

CAMBIOS EN LA ESTRUCTURA GRANULAR DURANTE EL PROCESO DE MODIFICACIÓN QUÍMICA (FOSFATADO - ACETILADO) DEL ALMIDÓN DE YUCA ANALIZADOS POR MICROSCOPIA ÓPTICA Y ELECTRÓNICA

¹Sívoli L*.; ²Pérez E.; ³Rodríguez P.; ³De Abrisqueta A.; ⁴Raymúndez, MB.

¹Centro de Bioquímica Nutricional, Facultad de Ciencias Veterinarias Universidad Central de Venezuela;

²Instituto de Ciencias y Tecnología de Alimentos, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela;

³Centro de Microscopía Electrónica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

⁴Instituto de Biología Experimental, Centro de Botánica Tropical, Laboratorio de Biosistemática y Citogenética Vegetal Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

*Autor de correspondencia: sivolil@ucv.ve

RESUMEN

La Acetilación y el entrecruzamiento son los métodos de modificación del almidón más ampliamente utilizados en la Industria de Alimento; sin embargo, la arquitectura del gránulo y su transformación durante el mismo, es poco conocida. Es por ello que se planteó evaluar los cambios en la estructura granular por efecto de la modificación química a nivel industrial en el almidón de yuca nativo. La reacción se llevó a cabo empleando como agentes modificadores trimetafosfato de sodio y vinilacetato monómero, en condiciones alcalinas. Para la valoración se tomaron 7 muestras de almidones entre nativo, modificado e intermediarios del proceso. La evaluación de la estructura granular externa se realizó por microscopía electrónica de barrido (MEB) usando un equipo Hitachi modelo S-500 y Microscopía de Luz Polarizada, usando un microscopio Nikon Optiphot 2, con cámara Nikon FX-35DX. El análisis por MEB reveló la forma característica de huevo truncado y ovalado de este tipo de almidón, con un tamaño promedio de 7,5 μm . En las muestras modificadas no hubo variación de forma ni salida de material interno del gránulo, pero si un aumento del tamaño granular alcanzándose un promedio de 19 μm . El análisis de Microscopía de Luz Polarizada no reveló variaciones entre las muestras control y modificadas. No se observaron alteraciones importantes en la morfología del gránulo, sólo la formación de aglomeraciones cuando el almidón fue tratado con trimetafosfato de sodio. Se concluye que la modificación química fosfatado-acetilado no altera de manera drástica la estructura ni la morfología granular, sólo el tamaño.

Palabra claves: Almidón fosfatado, acetilación, estructura granular, yuca.

CHANGES IN THE GRANULAR STRUCTURE DURING THE CHEMICAL MODIFICATION PROCESS (PHOSPHATATION-ACETILATION) OF CASSAVA STARCH ANALYZED BY OPTICAL AND ELECTRON MICROSCOPY

ABSTRACT

Acetylation and cross linking modification are the most common methods of starch modifications in the industry. However, the granular architecture and its transformations during the process are not well known. The goal of this research was to evaluate the changes of the granular structure of the native tapioca starch by effects of the chemical modification. The reaction was performed using sodium trimetaphosphate and vinylacetate monomers at alkaline condition (pH level upper 8). Seven starch samples were taken through the modification process at the production line. The structural changes were evaluated by using the SEM (Microscope Hitachi Mod: S-500). Before the gold coverage the samples were prepared suspending them in ethanol 40 % and dried afterward. Polarized Light Microscopy (PLM) was also used and the microphotographies were obtained with a Nikon Optiphot 2 microscope coupled with a Nikon FX-35DX camera. SEM analysis revealed the truncated-egg and oval characteristic form of the tapioca starch, with a mean of 7.5 μm . Lixiviation of the amylaceous material was not observed by effect of the modification. However, a size increment to 19 μm was observed and the tangential configuration of the crystal growing grooves explained the Maltose cross phenomenon (birefringence). The starch birefringence does not disappear during the modification process. In contrast, granular agglomeration was observed within starch treated with sodium trimetaphosphate. Finally, the chemical phosphate-acetyl modification did not alter the granular structure and morphology of the cassava starch granule, altering only the granular size.

Keywords: Phosphate starch, acetylation, granular structure, cassava.

INTRODUCCIÓN

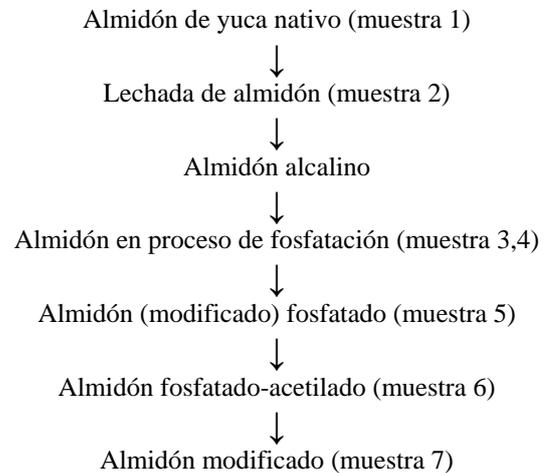
En la Industria de Alimentos, el uso de almidones nativos es limitado por su falta de estabilidad bajo las condiciones de temperatura, fuerza de corte, pH y refrigeración comúnmente empleados en los alimentos procesados [1]. La introducción de grupos funcionales en los almidones utilizando técnicas de modificación química, mejora las propiedades específicas de estos almidones, ampliando su utilización en la Industria de Alimentos [2,3,4]; así, los almidones modificados químicamente cumplen un papel importante como ingrediente en los alimentos procesados debido a que ellos mejoran las propiedades funcionales por encima de la de los nativos. La alteración en las propiedades fisicoquímicas debido a la modificación es dependiente del tipo de modificación y el grado de sustitución [5,6]. Por otra parte [7], citan que la susceptibilidad del almidón a la modificación química depende de las dimensiones del gránulo, estructura y origen botánico. El uso de estos métodos de modificación provoca un cambio en los niveles organizacionales del gránulo del almidón (granular, molecular y cristalino). Aunque el proceso de modificación a nivel Industrial es en la actualidad ampliamente utilizado, la arquitectura del gránulo del almidón no es del todo comprendida debido a que existen pocos estudios específicos en el área; es por ello que se plantean mediante la utilización de técnicas avanzadas los siguientes objetivos: evaluar la estructura fina de los almidones nativos, y, durante el proceso de modificación (fosfatado-acetilados) mediante el uso de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía de Luz Polarizada

MATERIALES Y MÉTODOS

El almidón de yuca fue suministrado por la empresa Industrias del Maíz (INDELMA), y el mismo es de procedencia brasilera.

Se realizó el proceso de modificación, a nivel industrial, empleando como agentes modificadores trimetafosfato de sodio y vinil acetato monómero, bajo condiciones alcalinas con pH entre 10 y 9, en las dos

modificaciones que se estudian: fosfatación y acetilación, respectivamente [4]. Para la valoración se tomaron 7 muestras de cuatro lotes de almidones entre nativo, modificado e intermediarios durante el proceso, siguiendo el siguiente esquema:



Los cambios en la estructura y tamaño granular fueron estudiados por observaciones de tres replicas de los campos microscópicos empleando las técnicas descritas para Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopia de Luz Polarizada. Para el análisis en MEB la muestra de almidón se suspendió en etanol 40% y se sometió a ultrasonido por 5 min. a fin de separar los agregados en un equipo de ultrasonido marca LADD Mod. Sonicor SC-T56 60kHz. Posteriormente una gota de la suspensión se colocó en una cinta adhesiva de doble faz, la cual fue adherida al porta muestra y cubierta con oro en un recubridor marca EIKO E10 Ion Sputter. Las muestras así tratadas fueron examinadas en un Microscopio Electrónico de Barrido Marca HITACHI Mod. S-500 con 20.0 KV de voltaje de aceleración. La Microscopía de Luz Polarizada, fue realizada en un equipo marca NIKON Mod. Optiphot 2, con cámara acoplada Nikon FX-35DX, con filtro de luz polarizada, según metodología descrita [8]. Los almidones pudieron ser vistos bajo el microscopio, colocando una pequeña cantidad sobre el portaobjetos, adicionando una gota de agua y una lámina cubreobjetos a fin de incrementar el índice de refracción de las muestras y obtener mejores imágenes.

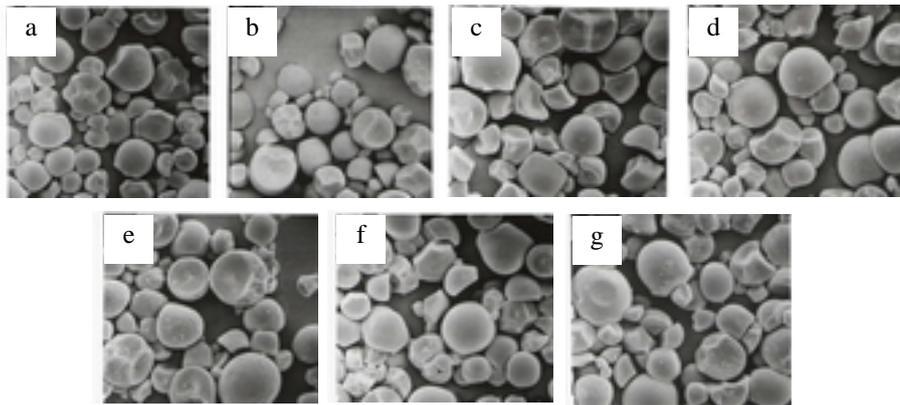


Figura 1. Microscopía Electrónica de Barrido: (a) Almidón nativo, (b) Lechada de almidón ,(c) 1era. hora luego de agregar TMFsodio , (d) 2da. hora luego de agregar TMFsodio, (e) Corte de la reacción , (f) 1era. hora luego empezar a lavar el almidón, Almidón modificado. ----- 5 μm

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las imágenes del almidón en su forma nativa (sin ningún tipo de tratamiento químico), revelaron la forma característica de huevo truncado, ovalada y esférica de este tipo de almidón con tamaño promedio de 7.5 μm , (Fig. 1a), lo que concuerda con los valores promedios de tamaño granular para el almidón de yuca reportado en la bibliografía [9,10,11]. Al iniciarse el proceso de modificación (introducción de grupos químicos dentro de la molécula), se observó un aumento de tamaño en el gránulo que alcanzó en promedio 19 μm . Resultados similares fueron reportados [12].

En general, estos incrementos son debidos a la inclusión de grupos fosfato dentro de los gránulos del almidón, los cuales crean ciertas fuerzas de repulsión que pudieran aumentar los espacios inter e intra moleculares permitiendo la inclusión de un mayor número de moléculas de agua. Igualmente se observa a través de las imágenes vistas con Microscopía de Luz Polarizada que no hubo variación de la forma granular, ni lixiviación de material intragranular por efecto de la modificación al cual fue sometido. La configuración tangencial de las estrías de crecimiento de los cristales explica la aparición del fenómeno de la cruz de malta (birrefringencia) que se observa en el gránulo de almidón de todas las muestras, notándose que ésta no desaparece durante la modificación, por lo que se

presume que no hay alteración del nivel de cristalinidad de los gránulos. Asimismo, cuando el almidón es tratado con trimetafosfato de sodio (reacción por entrecruzamiento), éste tiende a formar aglomerados en forma de racimos, tal y como se presenta en las Fig. 2d y 2e, similares resultados se reportan en literatura para almidón de arroz [13]. Por otra parte, en las Fig. 2f y 2g se observa que estas aglomeraciones desaparecen, presumiendo que el proceso de lavado del almidón contribuyó a la dispersión de los gránulos. También se evidencia de los resultados que los gránulos presentan un mayor tamaño luego que comienzan a ser modificados, como puede observarse en la Fig. 2d, 2e, 2f y 2g con los bordes bien definidos, lo cual se corresponde con lo obtenido con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido.

CONCLUSIONES

Se concluye que la modificación química fosfatado-acetilado no altera de manera drástica la morfología ni el nivel cristalino del granulo, sólo su tamaño.

AGRADECIMIENTO

Este trabajo es financiado por el Proyecto Individual CDCH N° PI 11-00-5913-2005

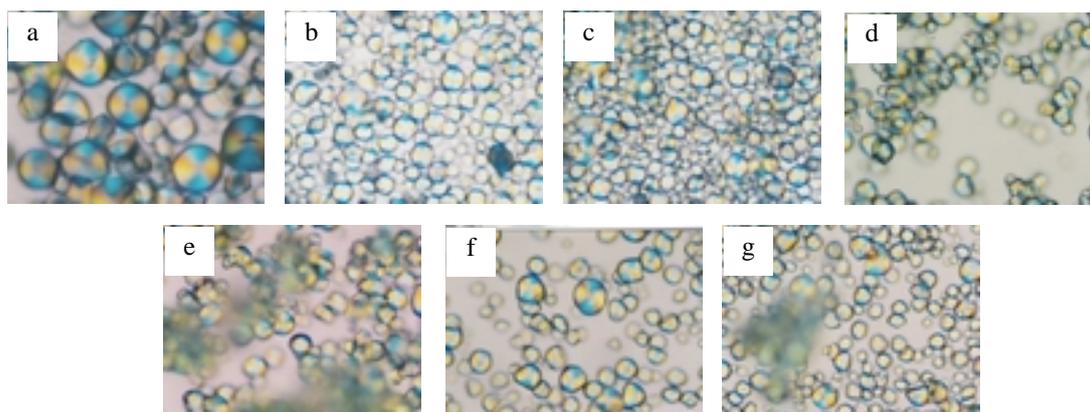


Figura 2. Microscopía de Luz Polarizada: (a) Almidón nativo (200X), (b) Lechada de almidón (100X), (c) 1era. hora luego de agregar TMFsodio (100X), (d) 2da. hora luego de agregar TMFsodio (100X), (e) Corte de la reacción (100X), (f) 1era. hora luego de empezar a lavar el almidón (100X), (g) Almidón modificado (100X).

REFERENCIAS

- [1] Light, J.M. (1990). "Modified food starches: Why, What, Where and How" *Cereal Food World* 35: 1081-1092.
- [2] Liu H., Ramsden L., Corke H. (1999). "Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch" *Starch/Starke* 51: 249-252.
- [3] Matos M.E., Pérez E. (2003). "Characterization of native and modified cassava starches, I Ultra structural study by scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques". *Cereal Food World* 48:78-81.
- [4] Mali S., Silva R., Grossmann M., Silva R.S., Borsato D. (2001). "Optimization of the production of acetylated distarch adipates using the novel software "Multiplex"". *International Journal of Food Science and Technology* 36: 641-647.
- [5] Engerlmann G., Bonatz E., Bechthold I., Rafler G. (2001). "Preparation of starches carbamates in homogeneous phase using different mixing conditions". *Starch/Starke* 53: 560-569.
- [6] Choi S., Kerr W. (2002) "1HNMR studies of molecular mobility in wheat starch". *Food Research International* 36:341-348.
- [7] Fortuna T., Januszewska R., Juszczak L., Kielski A., Palasinski M. (2000). "The influence of starch pore characteristics on pasting behavior". *International Journal of Food Science and Technology* 35:285-291
- [8] Pérez E., Schultz F., Pacheco de D., E. (2005). "Characterization of some properties of starches isolated from *Xanthosoma sagittifolium* (tannia) and *Colocassia esculenta* (taro)". *Carbohydrate Polymers* 60: 139-145.
- [9] Mestre C. (1996). "Los estados físicos del almidón". *Conferencia Internacional del almidón. Quito-Ecuador.*
- [10] Srichuwong S., Candra T., Mishima T., Isono N., Hisamatsu M. (2005). "Starches from different botanical sources II: Contribution of starch structure to swelling and pasting properties". *Carbohydrate Polymers* 62: 25-34.
- [11] Tester R., Karkalas J., Xin Q. (2001). "Starch-composition, fine structure and architecture". *Journal of Cereal Science* 39: 151-165.
- [12] Sitohy M., Ramadan M. (2001). "Granular properties of different starch phosphate monoesters". *Starch/Starke* 53: 27-34.
- [13] González Z.Y., Pérez E. (2002). "Effect of acetylation on some properties of rice starch". *Starch/Stärke* 54:148-154 .