



EFFECTO DEL SOLVENTE ACIDIFICADO SOBRE LAS PROPIEDADES FUNCIONALES DEL ALMIDÓN PRESENTE EN EL MAÍZ AZUL

Trejo Ramírez P. M.^{a*}, Gómez Aldapa C. A.^{b*}, Velázquez de la Cruz G. ^a, Jonguitud Pratt L. E.^a, Bustos Vázquez Z. G.^a, González Herrera, S. M.^b, Castro Rosas, J.^c

^a *Unidad Académica Multidisciplinaria Reynosa Aztlán, Universidad Autónoma de Tamaulipas. Calle 16 y lago de Chápala. Col. Aztlán, C.P. 88740 Reynosa Tamaulipas.*

^b *Instituto Tecnológico de Durango. Blvd. Felipe Pescador #1830 Ote., Col. Nueva Vizcaya, C.P. 34080 Durango, Dgo.*

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

[*Correo electrónico: mayari433@hotmail.com; gomezaldapa@gmail.com](mailto:mayari433@hotmail.com)

RESUMEN:

Las propiedades térmicas y estructurales del almidón de maíz azul se determinaron con la finalidad de evaluar el efecto de la interacción entre el solvente empleado y un ácido débil. Para lograr lo anterior el grano seco de maíz azul se molió, la harina obtenida se sometió a un tratamiento ácido, empleando tres diferentes solventes: agua, etanol y metanol, cada uno de ellos acidificado a tres diferentes concentraciones (2, 3 y 5% V/V) con ácido acético a dos diferentes tiempos (4 y 6 h), respectivamente. Posteriormente se purificó el almidón, para finalmente evaluar los cambios estructurales y determinar las propiedades térmicas usando técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental (ESEM), Distribución de tamaño de partícula, Calorimetría Diferencial (DSC), así como la caracterización del almidón. Observando en ESEM cambios estructurales no tan severos y gran variabilidad en cuanto al tamaño del grano de almidón en los diferentes tratamientos, esto corroborado con tamaño de partícula. En los resultados obtenidos mediante DSC, se observaron efectos significativos tanto del solvente utilizado, como de la concentración del ácido.

ABSTRACT:

The thermal and structural properties of blue corn starch determined in order to evaluate the effect of the interaction between the solvent used and a weak acid. To achieve the previous, the dry grain of blue corn was ground, the flour obtained was submitted to an acid treatment, using three different solvents: water, ethanol and methanol, each acidified at three different concentrations (2, 3 and 5% V / V) with acetic acid at two different times (4 and 6 h) respectively. Subsequently purified the starch, and finally evaluate the structural changes and determine the thermal properties using techniques of Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM), Particle size distribution, Differential Calorimetry (DSC) and the characterization of the starch. Observed changes in ESEM not as severe structural and great variability in the size of starch granules in the different treatments, this corroborated with particle size. The results obtained by DSC, is observed significant effects of both the solvent used, as acid concentration.

Palabras clave: maíz azul, almidón, modificación.



INTRODUCCIÓN

El almidón es el principal componente químico del grano de maíz, constituyendo una fuente de energía esencial para muchos organismos, y está compuesto esencialmente de polímeros de D-glucosa (98 –99%); amilosa y amilopectina (Biliaderis, 1991).

El almidón resulta un ingrediente o aditivo de bajo costo y en la actualidad ocupa un lugar cada vez más importante en diversas industrias. La investigación en ciencia y tecnología de este polímero ha generado métodos de modificación en su estructura química, debido a que algunos almidones nativos presentan ciertas limitaciones funcionales en el amplio rango de las aplicaciones de la industria alimentaria, siendo más comunes los métodos químicos, físicos y biotecnológicos (Díaz y Carreras, 1999).

La modificación química de los almidones ayuda a mejorar y manipular las propiedades fisicoquímicas y funcionales de estos, permitiendo que sean utilizados como aditivos e ingredientes funcionales en el procesamiento de los alimentos, tales como espesantes, gelificantes, adhesivos, etc. El principal método de modificación es la hidrólisis ácida, que es donde las moléculas de almidón se despolimerizan, es decir se rompen los enlaces de forma aleatoria, produciendo inicialmente fragmentos de gran tamaño, 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.

Dichas modificaciones se llevan a cabo debido a que en la industria se requiere de almidones que resistan condiciones finales de procesamiento, distribución y almacenamiento, además de que los almidones modificados proporcionan una mejora en la funcionalidad, consistencia y fiabilidad, tales que satisfacen las demandas de alimentos innovadores y de alta calidad por parte del consumidor.

El objetivo del presente trabajo fue evaluar los cambios inducidos por mezclas de diferentes solventes con un ácido débil sobre las propiedades fisicoquímicas y funcionales del almidón presente en maíz azul, para determinar sus posibles usos como aditivo en la industria alimentaria.

METODOLOGÍA

Obtención de la harina: Para la obtención de la harina se trabajó con un lote de maíz azul, el grano seco se molió en un molino de cuchillas (Mini Mill modelo 3383-L10, Thomas Scientific Wiley) para obtener una harina con un tamaño de partícula menor a malla número 40 (USA number).

Hidrólisis de la harina de maíz azul: Se colocaron 250 g de harina, 500 mL del solvente (agua, etanol y metanol) acidificado previamente con ácido acético a tres diferentes concentraciones (2, 3 y 5% V/V), manteniéndolos a 4 °C. Esta mezcla permaneció en agitación durante dos tiempos diferentes; 4 y 6 h para cada concentración. Posteriormente se eliminó el solvente acidificado, filtrando la mezcla, obteniendo así el residuo sólido y el solvente acidificado. El residuo sólido se secó en estufa con recirculación de aire (OVEN SERIES 9000 Thermolyne) a 30 °C. Al término de los tratamientos se obtuvieron las harinas hidrolizadas.



Purificación del almidón: La extracción y purificación del almidón se realizó de acuerdo a la metodología reportada por Tester y Morrison (1990). El procedimiento antes mencionado se realizó con las harinas hidrolizadas así como con la harina de maíz azul (pero sin someterse a hidrólisis), la cual se utilizó como patrón de comparación para evaluar los cambios ocurridos en las harinas tratadas con los solventes acidificados.

Microscopia Electrónica de Barrido Ambiental (ESEM): Las muestras fueron analizadas en un Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental (ESEM) marca Phillips, modelo XL30 con microsonda de análisis químico elemental de EDS. Las condiciones bajo las cuales se observaron las muestras fueron 15 KV y 30 mA. Las muestras se prepararon depositándolas sobre una cinta de carbono de doble cara sin recubrimiento.

Distribución de tamaño de partícula: Para este análisis se utilizó un Analizador de tamaño de partículas Laser (Diffraction Particle Size Analyzer) modelo LS 13 320. Las condiciones a las cuales se trabajó fueron las siguientes: se tomó aproximadamente 1 g de almidón, posteriormente se realizó la dispersión de la muestra, la cual se suspendió en un medio líquido (agua). Obteniendo así una gráfica donde se muestran los datos requeridos como son el tamaño de partícula y el porcentaje o concentración de estas mismas. Así como la media de los resultados.

Cuantificación de la amilosa y la amilopectina: La cuantificación de amilosa/amilopectina se llevó a cabo mediante el kit de ensayo MEGAZYME INTERNATIONAL ®. Método aprobado por la AOAC.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC): Para determinar las propiedades térmicas del almidón se utilizó un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) modelo 822E (Mettler Toledo). La calibración del DSC se realizó de acuerdo a los manuales de operación de dicho equipo. Las muestras se pesaron en crisoles de aluminio estándar de 40 μ L, los cuales se sellaron herméticamente mediante una selladora (Selladora Mettler Toledo), se utilizó un flujo de 20 mL/min de nitrógeno para homogenizar la conductividad térmica dentro de la celda de calentamiento. En cada crisol se colocaron 4 mg de muestra y se adicionó agua desionizada en una relación 1:4 (almidón/agua) y se evaluaron en un ciclo de calentamiento de 30 a 95 °C, con una velocidad de 5 °C/min.

Los resultados fueron analizados utilizando el software del equipo, se determinaron las temperaturas características del fenómeno de gelatinización de cada termograma (temperatura de inicio, máxima y final), así como la entalpía asociada a cada transición.

Análisis estadístico: Las evaluaciones estadísticas de los resultados se realizaron mediante un análisis de varianza (Anova) multifactorial. Se utilizó el software Statistica versión 7.0 (Statsoft, Inc. 1997), trabajando con un 95% de confiabilidad. El análisis de comparación de medias se realizó usando la prueba de comparación de Duncan con un nivel de significancia de 95%.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Microscopia Electrónica de Barrido Ambiental (ESEM): Los gránulos del almidón de maíz presentan una morfología poliédrica o bien esférica, además de que presenta una distribución de tamaño de partícula amplia, que oscila entre los 5 y 120 μ m, aproximadamente, tal como se observa en la figura 1. Por otro lado las micrografías correspondientes a los diferentes tratamientos nos permite observar ciertas modificaciones en el gránulo de almidón, esto dependiendo del solvente empleado, así como la concentración (figura 2), haciéndose más notorias las modificaciones en los tratamientos d y e, no tanto en la forma ni en el tamaño, si no en la superficie, ya que se observan granos porosos y con hendiduras.

Distribución de tamaño de partícula: Los resultados del tamaño de partícula del almidón AN se presentan en la figura 3, en esta curva se puede observar que el valor promedio de la distribución de tamaño de partícula fue de 16.4 μm , el cual corresponde al 4.874% de la muestra analizada. Sin embargo las otras señales también nos indica que existe una variabilidad y un rango muy amplio en cuanto al tamaño del granulo que va desde 0.4 μm hasta 500 μm , este tamaño de partícula no se observa en ESEM, sin embargo se sugiere que esto se deba a la formación de aglomerados de los gránulos de almidón, los cuales se forman por el daño sufrido durante el proceso de molienda a la hora de obtener la harina.

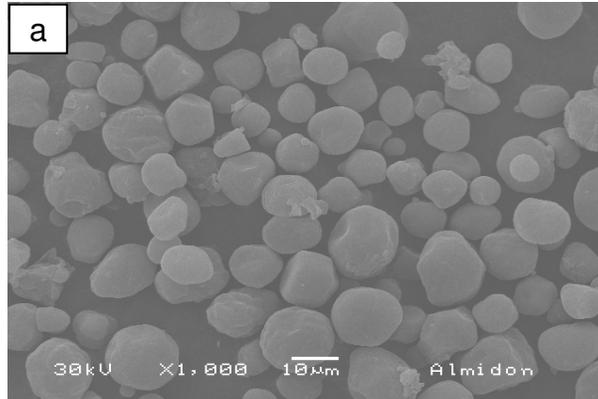


Figura 1. Micrografía de los almidón de maíz azul, obtenido sin tratamiento ácido a) almidón nativo (AN), tomadas por SEM a 1000x.

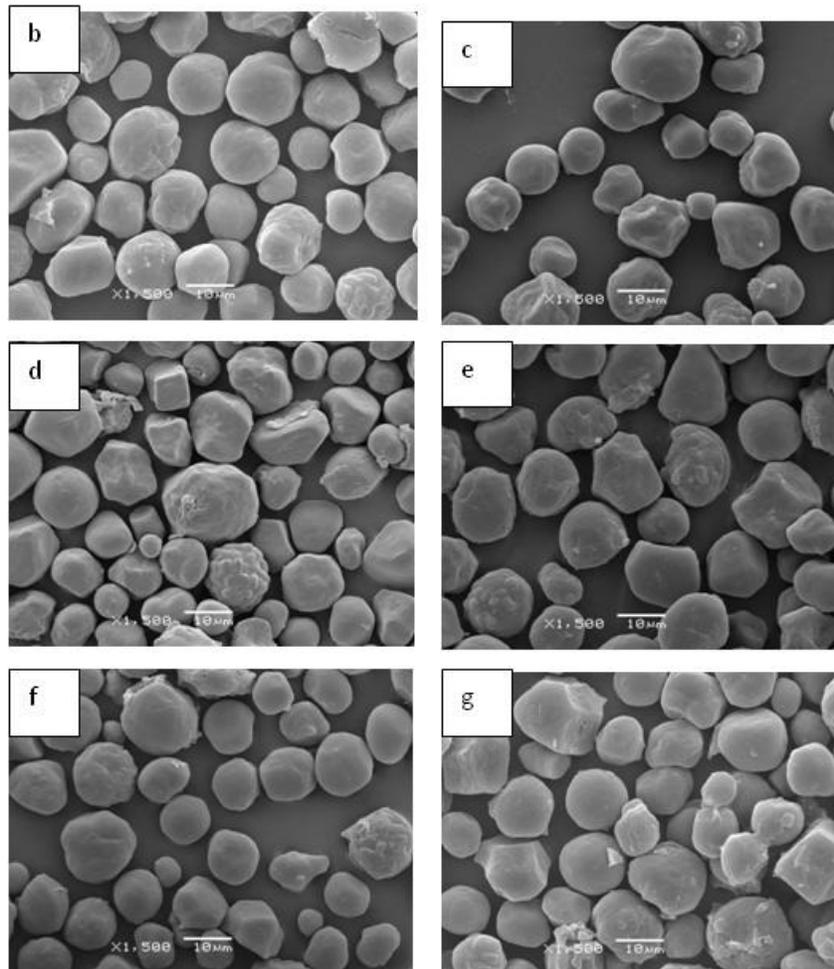


Figura 2. Micrografías de los almidones obtenidos mediante los tratamientos b) Agua 2% 4h, c) Agua 2% 6h, d) Etanol 2% 4h, e) Etanol 2% 6h, f) Metanol 2% 4h y g) Metanol 2% 6h, tomadas por SEM a 1500x, 15.Kv.

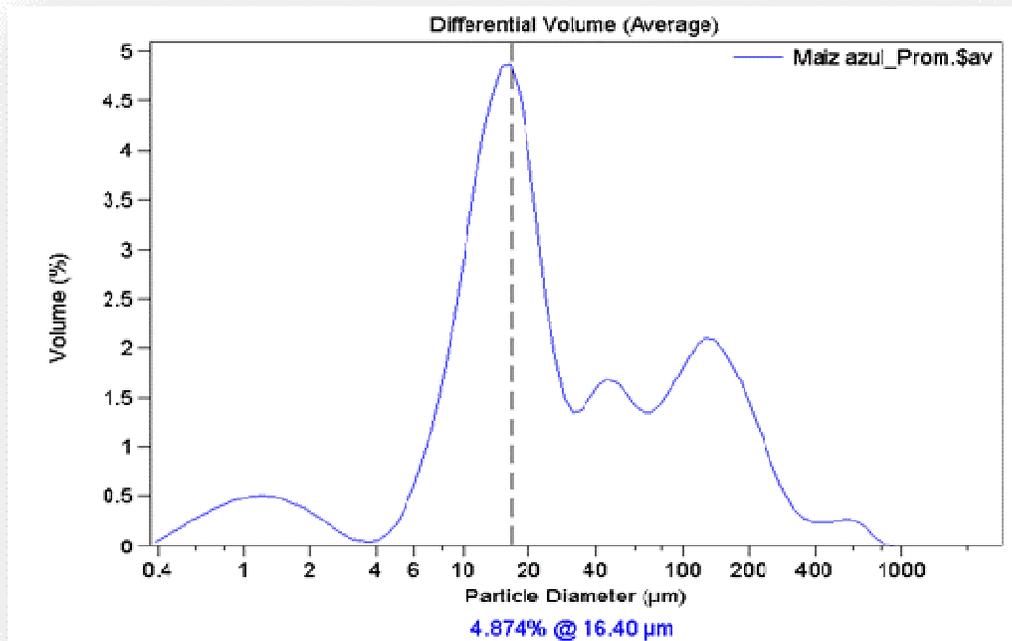


Figura 3. Porcentaje y tamaño de partícula almidón nativo

Cuantificación de la amilosa y la amilopectina: Las muestras se analizaron por duplicado obteniendo en promedio un porcentaje de amilosa de 24.6% y por diferencia de amilopectina un 75.4%, dichos porcentajes nos permiten clasificar a este almidón dentro del rango de almidones normales, los cuales se encuentra en un rango de 20-27% de amilosa y 73-77% de amilopectina, respectivamente (Biliaderis, 1991), esta relación es muy importante ya que determina las propiedades fisicoquímicas y funcionales del almidón, lo cual nos ayuda a identificar los posibles usos que puede tener el mismo.

Calorimetría Diferencial de Barrido: En la Tabla 1 se presentan los valores de las propiedades térmicas de los almidones modificados por el tratamiento ácido. Al realizar el análisis de varianza multifactorial observamos que los factores principales tuvieron un efecto estadísticamente significativo al igual que la interacción entre los factores concentración de ácido y solvente utilizados.

Los valores que se exhiben de entalpia de gelatinización en algunos tratamientos (tabla 1) tales como: etanol 3% 4h (E34), etanol 3% 6h (E36), metanol 3% 4h (M34) y metanol 3% 6h (M36) son menores al obtenido en el AN que es de 7.80 ± 0.27 , lo cual es indicador directo del efecto que tiene el solvente así como la concentración del ácido, por otro lado en los tratamiento (M34) y (M36) gelatinizan a una temperatura menor que el AN, por tal motivo el suministro de energía que requieren es bajo, durante el procesamiento.

En cuanto a los resultados obtenidos en las entalpias de gelatinización que son mayores al del (AN), tal es el caso de etanol 5% 6h (E56) y metanol 5% 6h (M56) (por mencionar algunos, los más altos) estos almidones podrán utilizarse en alimentos que puedan ser tratados térmicamente.

Con respecto a los valores de las temperaturas características del fenómeno de gelatinización, se observó de manera general que el solvente utilizado tiene un efecto muy marcado, independientemente de la concentración de ácido empleado y del tiempo de hidrólisis. Los valores que se encontraron en el almidón AN fueron: $T_o = 58.23$ °C, $T_p = 65.14$ °C y $T_f = 71.11$ °C. Cuando se empleo agua como solvente los valores de las temperaturas se encuentran por debajo de los valores obtenidos en AN. Cuando se usaron metanol y etanol como solventes, se observo que las temperaturas disminuían cuando la concentración de ácido fue baja, posteriormente, cuando se incremento la concentración de ácido al 3% se observó que el valor de las temperaturas aumentó por encima del valor encontrado para AN, volviendo a bajar cuando se incrementó a 5%, estos resultados pueden estar relacionados con el grado de hidrólisis alcanzado con cada concentración de ácido empelado, ya que en primer lugar se hidrolizan las zonas amorfas del gránulo, lo que ocasiona el perfeccionamiento de las zonas cristalinas.

Tabla 1. Temperaturas características del fenómeno de gelatinización y entalpía de gelatinización.

Solvente	Tiempo (hrs.)	Concentración (%)	T_o (°C) ¹	T_p (°C) ²	T_f (°C)	ΔH (J/g) media	
Agua	4	2	56.28± 0.03 ^a	63.36± 0.19 ^a	69.42± 0.06 ^{ab}	8.62± 0.21 ^{ab}	
		3	56.40± 0.04 ^{ab}	63.22± 0.47 ^a	68.90± 0.06 ^a	8.84± 0.36 ^{ab}	
		5	57.32± 0.01 ^{abcdef}	64.33± 0.01 ^b	70.63± 0.02 ^{abcd}	7.90± 0.21 ^{abc}	
	6	2	62.37± 0.93 ⁱ	66.84± 1.5 ^c	70.87± 0.06 ^{abcd}	7.812± 0.44 ^{abc}	
		3	57.49± 0.16 ^{cdef}	64.58± 0.0 ^b	70.64± 0.75 ^{abcd}	8.29± 0.36 ^{abc}	
		5	58.14± 0.18 ^{efgh}	64.94± 0.2 ^b	72.10± 0.67 ^{cd}	8.70± 0.94 ^{ab}	
	Etanol	4	2	57.88± 0.43 ^{defg}	64.34± 0.1 ^b	70.65± 0.66 ^{abcd}	7.32± 0.24 ^{abc}
			3	58.59± 0.14 ^{gh}	65.22± 0.2 ^b	70.72± 0.43 ^{abcd}	6.54± 0.67 ^c
			5	57.83± 0.10 ^{cdefg}	64.60± 0.0 ^b	70.92± 0.71 ^{abcd}	8.16± 0.09 ^{abc}
6		2	57.47± 0.38 ^{cdef}	64.72± 0.3 ^b	70.84± 0.14 ^{abcd}	8.01± 0.45 ^{abc}	
		3	59.04± 0.74 ^h	65.25± 0.1 ^b	70.82± 0.08 ^{abcd}	4.62± 0.39 ^d	
		5	56.81± 0.47 ^{abc}	64.29± 0.1 ^b	70.09± 0.01 ^{abc}	9.00± 0.48 ^a	
Metanol	4	2	57.06± 0.19 ^{abcd}	64.48± 0.2 ^b	70.68± 0.00 ^{abcd}	8.69± 0.15 ^{ab}	
		3	58.29± 0.15 ^{efgh}	64.71± 0.1 ^b	70.54± 0.01 ^{abcd}	6.53± 0.45 ^c	
		5	57.93± 0.96 ^{defg}	65.10± 0.1 ^b	72.32± 3.20 ^d	7.92± 2.68 ^{abc}	
	6	2	57.26± 0.13 ^{abcde}	64.5± 0.4 ^b	70.11± 0.38 ^{abc}	7.72± 0.91 ^{abc}	
		3	58.37000± 0.54 ^{fgh}	64.39± 0.3 ^b	70.48± 1.01 ^{abcd}	6.84± 0.67 ^{bc}	



5	57.32± 0.33 ^{bcddef}	64.97± 0.2 ^b	71.41± 0.78 ^{bcd}	9.19± 1.04 ^a
---	----------------------------------	----------------------------	-------------------------------	----------------------------

1 Media ± desviación estándar

2 Valores en la misma columna con la misma letra no son diferentes estadísticamente al 0.05.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, podemos mencionar que el tipo de solvente y la concentración de ácido afectan las propiedades fisicoquímicas y funcionales del almidón, observándose cambios más notorios en los tratamientos donde se emplea como solventes etanol y metanol a una concentración de 3% de ácido acético.

El tiempo de exposición al solvente acidificado no tuvo un efecto significativo sobre las propiedades fisicoquímicas estudiadas.

Por lo tanto se puede mencionar que la interacción del solvente con un ácido débil, propician cambios en el almidón de maíz azul, pudiéndose utilizar en diversos productos alimenticios, debido a la diversidad de los resultados obtenidos, con los diferentes tratamientos.

REFERENCIAS

- Biliaderis, C. G., 1991. The structure and interactions of starch with food constituents. *Can. J. Physiol. Pharmacol.* 69 -78.
- Díaz Molina, Milena y Carreras Collazo, Irma. 1999. Síntesis y caracterización del almidón oxidado para su posterior evaluación como agente aglutinante en tabletas. *Revista Cubana Farm.* 33(2): 98 -103.
- Tester, R. F., y Morrison, W. R. 1990. Swelling and gelatinization of cereal starch. I. Effects of amilopeptina, amylose, and lipids. *Cereal Chem.* 67:551-557
- Fennema, R. O. 2000. *Química de los Alimentos*. Segunda Edición. Zaragoza España. Pp. 238-239..
- Flores Farias Sadi. 2004. Obtención del almidón con tamaño de partícula reducido mediante pulverizado mezclado con alta energía. Tesis para obtener el grado de maestra en tecnología avanzada. I.P.N. Centro de Investigaciones en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada. México. D.F.
- Gómez Aldapa Carlos Alberto. 2001 Determinación de las interacciones moleculares almidón de maíz-lípido-agua, en sistema modelo, mediante medición de las propiedades térmicas, mecánicas y estructurales. Facultad de Química. Programa de Posgrado en Alimentos del centro de la República. Universidad Autónoma de Querétaro.
- Hernández Hernández Ernesto. 2005. Influencia de la L-alfa lisofosfatidilcolina sobre las propiedades térmicas y estructurales del almidón de maíz nativo. Tesis para obtener el grado de Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, p.p. 02-43.