 2.3 Determinación de grupos acetilo (Ac) y grado de sustitución (GS)

La determinación del Ac% y GS fue realizada de acuerdo a la metodología propuesta por Wurzburg, (1986). Para el cálculo del Ac%, un gramo (1 g) de almidón modificado en base seca fue transferido a un erlenmeyer de 250 ml, al cual se agregaron 50 ml de agua destilada y dos gotas de fenolftaleína. La muestra fue neutralizada con NaOH al 0.1N. Posteriormente se adicionaron 25 ml de NaOH a 0.45N agitando vigorosamente la suspensión durante 30 min. Las muestras saponificadas fueron tituladas con HCl 0.8N utilizando fenolftaleína como indicador. Al mismo tiempo fue valorado el blanco usando almidón nativo. El porcentaje de grupos acetilos sustituidos, se determinó basado en el volumen del ácido gastado como se muestra en la Ec. (1), donde 0.043 son los miliequivalentes del grupo acetilo.

$$\text{Acetilos (\%)} = \frac{(\text{ml blanco} - \text{ml muestra}) * (N \text{ HCl} * 0,043 * 100)}{g \text{ muestra}(b. s)} \quad (1)$$

El grado de sustitución (GS) corresponde al número promedio de grupos acetilos introducidos por unidad de anhidro glucosa, calculado de acuerdo a la Ec. (2), donde el valor de 162 equivale al peso molecular de la unidad de anhidro glucosa:

$$\text{Grado de sustitución (GS)} = \frac{(162) * \text{Acetilos (\%)}}{4300 - [42 * \text{Acetilos (\%)}]} \quad (2)$$

## 2.4 Contenido de amilosa

El contenido de amilosa de las muestras de almidón (100 mg) fue analizado aplicando el método colorimétrico de yodo estandarizado, realizado por triplicado siguiendo el método ISO (2011). Se utilizó como estándar para la curva de calibración amilosa de papa procedente de Sigma Aldrich (St Louis, MI USA). La absorbancia de las muestras de almidón-yodo se midió a 620 nm.

## 2.5 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo del almidón nativo y almidones modificados se obtuvieron utilizando un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (Thermo scientific referencia Nicolet iS5 Transmisión iD1) en la región de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La formación de los cristales se hizo mediante la mezcla de 20 mg de almidón con KBr en una proporción de 1:5 (almidón: KBr). Se recogieron treinta y dos lecturas a una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  (Rivas y col., 2008).

## 2.6 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de los materiales se obtuvieron mediante un difractómetro de rayos X (Panalytical referencia X'Pert Pro MPD). Las muestras fueron previamente maceradas y colocadas en portamuestras de aluminio (15x10 mm, espesor 0.15 cm). El difractómetro operó a 1.8 kW y a una corriente de 40 mA. El alcance de detección se ajustó de 4 a 35°. Para cuantificar la cristalinidad, fue utilizada una adaptación del método propuesto por Nara y Komiya, (1983) para materiales semi-cristalinos, el cuál determina la relación del área de los

picos de absorción de las regiones cristalinas respecto al área total de la muestra, mediante cálculo integral según Frost y col. (2009). El grado de cristalinidad se calculó utilizando la Ec. (3):

$$\text{Grado de cristalinidad (\%)} = \left( \frac{A_C}{A_C + A_A} \right) \times 100 \quad (3)$$

Donde  $A_C$  corresponde al área cristalina de los picos de absorción y  $A_A$  es el área amorfa del difractograma.

## 2.7 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las muestras fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-5600 LV) de acuerdo a la metodología propuesta por Chang y col. (2014). Las muestras estuvieron fijadas sobre un portamuestras con cinta de carbón electro-conductiva, cubiertas con una aleación de platino/oro. Las condiciones de observación de las muestras se establecieron a 15 kV y 30 mA. Las imágenes de los gránulos de almidón fueron capturadas a una magnificación de 1000X y 2000X.

## 2.8 Índice de absorción de agua (IAA), índice de solubilidad en agua (ISA) y poder de hinchamiento (PH)

La determinación de IAA, ISA y PH se desarrolló según metodología propuesta por Anderson y col. (1969), con algunas modificaciones. Un gramo (1g) de almidón en base seca, fue depositado en un tubo de centrífuga previamente tarado. A este tubo se le adicionaron 25 ml de agua destilada, precalentada a 60°C. La suspensión fue colocada en un baño de agua a 60°C durante 30 min, y se agitó manualmente a los 10 min de iniciado el calentamiento. Seguidamente fue llevada a centrifugación a 565 g durante 15 min. Luego, se extrajo el sobrenadante (almidón soluble) y se determinó el volumen total (V). Posteriormente, una muestra de 10 ml del sobrenadante fue depositada en una caja de Petri previamente pesada y sometida a secado en un horno a 70°C durante 16 h. Se registró el peso de la caja de Petri con el material soluble y del tubo de centrífuga que contenía el gel (almidón insoluble). IAA, ISA y PH se estimaron a partir de

las Ecs. (4)-(6).

$$IAA = \frac{\text{peso del gel (g)}}{\text{Pesomuestra(g)bs}} \quad (4)$$

$$ISA = \frac{\text{Peso soluble (g)} \times V/10}{\text{Peso muestra (g) bs}} \quad (5)$$

$$PH = \frac{\text{Peso del gel (g)}}{\text{Peso muestra (g)-Peso soluble (g)}} \quad (6)$$

## 2.9 Comportamiento de las pastas en frío y caliente

Para determinar el perfil de viscosidad de las dispersiones de los almidones se empleó la técnica propuesta por la AACCC (2000), utilizando un reómetro (Anton Paar, MCR 302, Austria). Dos gramos (2g) de almidón en base seca, disueltos en 25 ml de agua destilada fueron depositados en un portamuestra aluminizado, agitando hasta homogenizar la suspensión. La temperatura a 50°C fue mantenida durante un minuto, luego elevada a 95°C en 7.5 min, se mantuvo en 95°C durante 5.0 min, inmediatamente se enfrió a 50°C en 7.5 min, y finalmente se mantuvo a 50°C durante dos min. La velocidad del husillo (Anton Paar, ST24-2D/2V, Austria) fue de 960 rpm durante los primeros 10 s, permitiendo dispersar uniformemente la suspensión de almidón, y luego reducida a 160 rpm para el resto del experimento (Montoya y col., 2012).

## 2.10 Análisis estadístico

Para el análisis estadístico de los resultados se empleó un diseño multifactorial categórico. El primer factor corresponde a las especies de materias primas amiláceas con dos niveles: yuca y ñame diamante 22.

El segundo factor corresponde al tiempo de reacción, con dos niveles: 10 y 240 min. Para selección de esta variable se tuvieron en cuenta los estudios realizados por Mbougoung y col. (2012) y Rivas y col. (2009). Los resultados se estudiaron estadísticamente mediante análisis de varianza y test de comparación de medias de Tukey a un nivel de 5% significancia utilizando el software Statgraphics Centurion versión XVII.I.

## 3 Resultados y discusión

### 3.1 Determinación de grupos acetilo y grado de sustitución

Los GS en almidones acetilados de yuca y ñame (Tabla 1), aumentan significativamente a medida que se incrementa el tiempo de modificación ( $p < 0.05$ ). Este mismo comportamiento fue encontrado en almidones acetilados de plátano, argumentando que a mayor tiempo de reacción, una mayor cantidad de grupos acetilos se introdujeron en la molécula del almidón (Rivas y col., 2009). Por otro lado, se estableció que existen diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) del GS entre especies. El almidón acetilado de ñame diamante 22, presentó mayor GS que el almidón de yuca. Los valores obtenidos en esta investigación fueron similares a los reportados por Mbougoung y col. (2012) en almidones de yuca tratados durante 10 min. La variación en el GS entre especies, probablemente se deba al contenido de amilosa y a su forma de empaquetamiento en las regiones amorfas, así como también a la configuración de las cadenas de amilosa-amilopectina, que podrían afectar la reacción de sustitución en las unidades de glucosa dentro de las macromoléculas de almidón (Huang y col., 2007).

**Tabla 1.** Porcentaje de acetilación, grado de sustitución, contenido de amilosa y grado de cristalinidad para almidones acetilados de yuca y ñame.

Especie	Tiempo de reacción	Contenido de amilosa (%)	Acetilo (%)	GS	GC (%)
Yuca	Nativo	19,21	-	-	54 ± 0,007a(c)
	10 min	19,48	0,25 ± 0,23	0,01 ± 0,008a(d)	54 ± 0,0063a(c)
	240 min	19,60	0,93 ± 0,10	0,037 ± 0,004b(d)	52 ± 0,006b(c)
Ñame	Nativo	25,47	-	-	51 ± 0,013a(e)
	10 min	25,46	0,36 ± 0,31	0,013 ± 0,011a(e)	51,2 ± 0,0063a(e)
	240 min	25,51	1,51 ± 0,18	0,058 ± 0,006b(e)	49,6 ± 0,0063b(e)

Media aritmética de tres replicas ± error estándar. Medias en una columna con diferente letra son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ) pruebas Tukey HSD al 5%. GS: Grado de sustitución. GC: Grado de cristalinidad determinado por Difracción de Rayos X (%). Igualdad en la primera letra de cada columna indica que no existe diferencia significativa respecto al tiempo de reacción. Igualdad en la segunda letra de cada columna indica que no existe diferencia significativa respecto a las especies.

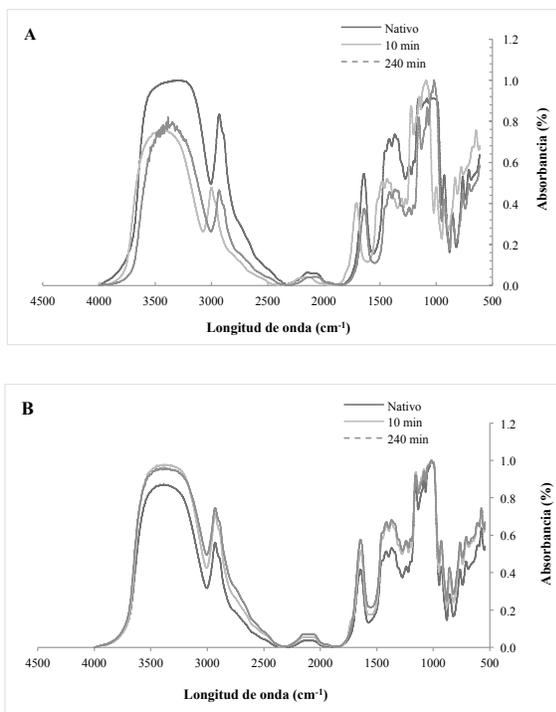


Fig. 1. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) del almidón de nativo y acetilado de A) yuca y B) ñame.

Islam y *col.* (1974) argumentan que el proceso de esterificación con anhídrido acético empieza con la degradación parcial de la zona amorfa en la superficie de los gránulos de almidón.

### 3.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros de FT-IR en almidones nativos y acetilados de yuca y ñame se muestran en la Fig. 1. Luego de la reacción de acetilación se observó en ambas especies una variación en las señales de absorbancia por estiramiento en el rango de longitud de onda de 3000 a 3900  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al grupo OH y de 2000 a 2850  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la tensión CH de la unidad de anhidro glucosa de las moléculas de almidón (Xu y *col.*, 2004). Este cambio se puede reflejar por la introducción del grupo acetilo en el carbono 6. La banda entre 1650 y 1645  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones por flexión del grupo OH debido a la introducción de grupos acetilo en el almidón, el cambio en la absorbancia permite corroborar que se realizó la acetilación en las diferentes muestras por el anhídrido acético (Xu y Hanna, 2005).

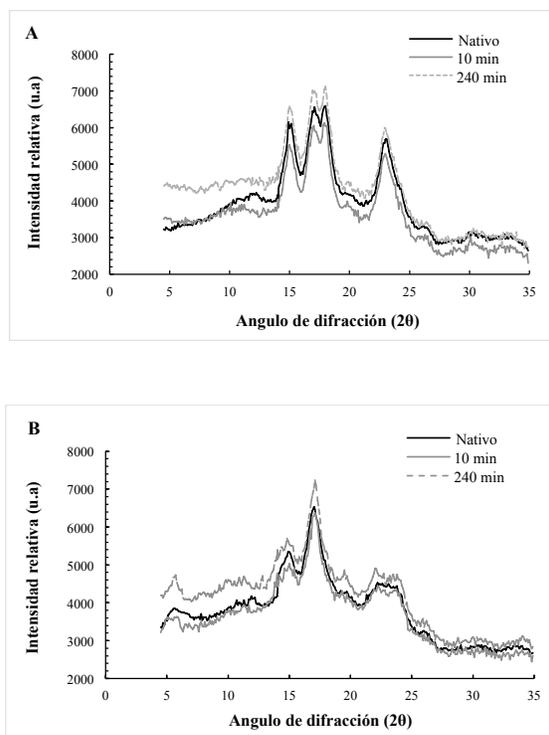


Fig. 2. Difractogramas de rayos X en almidones nativo y acetilados de A) yuca y B) ñame.

La región espectral entre 1251  $\text{cm}^{-1}$  y 1255  $\text{cm}^{-1}$  es una señal típica de tensión del enlace C-O de grupos acetilos (Mano y *col.*, 2003) la cual aparece para almidones acetilados de 10 min. La banda a 1087  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento de grupo C-O que aparece fuertemente en los almidones acetilados.

### 3.3 Cristalinidad

El ANY presentó un patrón de difracción tipo A (Fig. 2A), con picos de difracción de mayor intensidad en los ángulos  $2\theta$  de 15°, 17°, 18° y 23° (Sudhakara y *col.*, 2014), que corresponden a las dobles hélices empaquetadas en forma monoclinica y con presencia en su estructura entre 4-8 moléculas de agua. El ANÑ presentó un patrón de difracción tipo B (Fig. 2B) debido a la presencia de picos característicos de mayor intensidad en los ángulos  $2\theta$  de 5°, 6°, 17°, 22° y 24°, que responden a las dobles hélices arregladas en forma hexagonal y con presencia en su estructura de 36 moléculas de agua (Espinosa, 2008). Resultados similares fueron reportados en estudios donde patrones tipo A incluía almidón nativo de la especie *Manihot*; mientras que el tipo B está representado por almidones nativos

de diferentes especies de ñame entre ellas *Dioscorea alata* (Techeira, 2008). Los almidones acetilados de yuca y ñame diamante 22, mantuvieron los patrones de difracción característicos de almidones nativos, indicando que gran parte de los grupos acetilos se introdujeron principalmente en las regiones amorfas del gránulo. Xu y col., 2004 reportan que almidones de maíz con bajo GS muestran perfiles de cristalinidad similares al del nativo. El GC disminuyó con la acetilación (Tabla 1), probablemente debido a que al reemplazar grupos hidroxilo por grupos acetilo en el gránulo de almidón, se reduce la formación de enlaces de hidrogeno inter e intramoleculares, lo que resulta en la destrucción de la estructura cristalina original (Diop y col., 2011).

### 3.4 Microfotografía de barrido electrónico (MEB)

La MEB se utiliza para detectar cambios morfológicos en el gránulo causados por la modificación, en comparación con almidones nativos. En la Fig. 3A se observó que los gránulos de ANY presentan formas esféricas con extremos truncados y algunos formas ovaladas, similar a lo reportado por Sívoli y col. (2012). Los gránulos de ANÑ (Fig. 3B) presentaron formas mayormente ovaladas y elipsoidales análogas a las establecidas por Moorthy (2001). La acetilación causó leves cambios en la superficie externa de los gránulos (Fig. 3A, 3B), sin embargo, mantuvieron su morfología. Esto puede deberse a que la reacción de acetilación se produce preferiblemente en la región amorfa del gránulo y a la pobre penetración del anhídrido acético debido a la ausencia de poros o canales (Chung Wai y Solarek, 2009).

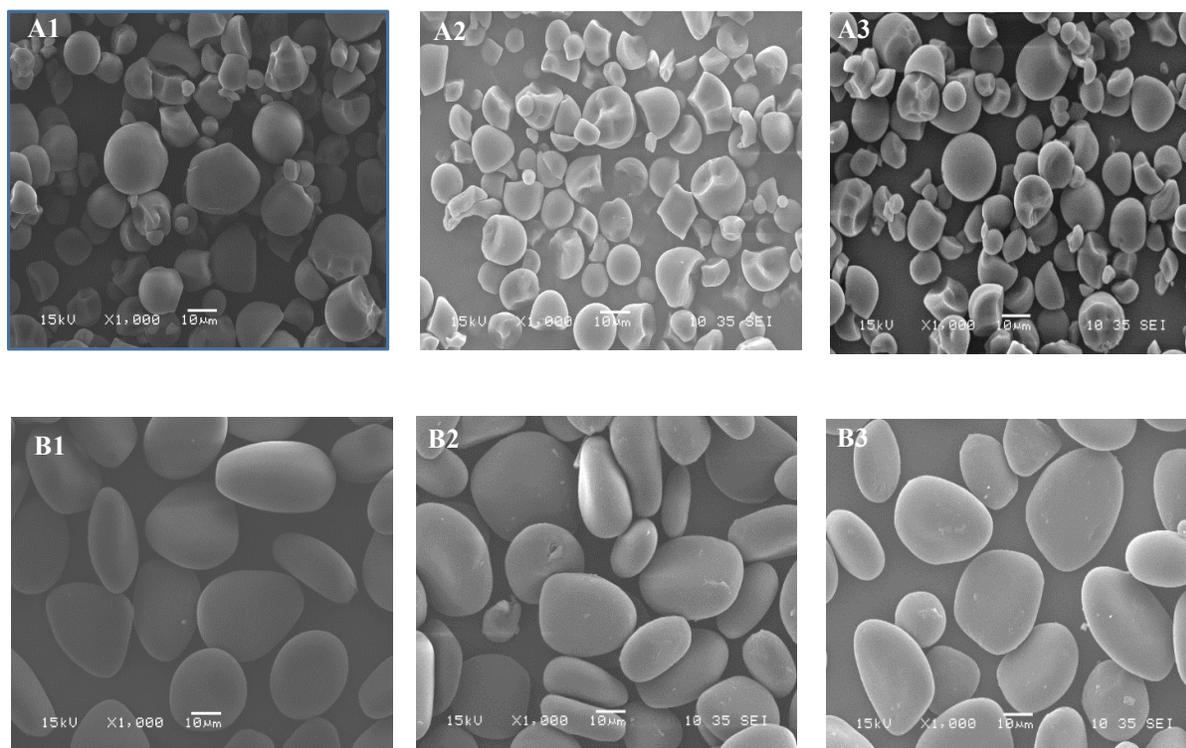


Fig. 3. Aspecto granular bajo microscopia electrónica de barrido en almidones nativos y acetilados de A) yuca y B) ñame. (A1) Nativo yuca, (A2) Acetilado 10 min, (A3) Acetilado 240 min, (B1) Nativo ñame, (B2) Acetilado 10 min, (B3) Acetilado 240 min.

**Tabla 2.** Índice de absorción de agua, índice de solubilidad y poder de hinchamiento de almidones nativos y acetilados de yuca y ñame.

Especie	Tiempo de reacción	IAA	ISA	PH
Yuca	Nativo	3,540 ± 0,155a	0,015 ± 0,0008a(c)	3,387 ± 0,157a
	10 min	5,198 ± 0,111a	0,017 ± 0,009a(c)	5,33 ± 0,144a
	240 min	5,219 ± 0,014a	0,032 ± 0,003b(c)	5,38 ± 0,136a
Ñame	Nativo	1,862 ± 0,093b	0,012 ± 0,0007a(e)	1,877 ± 0,009
	10 min	1,912 ± 0,009b	0,013 ± 0,001a(e)	1,923 ± 0,010b
	240 min	1,953 ± 0,010b	0,037 ± 0,006b(e)	1,969 ± 0,010b

Media aritmética de tres replicas ± error estándar. Medias en una misma columna con diferente letra son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ) pruebas Tukey HSD al 5%.

**Tabla 3.** Comportamiento de la viscosidad en suspensiones de almidones de yuca y ñame durante ciclos de calentamiento-enfriamiento.

Especie	Tiempo de reacción	A	B	C	D	E	F
Yuca	Nativo	67,8	2470	841,4	1925	1628,6	965,6
	10 min	67,1	2606	982,4	1899	1623,6	893,6
	240 min	65,9	2653	994,7	1937	1658,3	939,3
Ñame	Nativo	80,5	1792	1500	2570	292	1023
	10 min	77,2	1850	1853	3543	-3	1591
	240 min	76,4	2057	2065	4397	-8	2202

A: Temperatura inicial de pasta (°C); B: Máxima viscosidad (cP); C: Viscosidad a 95°C, 5min (cP); D: Viscosidad final (cP); E: Estabilidad (breakdown); F: Asentamiento (setback).

### 3.5 Índice de absorción de agua (IAA), índice de solubilidad en agua (ISA) y poder de hinchamiento (PH)

La Tabla 2 registra los resultados de IAA, ISA y PH. El IAA y PH presentaron diferencias significativas entre las especies estudiadas ( $p < 0,05$ ), mostrándose los valores más altos en almidones acetilados de yuca. El aumento de IAA y PH con la modificación se sustenta debido a la introducción de grupos acetilo, que puede producir un rompimiento de las fuerzas intragranulares de la región amorfa, y esto conduce al inicio del desdoblamiento de las regiones con doble hélice con lo cual se va generando una desorganización en la estructura del gránulo (Rincón y col., 2007). Efectos similares fueron obtenidos en almidones acetilados de maíz (Diop y col., 2011). Por otro lado, el IAA y PH no presentaron diferencias significativas ( $p > 0,05$ ) en relación al tiempo de reacción.

El ISA indica la cantidad de carbohidratos solubles que permanecen en la fase de agua cuando el almidón está suspendido en ella. Los valores de ISA presentados por los almidones acetilados de yuca y ñame arrojaron diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ) respecto al tiempo de reacción

y entre las especies estudiadas. El incremento de este índice podría atribuirse a la reducción de las interacciones entre las cadenas de almidón y al aumento hidrófilo producido por la introducción de grupos acetilo, permitiendo que la amilosa se solubilice y salga al exterior del gránulo de almidón hinchado (Shon y Yoo, 2006). Comportamientos análogos se registraron para almidones acetilados de yuca y arroz (Osundahunsi y col., 2014; Colussi y col., 2014).

### 3.6 Comportamiento de las pastas en frío y caliente

La Fig. 4 y la Tabla 3 muestran el comportamiento de la viscosidad en suspensiones de almidones nativos y acetilados de yuca y ñame durante ciclos de calentamiento-enfriamiento. El proceso de acetilación disminuyó ligeramente la temperatura inicial de formación de pasta, donde el almidón acetilado de ñame diamante 22 sufrió la mayor variación, sustentado posiblemente por el debilitamiento de las fuerzas intragranulares con la introducción de grupos acetilos en la estructura molecular del almidón (Rincón y col., 2007).

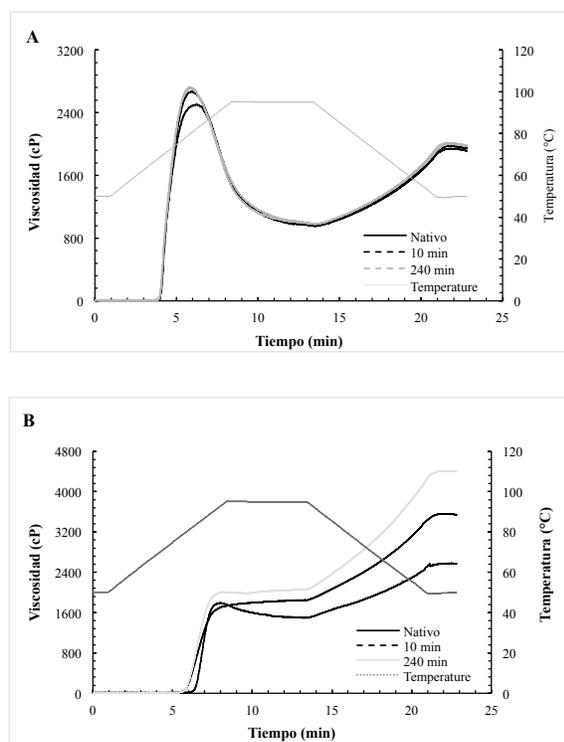


Fig. 4. Viscoamilograma de almidones nativos y acetilados de A) yuca y B) ñame.

La modificación aumentó el pico de viscosidad de la pasta durante el calentamiento (Tabla 3), probablemente por el aumento de la capacidad de retener agua y al desarrollo de estructuras más organizadas (Ancona y col., 1997). Asimismo, aumentó la estabilidad o “breakdown” de los almidones de ñame durante la cocción respecto a los nativos. Sin embargo, la acetilación en almidones de yuca no produjo cambios significativos en la estabilidad, posiblemente por su configuración estructural que los hace más frágiles y susceptibles a la ruptura por fuerzas térmicas y mecánicas. Por otro lado, almidones acetilados de ñame presentaron mayor tendencia al proceso de retrogradación, dado los altos valores de asentamiento o “setback”. Bou et al. (2006) argumenta que cada almidón tiene una tendencia diferente a la retrogradación, la cual está relacionada con su contenido de amilosa, la longitud de esta molécula y el estado de dispersión de las cadenas lineales.

## Conclusiones

Los almidones estudiados presentaron bajos grados de sustitución, lo que indica que es posible su aplicación

en la industria alimentaria. La acetilación provocó ligeras laceraciones en la superficie de los gránulos sin alterar su morfología. Según los espectros de FTIR, la conformación estructural de los almidones resultó alterada por la introducción de grupos acetilo durante la reacción, lo que se evidencia en la disminución de la cristalinidad, el aumento en el poder de hinchamiento, capacidad de absorción de agua, solubilidad y pico de viscosidad máxima, y disminución en la temperatura inicial de gelatinización. Además, los almidones acetilados de ñame mostraron una mayor estabilidad y viscosidad al final del periodo de enfriamiento respecto a los nativos, lo que sugiere su potencial uso como espesantes en productos sometidos a cocción, como sopas deshidratadas, caldos y salsas.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (COLCIENCIAS) y a la Gobernación de Sucre, el apoyo económico del proyecto de investigación radicado en el Acuerdo No. 005 del 19 de Julio de 2013, a través de convocatorias del Sistema General de Regalías.

## Referencias

- Ancona, B. D., Guerrero, C. L., Hernández, C. E. (1997). Acetylation and characterization of *Canavalia ensiformis* starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45, 378-382.
- Anderson, R., Conway, H. F., Pheiser, V. F. y Griffin, E. L. (1969). Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cooking. *Cereal Science Today* 14, 4-12.
- Bou, L., Vizcarrondo, C. A., Rincón, A. M., y Padilla, F. (2006). Evaluación de harinas y almidones de mapuey (*Dioscorea trifida*), variedades blanco y morado. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición* 56, 375-383.
- Cereda, M. P. (2002). *Agricultura: Tuberosas Amiláceas Latino Americanas*. Sao Paulo, 540 p.
- Chang, F., He, X., Fu, X., Huang, Q., Qiu, Y. (2014). Preparation and characterization of modified starch granules with high hydrophobicity and flow ability. *Food Chemistry* 152, 177-183.

- Chung Wai, Ch., y Solarek, D. (2009). Modification of starches. *Starch* 3Ed, p. 629-655.
- Colussi, R., Pinto, V. Z., Halal, S. L. M., Vanier, N. L., Villanova, F. A., Silva, R. M. (2014). Structural, morphological, and physicochemical properties of acetylated high, medium and low amylose rice starches. *Carbohydrate Polymers* 103, 405-413.
- Diop, Ch., Li, H., Xie, B., Shi, J. (2011). Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates. *Food Chemistry* 126, 1662-1669.
- Espinosa, V. (2008). Estudios estructurales de almidón de fuentes no convencionales: mango (*Mangifera indica L.*) y plátano (*Musa paradisiaca L.*). Instituto Politecnico Nacional, Yautepec, México.
- Frost, K., Kaminski, D., Kirwan, G., Lascaris, E., y Shanks, R. (2009). Crystallinity and structure of starch using wide angle X-ray scattering. *Carbohydrate Polymers* 78, 543-548.
- Islam, M. N., Rutledge, J. E., and James, W. H. (1974). Influence of rice crystallinity on cross-linking. *Cereal Chemistry* 51, 51-56.
- Huang, J., Schols, H. A., Klaver R., Jin Z., y Voragen A. G. J. (2007). Acetyl substitution patterns of amylose and amylopectin populations in cowpea starch modified with acetic anhydride and vinyl acetate. *Carbohydrate Polymers* 67, 542-550.
- Mano, J.F., Koniarova, D. y Reis, R.L. 2003. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *Journal of Materials Science. Materials in Medicine* 14, 127-135.
- Mbougeng, P. D., Tenin, D., Scher, J., y Tchiégang, C. (2012). Influence of acetylation on physicochemical, functional and thermal properties of potato and cassava starches. *Journal of Food Engineering*, 320-326.
- Montoya L., J., Giraldo, G. G., y Lucas, A. J. (2012). Caracterización física de harina de trigo y pan mediante determinación de la viscosidad y la cristalinidad de la pasta. *Vitae* 19, 346-348.
- Moorthy, S. N. (2001). Tuber crop starches. *Technology Bulletin* 18, CTCRI, Trivandrum, 52.
- Nara, S. and Komiya, T. (1983). Studies on the relationship between water saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. *Starch/Stärke* 35, 407-410.
- Osundahunsi, O. F., Mueller, R. (2011). Functional and dynamic rheological properties of acetylated starches from two cultivars of cassava. *Starch/Starke* 63, 3-10.
- Osundahunsi, O. F., Seidu, K. T., and Mueller, R. (2014). Effect of presence of sulphur dioxide on acetylation and sorption isotherm of acetylated starches from cultivars of cassava. *Food Chemistry* 151, 168-174.
- Pacheco, D. E., y Techeira, N. (2009). Propiedades químicas y funcionales del almidón nativo y modificado de ñame (*Dioscorea alata*). *Interciencia* 34, 280-285.
- Phillips, D. L., Liu, H. L., Pan, D., Corke, H., (1999). General application of Raman spectroscopy for the determination of level of acetylation in modified starches. *Cereal Chemistry* 76, 439-443.
- Rivas, G. M., Méndez, M. G., Sánchez, R. M., Núñez, S. M., y Bello, P. L. (2008). Caracterización morfológica, molecular y fisicoquímica del almidón de plátano oxidado y lintnerizado. *Agrociencia* 42, 487-497.
- Rivas, M., Zamudio, P. B., Bello, L. A. (2009). Efecto del grado de acetilación en las características morfológicas y fisicoquímicas del almidón de plátano. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 8, 291-297.
- Rivas, M., (2012). Almidón acetilado de plátano: Caracterización fisicoquímica y molecular. Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, México.
- Salcedo, M. J., Chávez, G. D., Lozano, R. E., y Fernández, Q. A. (2014). Rediseño y evaluación de un sistema para obtención de almidón de ñame y subproductos. *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín* 67, 361 - 364.

- Shon, K. J. and Yoo, B. (2006). Effect of acetylation on rheological properties of rice starch. *Starch/Starke* 58, 177-185.
- Singh, N., Chawla, D., and Singh, J. (2004). Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch. *Food Chemistry* 86, 601-608.
- Sivoli, L., Pérez, E., Rodríguez, P. (2012). Análisis estructural de almidón nativo de yuca (*Manihot esculenta* C.) empleando técnicas morfométricas, químicas, térmicas y reológicas. *Revista de la Facultad de Agronomía (LUZ)* 29, 293-313.
- Sudhakara, J., Parimalavalli, R., and Jagannadham, K. (2014). Impact of cross-linking on physico-chemical and functional properties of cassava starch. *International Journal of Advanced Research* 2, 284-289.
- Techeira, N. (2008). Formulación y evaluación de productos alimenticios dirigidos al adulto mayor a base de almidones modificados y harina de ñame (*Dioscorea alata*). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Wurzburg, O. B. (1986). Acetylation. en: *Methods in Carbohydrate Chemistry*, p.288
- Xu, Y. X., Dzenis, Y. and Hanna, M. A. (2005). Water solubility, thermal characteristics and biodegradability of extruded starch acetate foams. *Industrial Crops and Products* 21, 361-368.