



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

“Importancia del Almidón (aspectos fisicoquímicos,
usos y aplicaciones)”

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA EN ALIMENTOS

P R E S E N T A:

LUCILA CONCEPCIÓN NÚÑEZ BRETÓN



MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

Indice

Indice de figuras

Indice de tablas

- 1.0 Introducción
 - 2.0 Objetivos
 - 2.1 Objetivo general
 - 2.2 Objetivos particulares
 - 3.0 Procedimiento
 - 4.0 Generalidades del almidón
 - 4.1 Las fuentes de almidón
 - 4.1.1 Fuentes tropicales de almidón
 - 4.1.2 Origen y producción
 - 4.1.3 Consumo anual de almidón en México
 - 4.2 Inicio y síntesis del gránulo de almidón
 - 4.2.1 Almidón en los tejidos del almacenamiento
 - 4.2.2 Síntesis de almidón localizado en las plantas: plastos
 - 5.0 Proceso de obtención del almidón
 - 6.0 Aspectos fisicoquímicos
 - 6.1 Propiedades físicas (estructurales)
 - 6.1.1 Estructura y propiedades de la amilosa
 - 6.1.2 Estructura y propiedades de la amilopectina
 - 6.1.2.1 Clusters
 - 6.1.3 Importancia de las enzimas
 - 6.1.4 Forma de los granos de almidón
 - 6.1.4.1 Identificación de los gránulos de almidón
 - 6.1.5 Tamaño del gránulo de almidón
 - 6.2 Gelatinización del granulo
 - 6.3 Retrogradación
 - 6.4 Interacción química del almidón con otros constituyentes
-

-
- 6.4.1 Lípidos y proteínas
 - 6.4.2 Agua
 - 6.4.3 Fósforo
 - 6.4.4 Azúcares y sales
 - 6.4.5 Yodo
 - 7.0 Modificación del almidón
 - 7.1 Modificaciones químicas y físicas
 - 7.1.1 Entrecruzamiento
 - 7.1.2 Estabilización
 - 7.1.3 Conversiones
 - 7.1.3.1 Hidrólisis ácida
 - 7.1.3.2 Oxidación
 - 7.1.3.3 Dextrinización
 - 7.1.4 Hidrólisis enzimática
 - 7.1.5 Sustitución lipofílica
 - 7.2 Modificación genética
 - 8.0 Propiedades funcionales del almidón
 - 9.0 Regulaciones y métodos para analizar almidón en alimentos y otros productos
 - 10.0 Usos y aplicaciones del almidón
 - 10.1 Las aplicaciones y usos del almidón según la industria
 - 10.1.1 Alimentaria
 - 10.1.2 Farmacéutica
 - 10.1.3 Textil
 - 10.1.4 Papelera
 - 10.1.5 Minería y petrolera
 - 10.1.6 Química
 - 10.2 Aplicaciones del almidón en Europa
 - 11.0 Proyectos de investigación innovadores realizados con almidón
-

11.1	Películas biodegradables aplicaciones de almidón
11.2	Reemplazo de grasa
11.3	Microencapsulación
11.4	Hidrógeno obtenido a partir de almidón
12.0	Conclusiones de la revisión bibliográfica
13.0	Bibliografía

I N D I C E D E F I G U R A S

- Figura 1. Protocolo general a llevar a cabo en el presente trabajo.
- Figura 2. Procedimiento para obtener información acerca de aspectos generales referentes al almidón.
- Figura 3. Metodología para el análisis de la información sobre las características físicas y químicas, productos y aplicaciones de almidón.
- Figura 4. Cinturón tropical de la tierra.
- Figura 5. Propuesta del transporte de carbohidratos en amiloplastos de maíz. Metabolismo a partir de sucrosa para glucosa-6-fosfato, glucosa-1-fosfato y ADPGlc en el citosol y posteriormente se transporta al amiloplasto. Las enzimas involucradas son: 1) sucrosa sintasa, 2) fructoquinasa, 3) UDPGlc PPasa, 4) citosolica hexosaisomerasa fosfato, 5) citosolica glucomutasa fosfato, 6) citosolica ADPGlc fosfatasa, 7) plastidial glucomutasa fosfato, 8) plastidial ADPGlc fosfatasa y 9) almidón sintasa.
- Figura 6. Síntesis propuesta de amilosa y amilopectina. Fase 1. Iniciación de síntesis de alfa-glucano, vía la síntesis de un aceptador de glicosil-glucoproteína para el almidón sintasas. Fase 2. Formación de la estructura interior de cluster del último producto amilopectina por GBSS, SSSII y BEI. Fase 3. Formación de la estructura del cluster externo (exterior A - y B -cadenas por SSSI y BEII). Fase 4. Continúas repeticiones de la fase 2 y 3 reacciones de complementación para formar la pro-amilopectina (fitoglicogeno). Fase 5. Debranching pro-amilopectina para formar amilopectina que puede cristalizar ahora y la amilosa tiene un cebador, "pro-amilosa". Fase 6. Formación de amilosa por el alargamiento por GBSS.
- Figura 7. Diagrama general para la extracción del almidón.
- Figura 8. Estructura general de la amilosa y amilopectina con sus respectivos enlaces.
- Figura 9. Gránulos de almidón con la cruz de malta.
- Figura 10. Amilosa en conformación de Fisher.
- Figura 11. Estructuras elementales y disposición de las dobles hélices en la amilosa A (izquierda) y en la amilosa B (derecha).
-

-
- Figura 12. Conformaciones de amilosa.
- Figura 13. Amilosa conformaciones V (a) y (b) en proyección cilíndrica.
- Figura 14. Amilopectina en conformación de Fisher.
- Figura 15. Modelos estructurales (I, II) de dobles hélices paralelas para amilopectina. III es un fragmento aumentado de I ó II.
- Figura 16. Muestra el ordenamiento de las moléculas de amilopectina en un granulo de almidón: es radial y el extremo reductor se orienta hacia el exterior.
- Figura 17. Hidrólisis enzimática del almidón y sus derivados.
- Figura 18. Almidón de papa antes y después de la degradación por amilasas de *Paenibacillus granivorans* (b) *Microbaterium aureum* (c).
- Figura 19. a) Gránulos de almidón (Fennema, 2000). Y b) organización del gránulo de almidón en distintos niveles de organización.
- Figura 20. Organización de los polímeros de amilosa y amilopectina en el gránulo. A) Las cadenas tipo A se unen mediante enlaces α -(1,6) a las cadenas tipo B. B) La organización en racimos de la molécula de amilopectina permite la identificación de las lamelas amorfas y cristalinas en repeticiones de unos 10 nm. C) Visión global del granulo de almidón con diferenciación entre lamelas amorfas y cristalinas.
- Figura 21. Modelo de un dominio cristalino en un grano de almidón.
- Figura 22. Diagrama de difracción de rayos X de almidones: tipo A (cereales), tipo B (leguminosas), tipo V (almidón hinchado, Vo anhidro y Vh hidratado).
- Figura 23. Evaluación microscópica durante el tratamiento térmico en la morfología del gránulo de almidón de papa tapioca a 115°C.
- Figura 24. Estructura del almidón antes y después de procesos que llevan a la Retrogradación.
- Figura 25. Influencia del proceso hidrotérmico, características físicas del almidón.
- Figura 26. Cambios en almidones nativos durante el procesado.
- Figura 27. Descripción del complejo de lípido-amilosa y Vh hélice de amilosa.
-

-
- Figura 28. Complejo que forma la amilosa con el yoduro.
- Figura 29. Modificaciones químicas, físicas y bioquímicas del almidón.
- Figura 30. Gránulos de almidón modificado y sin modificar. A) Microscopia Brightfield, (B) Microscopia Brightfield con yodo, (C) Microscopia Brightfield con luz polarizada, (D) ESEM, (E) CLSM realizado con cortes, y (F) CLSM aparecen las imágenes. Con CLMS se observa el hilúm rico en amilosa y con ESEM: se observan áreas ásperas.
- Figura 31. Pretratamiento de la muestra para la determinación de almidón en Alimentos.
- Figura 32. Aplicaciones del almidón en diferentes sectores industriales.
- Figura 33. Microencapsulación de *lactobacillus*
-

I N D I C E D E T A B L A S

- Tabla 1. Cambios de la composición de plátano durante la maduración
- Tabla 2. Fuentes de Almidones comerciales
- Tabla 3. Consumo de Almidón en México de diferentes fuentes y usos
- Tabla 4. Características generales de las moléculas que componen el almidón
- Tabla 5. Forma, composición y propiedades de distintos gránulos de almidón
- Tabla 6. Tamaño de gránulos de almidón de diferentes orígenes
- Tabla 7. Viscosidad de algunos Almidones
- Tabla 8. Propiedades de la pasta para algunos Almidones
- Tabla 9. Composición química de algunos almidones comunes
- Tabla 10. Clasificación de almidones modificados
- Tabla 10'. Reacciones de algunas modificaciones químicas comunes
- Tabla 11. Métodos para análisis de Almidón
- Tabla 12. Ejemplos de métodos recomendados para el análisis de almidón según el tipo de Alimento
- Tabla 13. Normas Mexicanas (NMX) para almidón
- Tabla 14. Usos del almidón y sus derivados
- Tabla 15. Empresas Europeas que emplean Almidón.
-

1. INTRODUCCIÓN

El almidón es la reserva de energía principal en las plantas y es uno de los carbohidratos más abundantes de la biosfera. Se considera la fuente de energía más importante para el consumo humano (Eliasson, 2004). Las principales fuentes de almidón más comerciales son el maíz, arroz, papa, trigo y yuca. Es un polímero biodegradable con buenas propiedades fisicoquímicas, tiene un gran potencial como recurso renovable versátil para varias aplicaciones, una gran cantidad de almidones nativos con funcionalidades diferentes ya están en el mercado (Swinkels, 1985). Prácticamente la mayoría de las industrias usan almidón o sus derivados en sus formulaciones o bien en alguna parte del tratamiento, como es en los alimentos y en productos farmacéuticos para modificar características como la textura, humedad, consistencia y vida de anaquel. Puede usarse como ligante; dar o disminuir viscosidad; clarificar o enturbiar; atraer o inhibir la humedad; dar textura por corto tiempo de tipo granular, lisa o carnosa, capas suaves o capas rugosas, esto varía dependiendo de la fuente del almidón y si se trata de un almidón nativo o modificado. También puede usarse como estabilizante de emulsiones, formador de películas resistentes y en la encapsulación o microencapsulación de diferentes productos. Sin embargo, por las demandas crecientes, se investigaron y mejoraron las funcionalidades específicas del almidón tomando en cuenta que éste siguiera siendo biodegradable, para que no afecte al medio ambiente y favorezca los sistemas de producción, manteniendo un bajo costo. Con estas finalidades se requieren nuevas estrategias para realizar ciertas modificaciones que cumplan con las nuevas exigencias de las industrias en las que se emplea. La biotecnología, ha sido muy útil empleando enzimas, modificaciones genéticas, entre otras herramientas para cambiar las propiedades del almidón y la fuente de éste mejorando el rendimiento, estructura y funcionalidad, esto ayuda a comprender rutas metabólicas que están directamente relacionadas

en la planta. Las ventajas son evidentes para nuestras cosechas de fuentes principales de almidón, sin embargo, todavía esto está en investigación. Por tales motivos resulta de interés presentar un trabajo monográfico, para tener una revisión más amplia de todos los avances actuales que se tienen del almidón y las características fisicoquímicas que lo caracterizan.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Realizar una recopilación bibliográfica sobre los aspectos fisicoquímicos, usos y aplicaciones actuales del Almidón y su importancia biotecnológica en diferentes áreas de la industria.

2.2 Objetivos particulares

1. Recopilación e interpretación del material bibliográfico sobre el Almidón.
 2. Destacar los aspectos fisicoquímicos del Almidón.
 3. Enfatizar los usos y aprovechamientos del Almidón.
-

3.0 PROCEDIMIENTO

La metodología seguida para el desarrollo del proyecto se presenta en las Figuras 1 y 2.

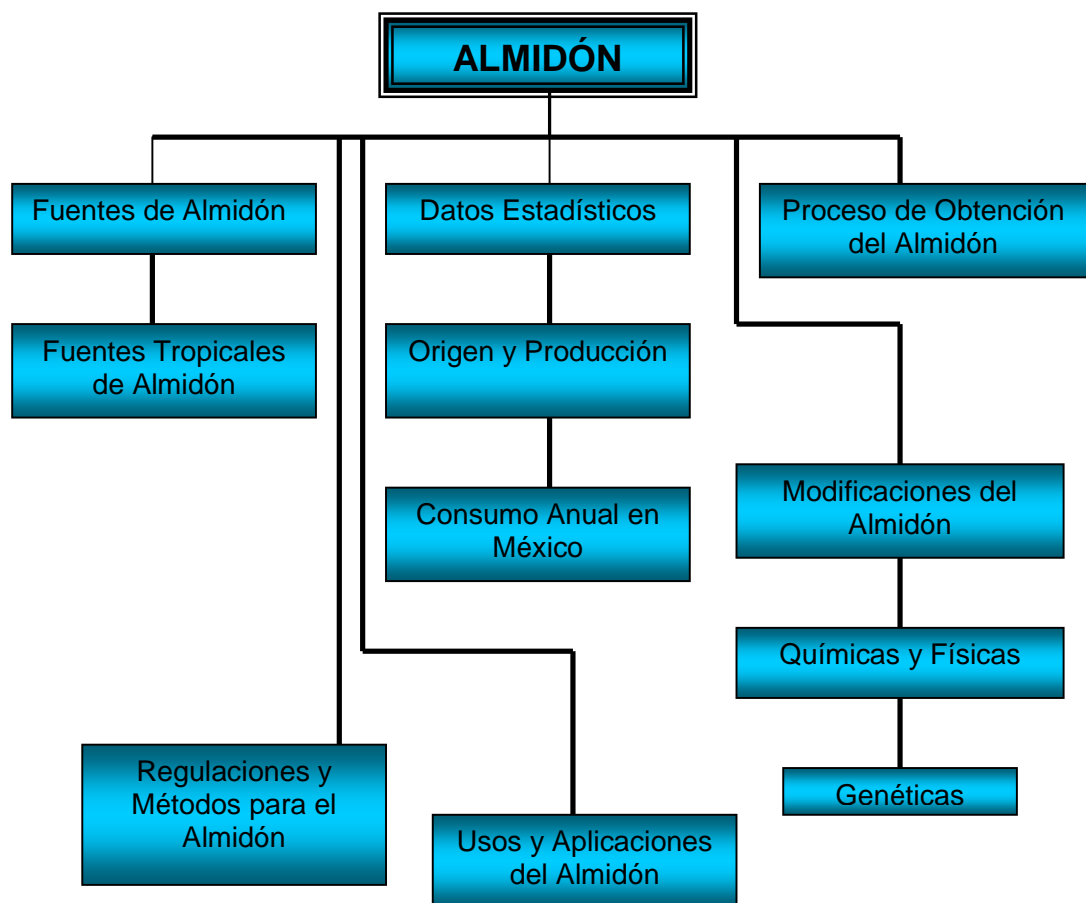


Figura 1. Procedimiento para obtener información acerca de aspectos generales referentes al almidón.

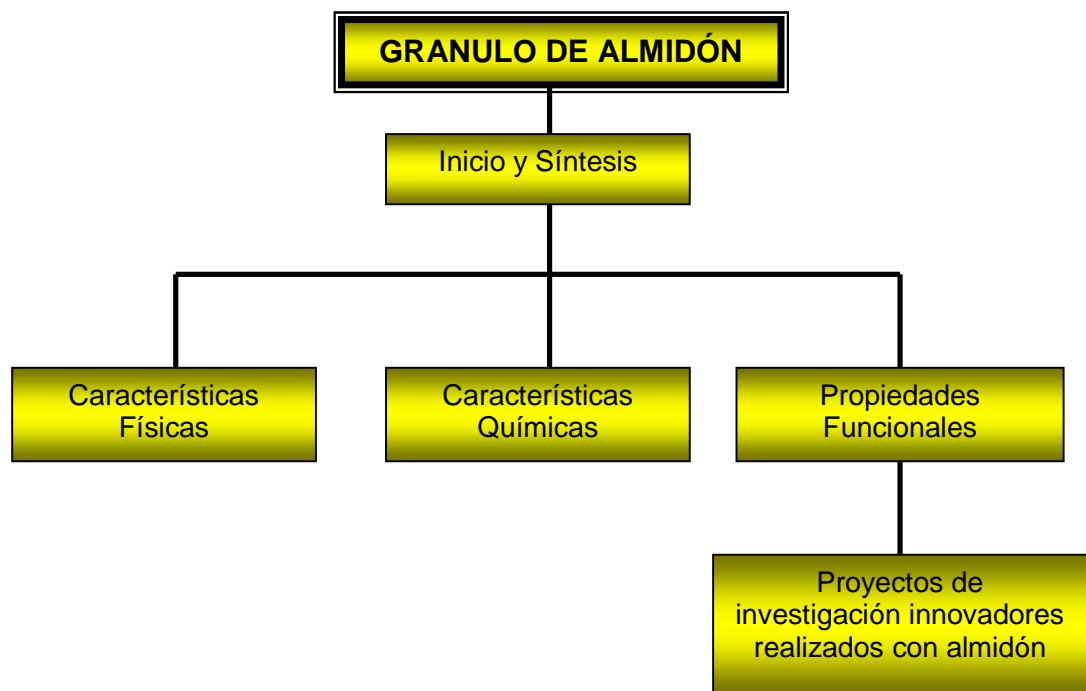


Figura 2. Metodología para el análisis de la información sobre las características físicas y químicas, productos y aplicaciones de almidón.

4. GENERALIDADES DEL ALMIDÓN

El almidón es un polisacárido de reserva energética predominante en las plantas. Se encuentra en los cereales, tubérculos y en algunas frutas, su concentración varía dependiendo del estado de madurez de la fuente, por ejemplo el plátano al estar verde presenta una mayor concentración de almidón y conforme se va madurando ésta decrece por acción de sistemas enzimáticos como las amilasas dando productos de hidrólisis como la sacarosa y fructosa ver Tabla 1. (Badui, 1997).

El almidón ha sido parte fundamental de la dieta del hombre desde tiempos prehistóricos, es un componente de gran cantidad de alimentos como harinas usadas para hacer productos de panadería, bebidas, productos cárnicos entre otros, el almidón y sus productos de hidrólisis se consideran como la fuente más importante de carbohidratos para la alimentación humana (Fennema, 2000; Berlitz, 1997; Badui, 1999).

Los almidones y sus derivados tienen gran significado en diferentes ramas de la industria, tales como la alimentaría, textil, papelera, farmacéutica entre otras. Tienen un número enorme de posibles aplicaciones en los alimentos, que incluyen adhesivo, ligante, enturbiantes, formador de películas, estabilizante de espumas, evita la rápida pérdida de humedad en el pan, gelificante, glaseante, humectante, texturizante y espesante (Berlitz, 1999; Fennema, 2000).

Tabla 1. Cambios de la composición de plátano durante la maduración.

Color	Características	Almidón (%)	Azúcares (%)
1	Verde	21.5-19.5	0.1-2.0
2	Verde con huella de amarillo	19.5-16.5	2.0-5.0
3	Más verde que amarillo	18.0-14.5	3.5-7.0
4	Más amarillo que verde	15.0-9.0	6.0-12.0
5	Sólo puntas verdes	10.5-2.5	10.0-18.0
6	Todo amarillo	4.0-1.0	16.5-19.5
7	Pequeñas áreas de color café	2.5-1.0	17.5-19.0
8	Grandes áreas de color café	1.0-1.0	18.5-19.0

(Badui, 1997)

4.1 LAS FUENTES DE ALMIDÓN

Las principales fuentes de almidón son las plantas superiores, en donde se encuentra este polisacárido en forma de gránulos insolubles en el medio celular, como sustancias de reserva. Y se deposita principalmente en los cereales, tubérculos y raíces de las plantas.

4.1.1 FUENTES TROPICALES DE ALMIDÓN

El cinturón tropical que cubre el 40% de la tierra, posee cosechas de fuentes productivas de almidón las cuales incluyen cereales, árboles, frutas, tubérculos y raíces (Flach y Rumawas, 1996).

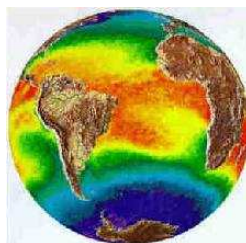


Figura 3-4. Cinturón tropical de la tierra.

A pesar del uso de manera regional de los almidones nativos que aquí se encuentran y del buen rendimiento durante su extracción, no ha sido suficiente para competir con otras fuentes comerciales que predominan en países desarrollados. Entre las fuentes de almidón que no son cereales, unos de los más importantes y con mejores rendimientos son el almidón de papa, palma de sago y yuca. El almidón de yuca y papa se han estudiado con más detalle por investigadores que desean que se aprovechen éste tipo de fuentes de almidón, ya que presentan características igual o mejores que la de almidones que provienen de cereales. Por otra parte de almidones no convencionales, se extraen cantidades menores de almidón como de las frutas *Canna* y *Curcuma* sp. éstas tienen mucha importancia comercial en sus países de origen véase Tabla 2.

4.1.2 ORIGEN Y PRODUCCIÓN

De acuerdo a su origen se obtienen comercialmente los siguientes almidones:

- Almidones naturales provenientes de cereales como: maíz, trigo, arroz, sorgo y centeno.
- Féculas naturales provenientes de tubérculos: fécula de papa.
- Féculas naturales provenientes de raíces: fécula de yuca.

Los almidones de distintas procedencias tienen características variadas, es decir, que se cultivan en latitudes y longitudes distribuidas en todo el globo terráqueo con climas y condiciones de siembra características a la zona, algunos almidones son más empleados que otros en la Industria porque los países desarrollados han puesto énfasis en comercializar al máximo los almidones que extraen de sus cultivos (Ellis *et al*, 1998). A continuación se mencionan fuentes de almidones comerciales.

Tabla 2. Fuentes de Almidones comerciales.

Familia	Planta	Productos comerciales
Cicadaceae	<i>Zania floridana</i>	Arruruz de Florida
Gramineae	<i>Zea mays</i>	Maíz
	<i>Oryza sativa</i>	Arroz
	<i>Triticum sativum</i>	Trigo
	<i>Avena sativa</i>	Avena
	<i>Hordeum sp.</i>	Cebada
	<i>Secale cereale</i>	Centeno
Palmae	<i>Metroxylon rumphii</i>	Sago
Musaceae	<i>Musa spp.</i>	Bananas y plátanos
Zingiberaceae	<i>Zingiber officinale</i>	Jengibre
	<i>Curcuma spp.</i>	Arruruz de las Indias Orientales
Marantaceae	<i>Maranta arundinacea</i>	Arruruz de las Indias Occidentales
Cannaceae	<i>Canna edulis</i>	Arruruz de Queensland
Polygonaceae	<i>Polygonum fagopyrum</i>	Trigo sarraceno
Euphorbiaceae	<i>Manihot utilisima, esculenta</i>	Mandioca o tapioca
Leguminosae	<i>Phaseolus vulgaris</i>	Harina de judías
	<i>Ervum lens</i>	Harina de lentejas
	<i>Pisum sativum</i>	Harina de guisantes
Convolvulaceae	<i>Ipomoea batatas</i>	Batata o boniato
Solanaceae	<i>Solanum tuberosum</i>	Patata o papa

(Eliasson, 2004)

- El maíz es cultivado en climas más calurosos, la mitad de la producción del mundo es cosechada en Estados Unidos. China, es el segundo productor más grande en el mundo. La producción mundial durante el 2001 de maíz es de 600 millones de toneladas (FAOSTAT, 2006).
- El trigo, requiere un clima más templado, se siembra principalmente en China, India, Estados Unidos, Rusia y Canadá. El almidón de trigo es el más abundante y más explotado comercialmente dentro de los granos de cereal. La producción total de trigo durante el 2005 es de 628 millones de toneladas y la producción de almidón de trigo durante el 2002 es de 57 millones de toneladas. (FAOSTAT, 2006).
- La papa es cultivada en climas húmedos, el 70% de la producción se da en Europa y Rusia (FAOSTAT, 2006).

-
- El arroz tiene la mayor producción en el sur y sudeste de Asia (31% de China e India y 5% otros países como Tailandia, Vietnam y Estados Unidos). La producción mundial durante el 2005 de papa es de 619 millones de toneladas (FAOSTAT, 2006).
 - La yuca o tapioca es cultivada en la zona tropical del ecuador siendo el mayor productor Nigeria. Con una producción mundial durante el 2004 de 195 millones de toneladas. (FAOSTAT, 2006).
 - La palma de sago, es originaria de Nueva Guinea, y no se tienen reportes de su producción por ser una fuente no convencional.

4.1.3 CONSUMO ANUAL DE ALMIDÓN EN MÉXICO

México tiene una gran cantidad de industrias que emplean almidón de diferentes fuentes como parte de sus materias primas, ya que se usa como ingrediente en la formulación de sus productos. El almidón mexicano ya sea de una o varias fuentes no se le ha dado el interés económico y comercial como en países Europeos y en Estados Unidos, si esto cambia los grandes productores de cereales y tubérculos competirían dentro de los mercados internacionales. Se tiene información del consumo en México y del estado que lo emplea, ver Tabla 3.

Tabla 3. Consumo de Almidón en México de diferentes fuentes y usos.

Producto	Consumo anual	País del cliente	Estado
Almidones de papa	5000 kg	México	D.F
Almidones de arroz	10 kg	México	D.F
Almidones para papel	3600 TM	México	D.F
Almidones alimenticios	1000 kg	México	Nuevo León
Almidones para lavandería	50 kg	México	Estado de México
Almidones alimenticios	365 TM	México	Estado de México

(Secofi, 2007)

4.2 INICIO Y SÍNTESIS DEL GRÁNULO DE ALMIDÓN

Químicamente el almidón se puede separar en dos tipos de polímeros: la amilosa y la amilopectina, ambas formadas por unidades repetitivas de glucosa. Este biopolímero se encuentra altamente ramificado por enlaces $\alpha(1-4)$ y $\alpha(1-6)$. Los diferentes usos industriales del almidón están condicionados por las propiedades físicas y químicas del almidón: tamaño del gránulo, proporción amilosa /amilopectina, grado de ramificación de la amilopectina y tamaño de dichas ramificaciones.

En la síntesis del almidón se involucran enzimas, en plantas existen cinco clases de almidón sintetasas (SS): GBSSI, SSI, SSII, SSIII y SSIV. La primera está encargada de la síntesis de amilosa, mientras que las Clases SSI-IV parecen intervenir en la síntesis de amilopectina. Los genes que codifican para las formas SSI-IV se expresan en todos los órganos de la planta y sus niveles de expresión no responden a estímulos externos como luz o disponibilidad de azúcares. Mérida *et al*, (1999), han obtenido mutantes simples afectadas en cada uno de los genes SS y analizaron el efecto de dichas mutaciones en la síntesis de almidón y en la estructura del mismo. Estos análisis han permitido demostrar que la SS Clase IV está implicada en el proceso de iniciación del gránulo de almidón, un proceso del que no se conocía nada hasta la fecha. Están empleando diversas aproximaciones: co-inmunoprecipitación, co-purificación por afinidad en tandem, perfiles proteómicos, análisis de mutantes dobles y triples de las diferentes SS, con objeto de identificar el resto de elementos implicados en el proceso de iniciación del gránulo de almidón y caracterizar la naturaleza de la interacción entre dichos elementos (Mérida *et al*, 1999).

4.2.1 ALMIDÓN EN LOS TEJIDOS DEL ALMACENAMIENTO

En los órganos del almacenamiento, fruta o semilla, durante el desarrollo y maduración del tejido, la síntesis de almidón ocurre en el momento de la germinación de la semilla, tubérculo o maduración de la fruta, en donde hay una degradación de almidón en estos tejidos ya que se derivan a metabolitos que se usan como una fuente de carbono y energía. La degradación y la biosíntesis en los tejidos del almacenamiento se llevan a cabo por separado de manera temporal. Sin embargo, hay una posibilidad que durante cada fase del metabolismo del almidón ocurra la producción de la molécula de almidón pero esto todavía se está investigando. El sitio principal de síntesis de almidón y acumulación en los cereales es en el endospermo, con gránulos de almidón que se localizan dentro de los amiloplastos, como se observa en la figura 5 (Moreno *et al*, 1987).

El almidón está contenido en el tubérculo de la papa, en el endospermo del maíz, y en las raíces de yam, yuca y batata entre el 65 y 90% de la materia seca total (Rothschild *et al*, 1994). Los modelos de acumulación de almidón durante el desarrollo del tejido son específicos de cada especie y se relaciona al único modelo de diferenciación del órgano (hojas, tallos, etc.), como se menciona en el 4.2.2.

Los gránulos de almidón en los tejidos del almacenamiento pueden variar en la forma, tamaño y composición; esto depende de la fuente. Hay también características de cada especie en relación al anillo de crecimiento, con un espacio entre 4-7 μm y la organización fibrilar vista en el almidón, permite identificar la fuente botánica del almidón por el examen microscópico ya sea óptico o de barrido.

4.2.2 SÍNTESIS DEL ALMIDÓN LOCALIZADO EN LAS PLANTAS: PLASTOS

El sitio de síntesis de almidón en las hojas y otros tejidos fotosintéticos son en el cloroplasto el cual contiene enzimas biosintéticas de almidón (Preiss *et al*, 1991). El almidón que se forma en el día se degrada por la noche, donde es aprovechado en rutas metabólicas, el carbono de las plantas se utiliza para sintetizar sacarosa. Todas las enzimas biosintéticas del almidón están presentes en el cloroplasto. De manera consecutiva la sacarosa se convierte en glucosa-6-fosfato por medio de enzimas y posteriormente es transportada hacia el amiloplasto, en donde ésta se va al ciclo de la Glucólisis o bien hacia la síntesis de Almidón, todo este ciclo metabólico del almidón con sus respectivas enzimas involucradas, fueron elucidadas por varios equipos de trabajo pero cabe recalcar que se encontraron varios resultados empleando mutantes de *Chlamydomonas* (Fontaine *et al*, 1993; Maddelein *et al*, 1994). El metabolismo del amiloplasto, es dependiente en el citosol de carbono y energía, se emplean de muchas maneras p.e. el cloroplasto a partir de éstos genera ATP y CO₂. La información con respecto a los amiloplastos se ha obtenido de varias maneras, localizando enzimas biosintéticas del almidón empleando inmunocitoquímica, (midiendo la actividad de la enzima aislada del amiloplasto y la captación de metabolitos aislados de los plastos). Para estudiar el metabolismo de un plasto, es esencial aislar plastos activos que estén intactos, libres de la contaminación citosólica y de otros organelos con un buen rendimiento. Si el aislamiento de los plastos es adecuado, ellos pueden proporcionar información fiable sobre el estado de las enzimas en ellos, qué metabolitos emplean y en qué proporción, además del transporte del metabolito (pasivo o activo) (Preiss, 1991).

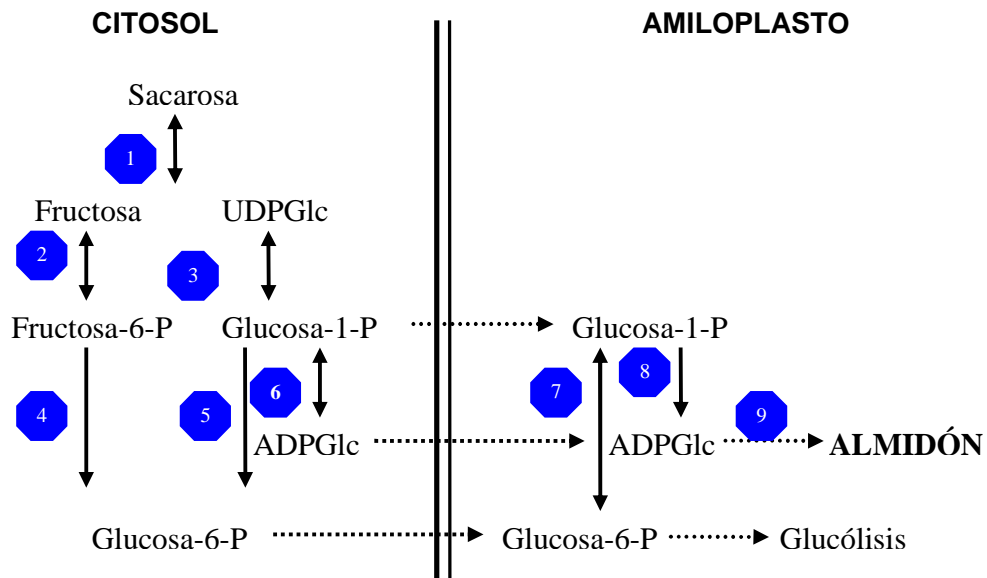
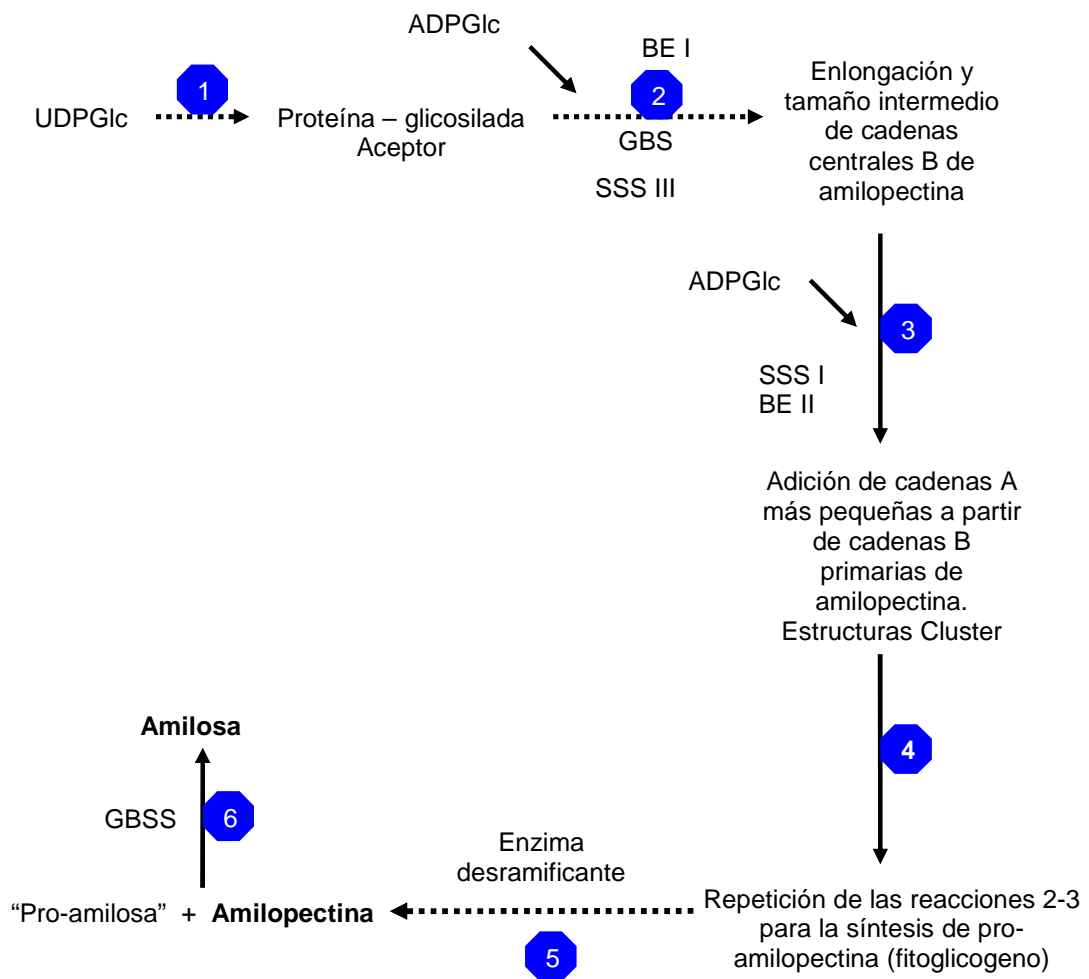


Figura 5. Propuesta del transporte de carbohidratos en amiloplastos de maíz. Metabolismo a partir de sucrosa para glucosa-6-fosfato, glucosa-1-fosfato y ADPGlc en el citosol y posteriormente se transporta al amiloplasto. Las enzimas involucradas son: 1) sucrosa sintasa, 2) fructoquinasa, 3) UDPGlc PPasa, 4) citosólica hexosaisomerasa fosfato, 5) citosólica glucomutasa fosfato, 6) citosólica ADPGlc fosfatasa, 7) plastidial glucomutasa fosfato, 8) plastidial ADPGlc fosfatasa y 9) almidón sintasa.

Existen varias rutas metabólicas posibles para la síntesis de ADPGlc y éstos son mostrados en la Figura 6. para la síntesis final de la amilosa y la amilopectina.



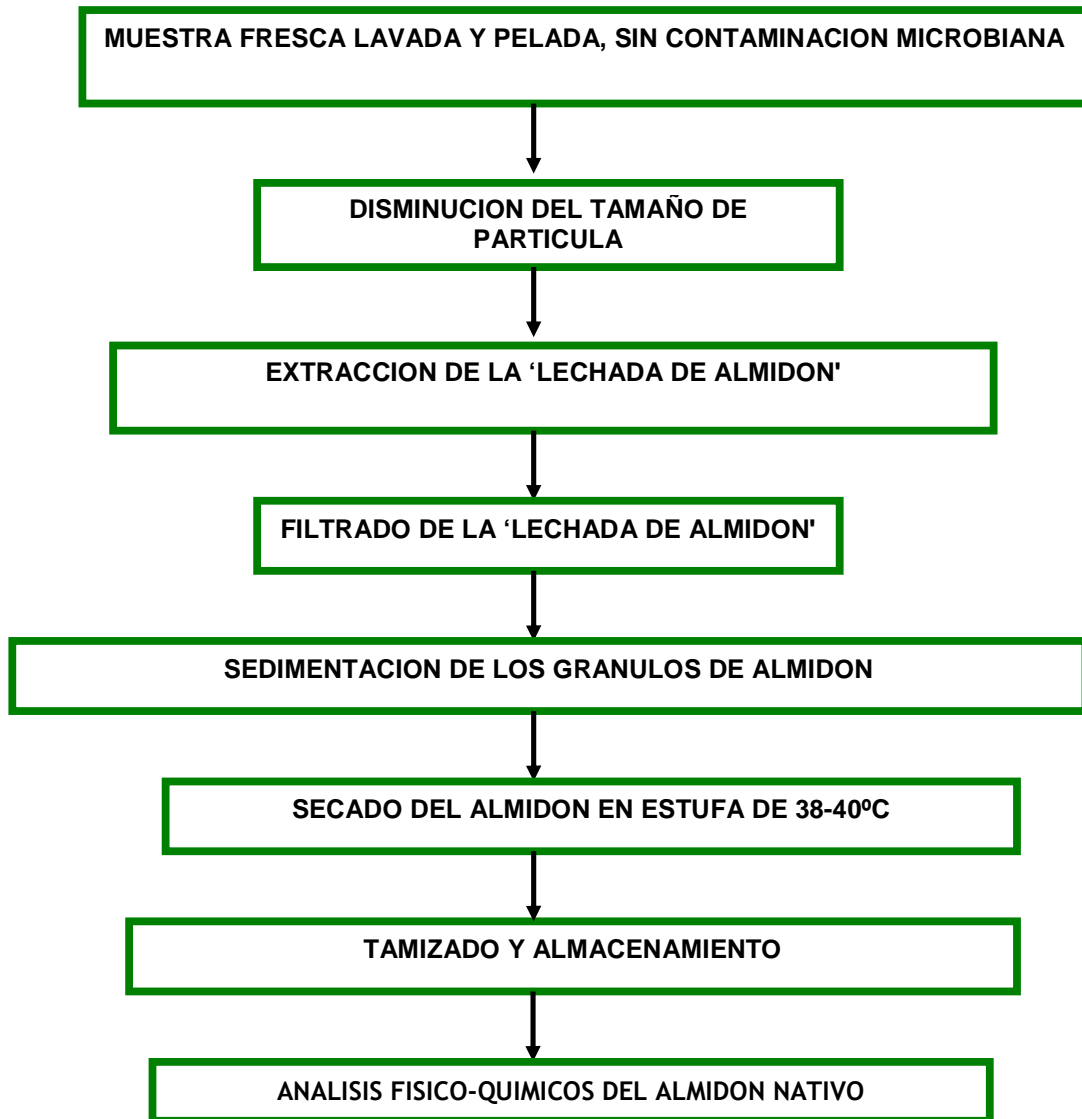
(Fontaine *et al*, 1993; Maddelein *et al*, 1994)

Figura 6. Síntesis propuesta de amilosa y amilopectina. Fase 1. Iniciación de síntesis de alfa-glucano, vía la síntesis de un aceptador de proteína-glicosilada para las almidón sintasas. Fase 2. Formación de la estructura interior de cluster del último producto amilopectina por GBSS, SSSII y BEI. Fase 3. Formación de la estructura del cluster externo (exterior A - y B -cadenas por SSSI y BEII). Fase 4. Continúas repeticiones de la fase 2 y 3 reacciones de complementación para formar la pro-amilopectina (fitoglicogeno). Fase 5. Debranching pro-amilopectina para formar amilopectina que puede cristalizar ahora y la amilosa tiene un cebador, "pro-amilosa". Fase 6. Formación de amilosa por el alargamiento por GBSS.

5.0 PROCESO DE OBTENCIÓN DEL ALMIDÓN

En el proceso de manufactura se realizan procesos básicos como: recepción, lavado, maceración, rallado, extracción, secado, envasado y comercialización. Mediante el cual el almidón es separado de los otros constituyentes de la materia prima como: grasas, proteínas, fibras, azúcares y sales. Este proceso puede variar según la fuente de la que se vaya a extraer el almidón, el proceso general se puede ver en la Figura 7 (Ganga *et al*, 1999). Las industrias de almidones emplean procesos de molienda y refinación vía húmeda, obteniéndose almidones con pureza entre 98 a 99.5%. En algunos casos, p.e. la papa, tapioca, entre otros tubérculos, los gránulos de almidón se encuentran libres en el interior de las células, de tal modo que su aislamiento es un proceso relativamente sencillo. El material vegetal se tritura, el almidón se arrastra en corriente de agua, se separa de la suspensión (lechada de almidón) y se seca.

Los métodos tradicionales de extracción industrial de almidón no son aplicables directamente en todas las especies, debido a que en ellas el almidón se encuentra acompañado de otros compuestos químicos como proteínas, lípidos y fibra. Como ocurre en los cereales, el almidón se encuentra en el endospermo contenido en una matriz proteica, siendo su extracción algo más laboriosa. En el caso del maíz, en primer lugar los granos se maceran en agua a 50°C aproximadamente durante 36-48 horas. Esta agua contiene alrededor de un 0.2% de SO₂, con el propósito de facilitar el esponjamiento de la matriz proteica, por este procedimiento se acelera el proceso y se incrementa el rendimiento. Posteriormente se Trituran los granos de maíz, los embriones se separan por flotación, ya que son materia que se puede emplear como fertilizante y posteriormente se obtiene el almidón. Este es un ejemplo de que cada fuente requiere de métodos de extracción distintos.



(Ganga *et al*, 1999)

Figura 7.- Diagrama general para la extracción del almidón.

6.0 ASPECTOS FÍSICOQUÍMICOS

6.1 PROPIEDADES FÍSICAS (ESTRUCTURALES)

El almidón es una mezcla de dos glucanos amilosa y amilopectina.

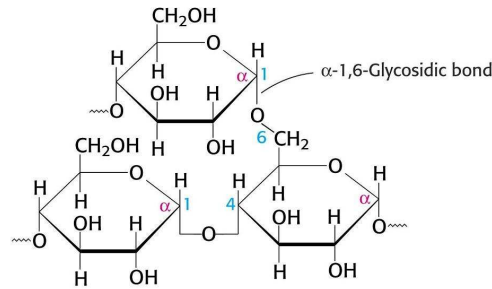


Figura 8. Estructura general de la amilosa y amilopectina con sus respectivos enlaces.

La mayor parte de las fuentes de almidón contienen un 20-30% de amilosa. Se conocen sin embargo variedades de maíz (maíz amiláceo) cuya proporción de amilosa llega a ser del 50-80%. La amilosa se obtiene a partir del almidón, por ejemplo por cristalización en una dispersión del mismo, habitualmente en presencia de sales ($MgSO_4$) o compuestos orgánicos polares (alcoholes como 1-butanol o ácidos grasos de cadena corta como los ácidos caprílico y caproico, que son capaces de formar complejos con la amilosa. (Berlitz, 1997).

Los almidones normalmente contienen un 70-80% de amilopectina, pero existen algunas variedades de maíz y mijo, conocidas como céreas, que llegan a contener hasta prácticamente el 100%. El almidón está compuesto fundamentalmente por unidades de glucosa. Puede contener una serie de constituyentes en cantidades mínimas, estos aparecen a niveles tan bajos, que es discutible si son oligo constituyentes del almidón o contaminantes no eliminados completamente en el proceso de extracción (Ganga *et al*, 1999).

El almidón se diferencia de todos los demás carbohidratos, en la naturaleza ya que se presenta como complejas partículas discretas (gránulos). Los gránulos de almidón son relativamente densos, insolubles y se hidratan poco en agua fría. Pueden ser dispersados en agua, dando lugar a la formación de suspensiones de baja viscosidad que pueden ser fácilmente mezcladas y bombeadas, incluso a concentraciones mayores del 35% (Cameron and Donald, 1992).

Químicamente es una mezcla de dos polisacáridos muy similares, contienen regiones cristalinas y no cristalinas en capas alternadas. Puesto que la cristalinidad es producida por el ordenamiento de las cadenas de amilopectina, los gránulos de almidón céreo tienen parecido grado de cristalinidad que los almidones normales. Estos cuerpos son birrefringentes, es decir, tienen dos índices de refracción, por lo cual, cuando se irradian con luz polarizada desarrollan la típica cruz de malta (Badui, 1999). Esto se debe a la disposición radial y ordenada de las moléculas de almidón en un gránulo evidente al observar la cruz de polarización (cruz blanca sobre un fondo negro) en un microscopio de polarización cuando se colocan los polarizadores a 90° entre sí. El centro de la cruz corresponde con el hilum que es el centro del crecimiento de gránulo (Fennema, 2000).

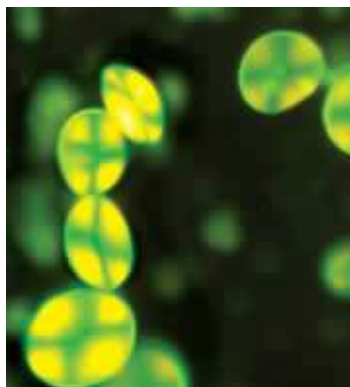
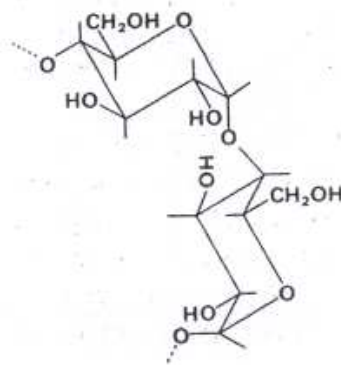


Figura 9. Gránulos de almidón con la cruz de malta.

6.1.1 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA AMILOSA

La amilosa es el producto de la condensación de α -D-glucopiranosas por medio de enlaces glucosídicos α -(1-4), que establecen largas cadenas lineales con 200-2500 unidades y pesos moleculares hasta de un millón (10^5 - 10^6), es decir, la amilosa es una α -D-(1-4)-glucano cuya unidad repetitiva es la α -maltosa.

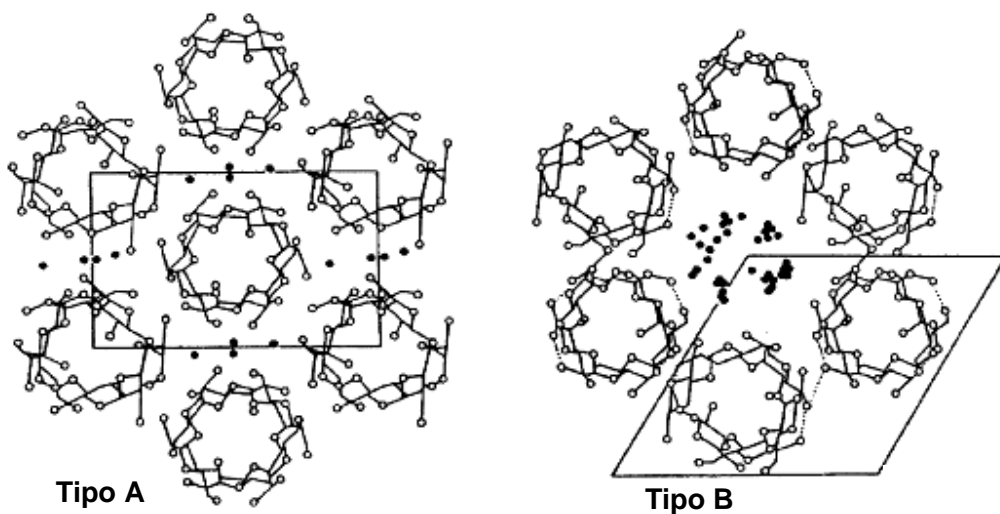


(Berlitz, 1997)

Figura 10. Amilosa en conformación de Fisher.

Los experimentos de difracción de rayos X en fibras orientadas de amilosa han permitido asignar a los polisacáridos ya antes mencionados. Las fibras orientadas del tipo A se obtuvieron cortando y estirando finas películas de acetilamilosa a 150°C, desacetilando en álcali y alcohol, acondicionando a 80% de humedad relativa y 85°C. De manera similar se obtuvieron fibras del tipo B por acondicionamiento del material desacetilado a temperatura ambiente durante tres días al 80% de humedad relativa y rebasando estos tres días si era al 100%, así como con un post-tratamiento adicional en agua a 90°C. El patrón obtenido con estas fibras orientadas correspondía a los patrones de los tipos A y B obtenidos con almidón nativo que permitían el desarrollo de modelos estructurales.

Los elementos estructurales de la forma B son hélices dobles empaquetadas de forma hexagonal antiparalela. El canal que se encuentra en el centro está relleno de agua. La forma A es muy similar a la B, pero en ella el canal central está ocupado por otra doble hélice, de manera que el empaquetamiento es más denso. El agua ocupa los espacios comprendidos entre las hélices.

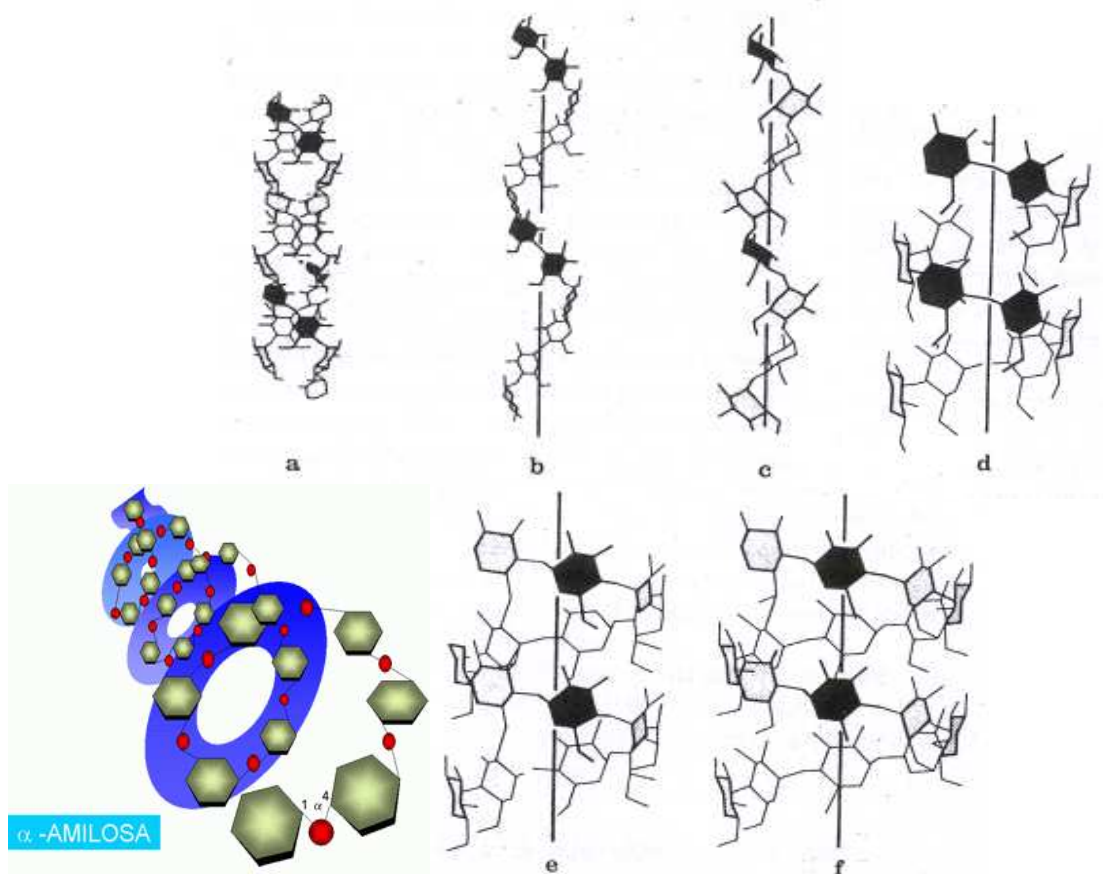


(Galliard, 1987)

Figura 11. Estructuras elementales y disposición de las dobles hélices en la amilosa A (izquierda) y en la amilosa B (derecha).

Como se puede observar en la figura 11. La forma A y B tiene la facilidad de adquirir una conformación tridimensional helicoidal, en la que cada vuelta de hélice consta de seis moléculas de glucosa. El interior de la hélice contiene sólo átomos de hidrógeno y es por tanto lipofílico, mientras que los grupos hidroxilo están situados en el exterior de la hélice. La mayoría de los almidones contienen alrededor del 25% de amilosa. Los dos almidones comerciales de maíz son ricos en amilosa, poseen contenidos de masa aparente alrededor del 52% y del 70-75% (Ellis *et al*, 1998).

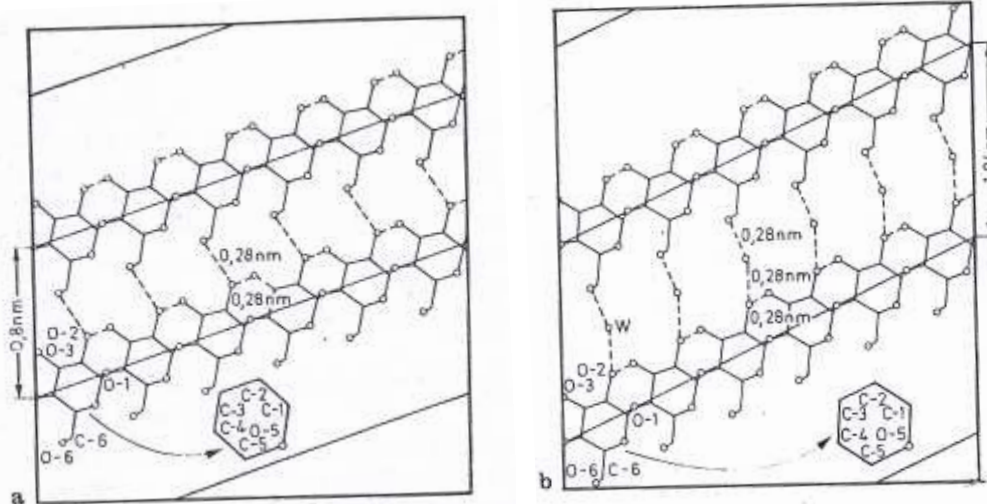
La doble hélice de la figura 12a. puede modificarse en otras diversas conformaciones helicoidales dependiendo de las condiciones fisicoquímicas a la cual este sometida. En presencia de KOH, la hélice tiende a estirarse conteniendo 6 restos de glucosa por vuelta figura 12b, y con KBr se estabiliza aun en una conformación más estirada con 4 glucosas por vuelta figura 12c. En presencia de moléculas pequeñas, con las que se forman compuestos de inclusión, se estabiliza la conformación denominada almidón V figura 12d, la cual posee también 6 restos de glucosa por vuelta. La estabilización se verifica, entre otras posibles formas, por la formación de puentes de hidrógeno entre los O₂ y O₃ de glucosas vecinas en la cadena, así como entre los O₂ y O₆ de restos (Badui, 2006).



(Badui, 2006)

Figura 12. Conformaciones de amilosa

Muchas moléculas forman con la amilosa compuestos de inclusión. Entre ellas se encuentran el yodo, ácidos grasos, ésteres de hidroxiaácidos grasos (p.e. lactato de estearilo), monoglicéridos, fenoles, halogenuros de arilo, n-butanol, t-butanol y ciclohexano. El diámetro de la hélice se acomoda entonces al tamaño de la molécula incluida y oscila entre 13.7 y 16.2 Å. Así mientras los complejos con yodo o n-butanol adoptan la conformación V con 6 restos de glucosa por vuelta, el complejo t-butanol forma una hélice con 7 restos por vuelta figura 13e. Probablemente también sea posible el ensanchamiento del diámetro de la hélice hasta 8 restos por vuelta, como parece ocurrir en presencia de α -naftol figura 12f. Ya que el interior de la hélice es hidrófoba las moléculas que se incluyen deben ser lipófilas. (Rees, 1977). Existen procedimientos basados en la capacidad de la amilosa de formar complejos de inclusión helicoidales con el yodo que da un color azul característico para una absorción máxima de longitud de onda (λ_{\max}), de 620 nm. Por otra parte la amilopeptina también forma complejos con yodo, reduciendo la concentración de yodo libre determinado por métodos no colorimétricos. Los complejos amilopeptina-yodo absorben a longitudes de onda similares (λ_{\max} 540 nm) y por consiguiente interfiere con la medición de complejos de amilosa-yodo en métodos del colorimétricos (Hizukuri, 1986; Hizukuri y Maehara, 1990). Estos problemas llevan a una sobrestimación de la cantidad de amilosa y se tienen que aplicar procedimientos de corrección. Las moléculas incluidas contribuyen de modo decisivo a la estabilidad de una determinada conformación, p.e. la conformación V, tras la eliminación de una molécula incluida, se transforma lentamente en atmósfera húmeda en la conformación estirada B esta transformación ocurre también durante el envejecimiento del pan y de otros productos de panadería. Mientras que el pan fresco muestra el espectro V de los almidones gelatinizados, en el pan envejecido es típico el espectro B del almidón retrogrado (Tester *et al*, 2004) (Figura 13).



(Tester *et al*, 2004)

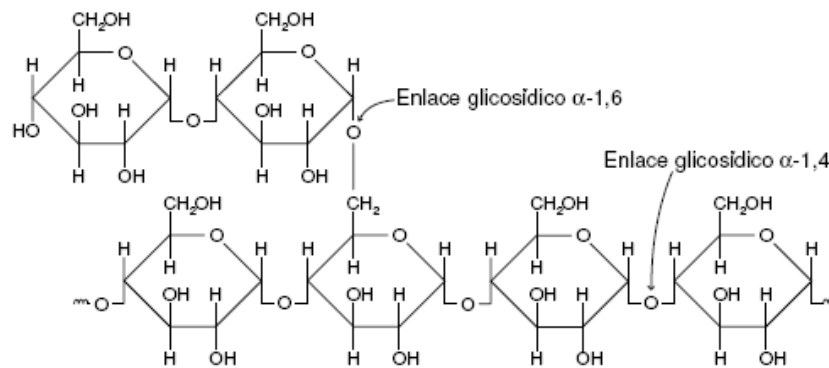
Figura 13. Amilosa conformaciones V (a) y (b) en proyección cilíndrica.

Las moléculas de amilosa están situadas en las capas interiores. Muchas moléculas de amilosa tienen algunas ramificaciones β -D-(1-6), aproximadamente entre 0,3 a 0,5% del total de los enlaces (Badui, 2006). Estas generalmente, no son ni muy largas ni muy cortas y están separadas por grandes distancias permitiendo a las moléculas actuar, esencialmente como un polímero lineal, formando películas, fibras fuertes y retrogradando fácilmente. Como consecuencia de la formación de cadenas en forma de hélice, las fibras y películas de amilosa son más elásticas que las de celulosa.

La amilosa es soluble en agua caliente dándose la formación de una suspensión coloidal. Los almidones de cereales se estabilizan por medio de la inclusión de lípidos, de tal forma que el hinchamiento resulta difícil. La presencia de alcoholes, facilita hinchamiento, por la expulsión de lípidos incluidos (Berlitz, 1997).

6.1.2 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA AMILOPECTINA

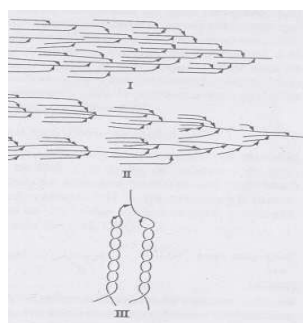
La amilopectina es un glucano ramificado, tiene tendencia a formar agregados moleculares (Blennow, 2001; Millard, 1997), posee la siguiente estructura (Figura 14).



(Berlitz, 1997)

Figura 14. Amilopectina en conformación de Fisher.

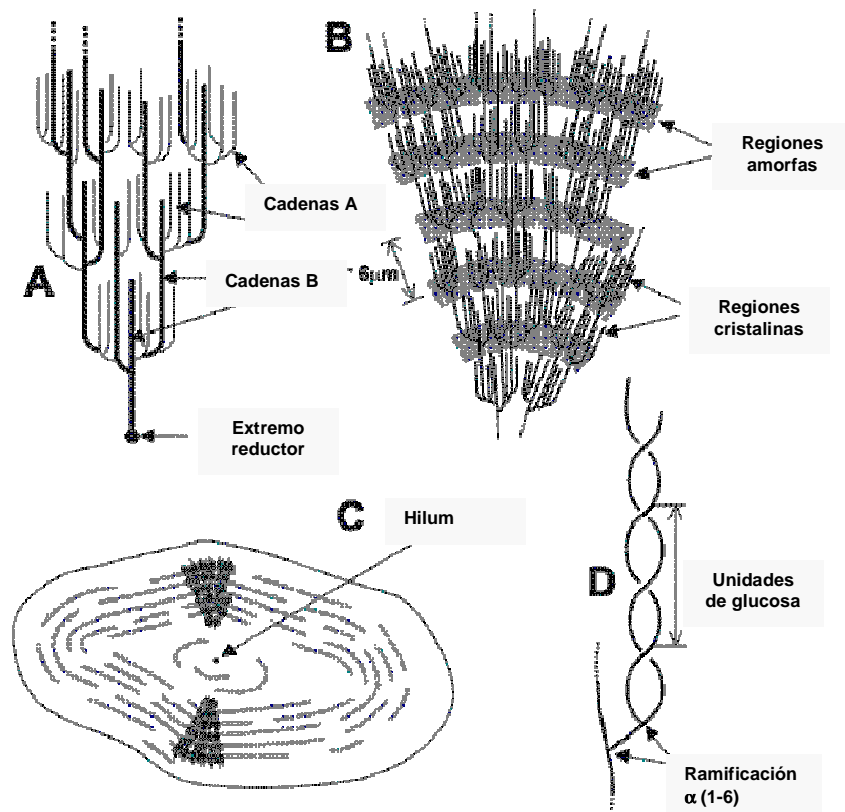
Existe en promedio un punto de ramificación cada 15-30 restos de glucosa, su distribución es irregular, considerando que es fácil llevar a cabo su fragmentación. En cuanto a su tamaño se tienen estimaciones ya que es una macromolécula gigantesca (Yokoyama *et al*, 1998). En los modelos estructurales propuestos se propone que también forma doble hélices, ordenadas en forma paralela (Figura 15).



(Banks y Muir, 1980)

Figura 15. Modelos estructurales (I, II) de dobles hélices paralelas para amilopectina, III es un fragmento aumentado de I ó II.

La amilopectina contribuye con la estructura cristalina de los gránulos de almidón. El modelo estructural II, permite reconocer claramente de izquierda a derecha los segmentos más densos (cristalinos) y menos densos (amorfos). En el modelo propuesto en la Figura 16A, las cadenas A son más cortas sin cadenas laterales que están densamente dispuestas (clusters) y las cadenas centrales "B" son de las que parten las cadenas A, de esta manera se llevan a cabo las ramificaciones. El peso molecular de la amilopectina es muy elevado y se encuentra en el intervalo de 1×10^7 a 7×10^8 . Por cada 400 restos de glucosa aparece un grupo fosfato (Thurn and Burchard, 1985; Wong *et al*, 2002).



(Elliason, 2004)

Figura 16. Muestra el ordenamiento de las moléculas de amilopectina en un gránulo de almidón: con un crecimiento radial presentando el extremo reductor que se orienta hacia el exterior.

6.1.2.1 CLUSTERS

Son la unidad encadenada de amilopectina, se condensa en racimos. Una definición exacta de una unidad de racimo no existe, sin embargo, Thurn y Burchard (1985), presentaron un modelo de racimo que contiene, 4.22 cadenas, considerando que Hizukuri (1990), sugirió 22 a 25 cadenas que están envueltas. Gallant y Bouchet, (1986) concluyeron que un racimo esta constituido por 18 a 34 cadenas formando dobles hélices. Para lograr elucidar la estructura de la amilopectina, se han empleado diferentes enzimas para éste fin (Figura 17).

A continuación presentamos un cuadro resumiendo las características de la amilosa y la amilopectina del almidón.

Tabla 4. Características generales de las moléculas que componen el almidón

Propiedades	Amilosa	Amilopectina
Estructura general	Lineal	Ramificada
Ramificaciones	<1%	4-6%
Peso del gránulo	15-35%	65-85%
Masa molecular	10^4 - 10^5	10^7 - 10^8
Longitud media de la cadena	3-1000	3-50
Grado medio de polimerización ^a	10^2 - 10^3	10^3 - 10^4
λ_{\max} ^b	630-660 nm	530-570 nm
Afinidad por yodo (g/100mg)	19-20,5	0-1,2
Solubilidad en agua	Variable	Soluble
Dilución en soluciones acuosas*	Inestable	Estable

^a Tamaño medio de la molécula

^b En presencia de lugol (I₂/KI)

* La amilosa es soluble en 0.5 mol/L de KOH, DMSO y formamida.

6.1.3 IMPORTANCIA DE LAS ENZIMAS

El empleo del almidón y sus derivados en procesos industriales, particularmente en procesos alimenticios ha permitido desarrollar numerosos productos (Kennedy *et al*, 1985). Por medio de la degradación enzimática, la β -amilasa solo hidroliza los enlaces de la amilosa hasta los puntos de ramificación, de modo que tras su acción permanece alterada una gran parte de la molécula que se conoce como dextrina limite. En la Figura 18. se puede observar lo que le ocasionan al gránulo de almidón de papa las enzimas amilasas (Elliason, 2004).

Existen varias familias de enzimas que actúan sobre el almidón para obtener diferentes derivados. De las cuales la Familia 13 incluye la siguientes enzimas con las siguientes actividades: amilasa (EC 3.2.1.1), pullulanasa (EC 3.2.1.41), isoamilasa (EC 3.2.1.68), glucan branching (EC 2.4.1.18) y ciclodextrin glicosiltransferasa (EC 2.4.1.19). La familia 57 posee: amilasa (EC 3.2.1.1), Galactosidasa (EC 3.2.1.22) y 4--glucanotransferasa (EC 2.4.1.). La Familia 77 incluye amilomaltasa y 4-glucanotransferasa (EC 2.4.1.). La Familia 4 contiene muchas actividades incluye: maltosa-6-fosfato glucosidasa (EC 3.2.1.122), glucosidasa (EC 3.2.1.20), galactosidasa (EC 3.2.1.22), 6-fosfoglucosidasa (EC 3.2.1.86) y glucoronidasa (EC3.2.1.139). La Familia 31 incluye glucosidasa (EC 3.2.1.20), glucoamilasa (EC 3.2.1.3); sucrasa-isomaltosa (EC 3.2.1.48) (EC 3.2.1.10), xilosidasa (EC 3.2.1.4), glucanliasa (EC 4.2.2.13) e isomaltosiltransferasa (EC 2.4.1.1).

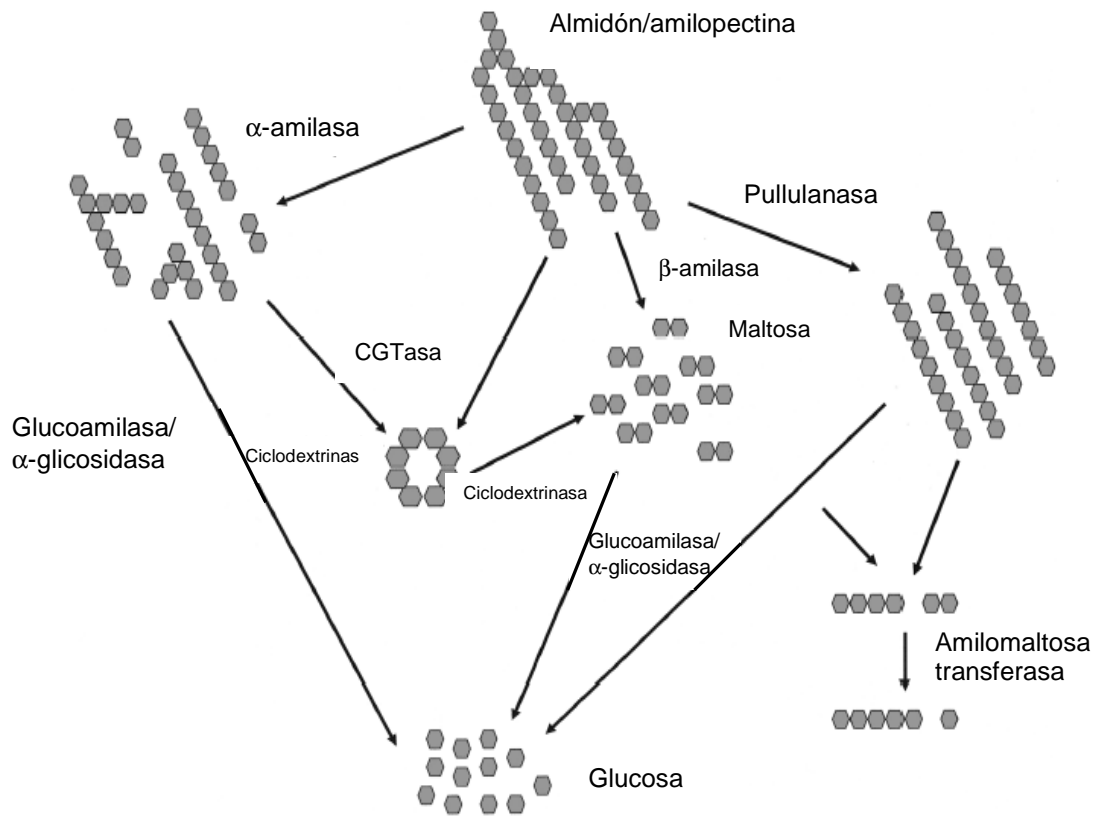


Figura 17. Hidrólisis enzimática del almidón y sus derivados.

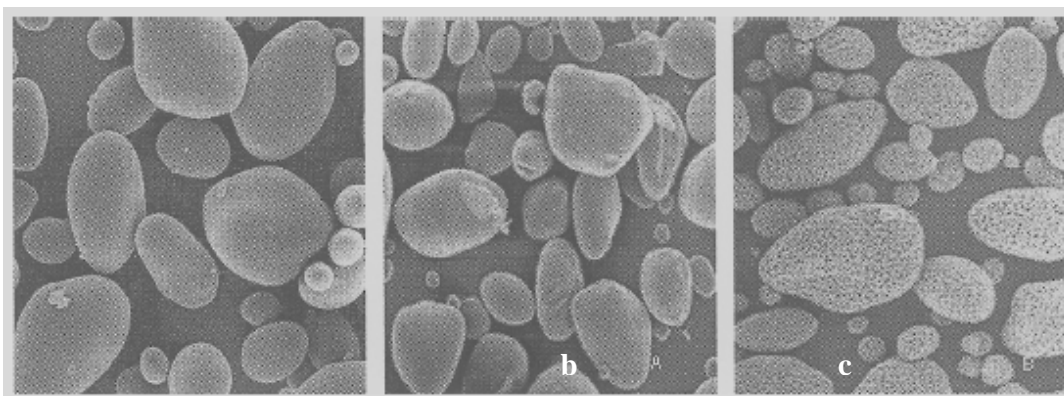


Figura 18. Gránulos de almidón de papa antes y después de la degradación por amilasas de *Paenibacillus granivorans* (b) *Microbacterium aureum* (c).

6.1.4 FORMA DE LOS GRÁNULOS DE ALMIDÓN

Los gránulos de almidón de diferentes orígenes botánicos difieren en su morfología. Los gránulos de almidones de tubérculos y raíces p.e. son ovalados, redondos, esféricos, poligonales, y existen también los gránulos irregulares (Hoover, 2001). Los gránulos de almidón se sintetizan en los amiloplastos, pueden ser sencillos o complejos, están formados por capas concéntricas o excéntricas de distinto espesor. Poseen un tamaño entre 2 a 150 μm , con una gran variedad de formas. Un gramo de almidón contiene 1,000,000,000 de gránulos y cada gránulo, a su vez, que contiene aproximadamente 10,000,000,000,000 de moléculas de glucosa (Figura 19).

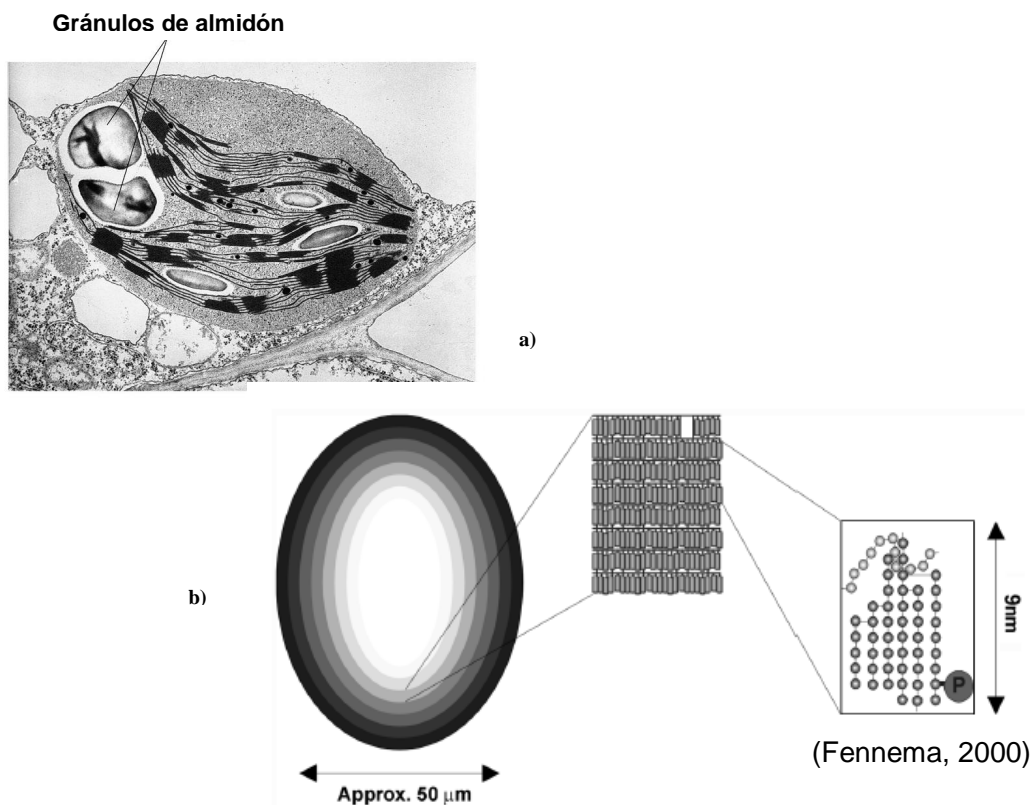


Figura 19. a) Gránulos de almidón en la célula vegetal y b) Organización del gránulo de almidón a distintos niveles de organización.

Los gránulos de almidón están compuestos de capas con igual disposición que las de una cebolla con la diferencia de que las capas no pueden separarse entre sí. Este empaquetamiento de estructuras en doble hélice forma áreas cristalinas muy densas que alternan con las menos densas y amorfas (Figura 20).

La cristalinidad es producida por el ordenamiento de las cadenas de amilopectina, los gránulos de almidón céreo, es decir, los que no poseen amilosa, tienen parecido grado de cristalinidad que los almidones normales, ya que la amilopectina es la que otorga esta característica. Todo esto da lugar a espacios cristalinos y amorfos llamados “Lámelas” (Jobling, 2004).

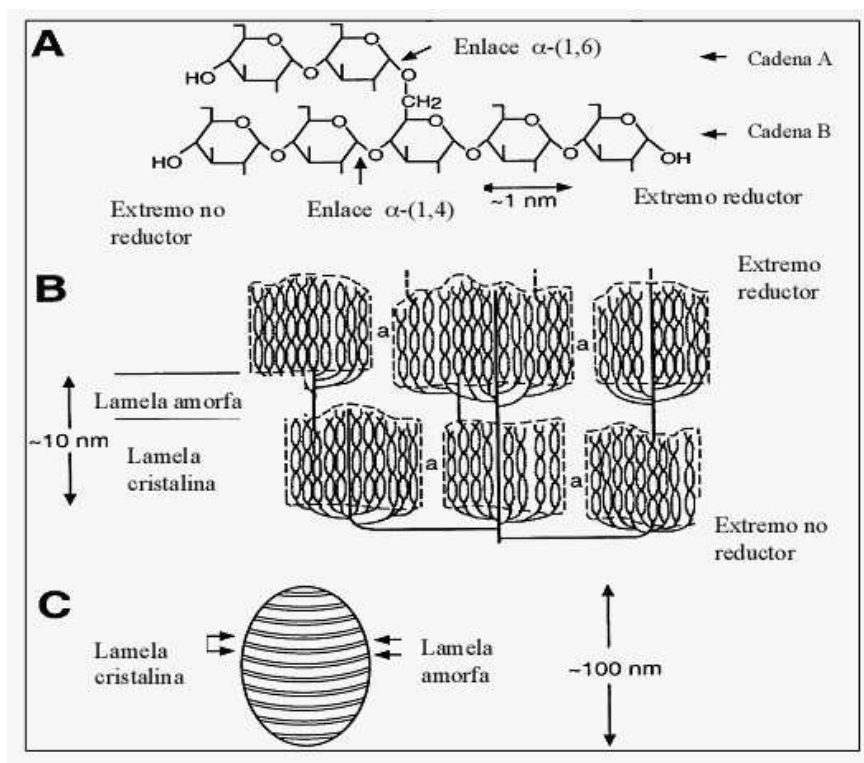


Figura 20. Organización de los polímeros de amilosa y amilopectina en el gránulo. A) Las cadenas tipo A se unen mediante enlaces α (1,6) a las cadenas tipo B. B) La organización en racimos de la molécula de amilopectina permite la identificación de las láminas amorfas y cristalinas en repeticiones de unos 10 nm. C) Visión global del gránulo de almidón con diferenciación entre láminas amorfas y cristalinas.

6.1.4.1 IDENTIFICACIÓN DE LOS GRÁNULOS DE ALMIDÓN

Se realiza por distintos métodos físicos:

- ✚ Microscopia electrónica de barrido
- ✚ Microscopia óptica
- ✚ Difracción de rayos X
- ✚ Dispersión de neutrones de ángulo pequeño
- ✚ Dispersión de rayos X de ángulo pequeño.

Como consecuencia de los estudios de difracción de rayos X se considera que los gránulos de almidón tienen carácter semicristalino, esto se puede atribuir al elevado grado de orientación de las moléculas de glucano. El 70% aproximadamente de la masa de un grano de almidón se considera amorfo y el 30% cristalino (Tabla 5). El grado de cristalinidad (GC) depende del contenido acuoso, p.e. para el almidón de papa secado al aire (19.8% de humedad), es del 24% de GC, para el producto humedecido (45-55% de humedad) es de 29-35% de GC y para el almidón secado con P_2O_5 y rehidratado posteriormente de 17%.

Para las zonas cristalinas del gránulo de almidón se obtuvo el siguiente modelo por medio de distintos métodos físicos (Galliard, 1987). El cual incluye dobles hélices de amilopectina, dobles hélices mixtas de amilosa/amilopectina, hélices en V de amilosa que encierran lípidos, amilosa libre y lípidos libres.

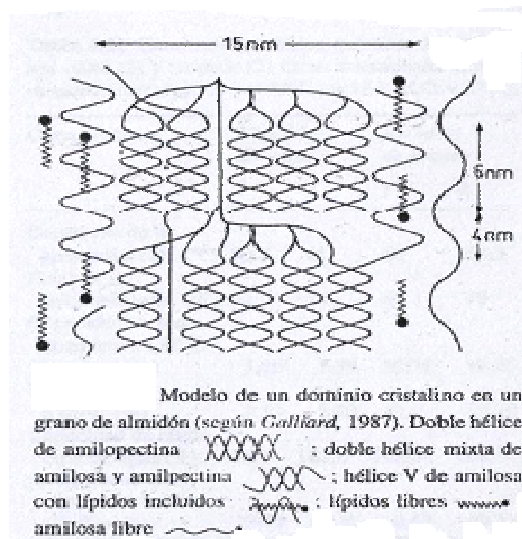


Figura 21. Modelo de un dominio cristalino en un gránulo de almidón.

Los almidones libres se dividen, dependiendo de sus diagramas de difracción de rayos X, en tipos A, B y C. En los gránulos hinchados existe una cuarta forma, la de tipo V Figura 22. En tanto que los tipos A y B son modificaciones cristalinas verdaderas, el tipo C se trata de una forma mixta. El A se encuentra predominantemente en almidones de cereales, el B en el almidón de papa, maíz amiláceo y en almidones retrogradados. El tipo C se ha observado en mezclas de almidón de papa y maíz y en distintos almidones de leguminosas.

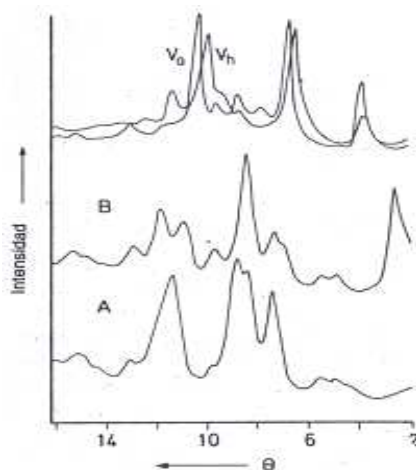


Figura 22. Diagrama de difracción de rayos X de almidones: tipo A (cereales), tipo B (leguminosas), tipo V (almidón hinchado, V₀ anhidro y V_h hidratado). (Gaillard 1987).

Tabla 5. Forma, composición y propiedades de distintos gránulos de almidón

Fuente	Forma ^a	Dímetro (µm)	Cristalinidad (%)	Temperatura de gelificación (°C)	Hinchamiento a 95°C ^b	Amilosa		Amilopectina	
						Proporción (%) ^c	Grado de polimerización	Constante de fijación de yodo ^d	Grado de polimerización ^e
Cereales									
Trigo	l,p	2-38	36	53-65	21	26-31	2.100	0,21	19-20
Centeno	l	12-40		57-70		28		0,74	26
Cebada	l	2-5		56-62		22-29	1.850		26
Maíz amiláceo	p	5-25	20-25	62-70	24	28	940	0,91	25-26
céreo	p		39	67-87		52-80	1.300	0,11	23
Centeno		5-15		63-72	64	0-1			20-22
Arroz	p	3-8	38	56-62	19	27	1.300		20
céreo				61-78	56	14-32		0,59	
Mijo	p,e	4-12		55-65		1			
Sorgo	p,e	4-24		69-75 ^f	22 ^f				
Sorgo céreo				68-74	49	21-34			
Leguminosas									
Judías («horsebean»)	c,h	17-31		64-67		32-34	1.800	1,03	23
Guisante (liso)	r(s)	5-10		57-70 ^g		33-35	1.300	1,66	26
Guisante (rugoso)	r(c)	30-40				63-75	1.100	0,91	27
Raíces y tubérculos									
Patata	e	15-100	25	58-66		23	3.200	0,58	24
Mandioca	semi-e,e	5-35	38 ^f	52-64		17		1,06	

^a l = forma de lenteja; p = poliédrico; e = esférico; h = forma de huevo; r = forma de riñón; el = elíptico; s = sencillo; c = compuesto.

^b Peso del almidón hinchado referido a su peso seco; se ha considerado la pérdida de polisacáridos solubles.

^c Referido a la suma de amilosa y amilopectina.

^d mg yodo/100 ml almidón.

^e Grado de polimerización medio determinado por degradación de las ramificaciones con pululanasa o isoamilasa.

^f Tapioca.

^g Sorgo.

^h Guisante.

6.1.5 TAMAÑO DEL GRANULO DE ALMIDON

El tamaño y la forma de los granos de almidón varían dependiendo de la fuente variando el tamaño de ~1-100 µm, es decir, son específicas ya sea cereal, fruto o tubérculo. La forma de los gránulos de almidón pueden ser: redondo, lenticular o poligonal (habiendo combinaciones en estas formas). La distribución del tamaño es uni o bimodal, la asociación de los gránulos puede ser individual (simple) o gránulos en cluster (compuesto) y su composición (α-glucano, lípido, mezcla de éstos y contenido de proteína y mineral), refleja el origen botánico (Morrison and Karkalas, 1990; Zobel and Stephen, 1996).

A pesar de la naturaleza y los cambios en la variación del almidón, tanto en las dimensiones y distribución del tamaño del gránulo que existen, se ha hecho una selección de plantas mutantes por medio de Ingeniería genética y otras tecnologías para tener tamaños de gránulo que sean útiles para ciertas aplicaciones en las diversas Industrias que emplea el almidón (Davies *et al*, 2003).

Tabla 6. Tamaño de gránulos de almidón de diferentes orígenes

Fuente	Diámetro (µm)
<i>Bimodal</i>	
Cebada	2-3 & 12-32
Inmaduros maíz dulce	1-5 & 10-20
Centeno	2-3 & 22-36
Triticale	5 & 22-36
Trigo	<10 & 10-35
<i>Gránulo de almidón pequeño</i>	
Alforfón	2-14
Totora	2-15
Dropwort	0.5-10
Durian	3-14
Grano TEF	2-6
Avena	2-14
Chirivía	1-6
Arroz	2-10
Pequeñas mijo	0.8-10
Arroz salvaje	2-8
<i>Gránulo de almidón muy pequeño</i>	
	1-2
	1.5-3.5
Amaranto	0.3-1.5
Canarias hierba	0.5-3
Vaca cockle	1.5-4.0
Dasheen	0.5-3.0
Pigweed	2-3
Quinoa	
Taro	

6.2 GELATINIZACION DEL GRANULO

Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, pero pueden absorber agua de manera reversible hasta cierta temperatura (50°C a 70°C), dependiendo de la fuente de almidón, es decir, pueden hincharse ligeramente con el agua y volver luego al tamaño original al secarse. Su diámetro aumenta un 30 a 40% (Figura 23). Sin embargo cuando se calientan en agua, los gránulos de almidón sufren el proceso denominado *gelatinización*, que es la alteración del ordenamiento de las moléculas en los gránulos. Durante la gelatinización se produce la lixiviación de la amilosa, la gelatinización total se produce normalmente dentro de un intervalo amplio de temperatura menor a 120°C, siendo los gránulos más grandes los que primero gelatinizan por tener mayor área de contacto, las modificaciones llegan a ser irreversibles.

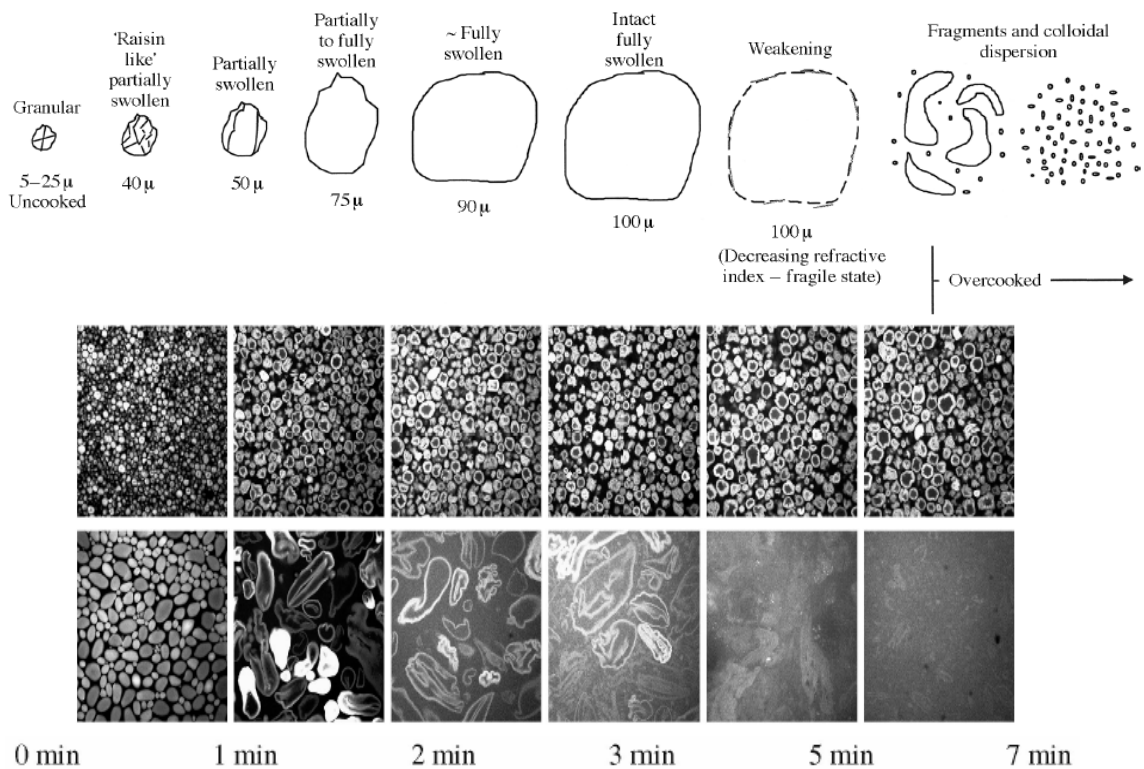


Figura 23. Evaluación microscópica durante el tratamiento térmico del gránulo de almidón de tapioca a 115°C.

Diversos estados de gelatinización pueden ser determinados utilizando un microscopio de polarización, NMR, entre otros métodos. Los estados físicos que se llevan a cabo son la temperatura de iniciación (primera observación de la pérdida de birrefringencia), temperatura media, temperatura final pérdida de la birrefringencia (TFPB, es la temperatura a la cual el último gránulo en el campo de observación pierde su birrefringencia entre 56-64°C) y el intervalo de temperatura de gelatinización (Hill and Dronzek, 1973). Los gránulos de almidón absorben entre 20 a 40g de agua por gramo de almidón y la viscosidad de la disolución aumenta notablemente. A la vez, una parte de la amilosa se difunde fuera del gránulo y pasa a disolución, existen cadenas de amilosa de bajo peso molecular altamente hidratadas que rodean a los agregados que también están hidratados de los restos de los gránulos. Finalmente el gránulo explota (gránulo fantasma). En esta primera fase de la gelatinización, los cristales de almidón se funden y forman una red polimérica. A temperaturas más elevadas (100°C aprox.), esta red se rompe y como consecuencia la amilosa y la amilopectina se disuelven, disminuyendo la viscosidad. El almidón de yuca, arroz y maíz céreo gelatinizan a temperaturas relativamente bajas (60–67 °C), el pico máximo es alcanzado rápidamente, lo que implica que es un almidón de fácil cocción y requiere menor consumo de energía durante ésta (Elliason, 2004).

6.3 RETROGRADACIÓN

Se define como la insolubilización y la precipitación espontánea principalmente de las moléculas de amilosa, debido a que sus cadenas lineales se orientan paralelamente y forman entre sí puentes de hidrógeno a través de sus múltiples grupos hidroxilo; éstas interacciones se pueden efectuar por diversas rutas que dependen de la concentración y de la temperatura del sistema (Figura 24). Si se calienta una solución concentrada de amilosa y se enfría rápidamente hasta alcanzar la temperatura ambiente se forma un gel rígido y reversible, pero si las soluciones son diluidas, se vuelven opacas y precipitan cuando se dejan reposar y enfriar lentamente. La amilopectina por calentamiento en agua proporciona soluciones claras y de alta viscosidad que son además filamentosas y cohesivas. Al contrario que la amilosa no tienen casi tendencia a la retrogradación, ni presenta

envejecimiento, ni forma geles, aunque la concentración sea muy alta (Berlitz, 2006).

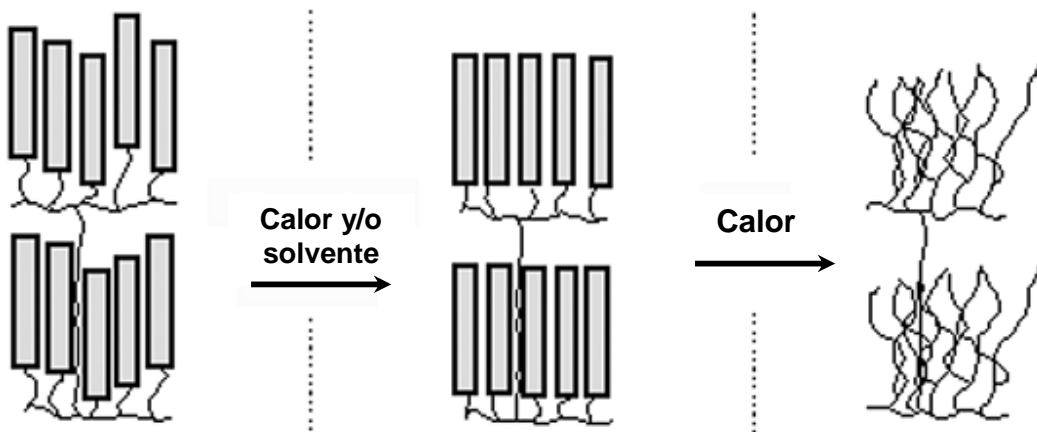
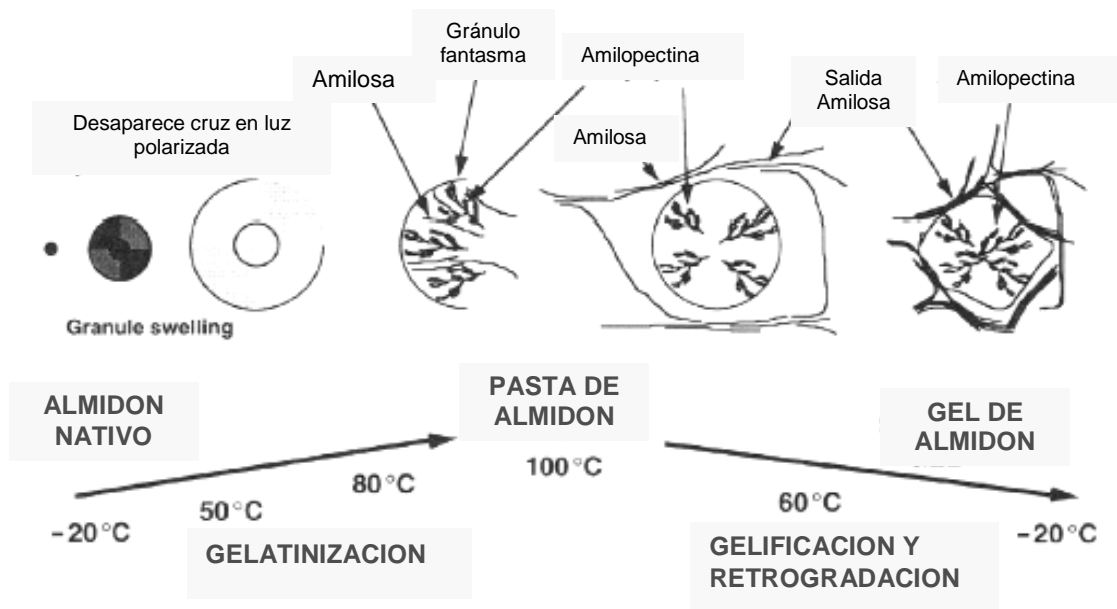


Figura 24. Estructura del almidón durante los procesos que llevan a la Retrogradación.

La retrogradación está directamente relacionada con el envejecimiento del pan, ya que las fracciones de amilosa y/o las secciones lineales de amilopectina que retrogradan, forman zonas con una nueva organización cristalina muy rígida, que requiere de una alta energía para que se rompan y el almidón nuevamente gelatinice.

Los atributos técnicos de un almidón nativo o modificado se observan al emplearlo en algún producto. Dependiendo del origen del almidón nativo o modificado, se pueden observar las siguientes fases como gelatinización (1), formación de la pasta (2) y retrogradación (3) estas pueden lograrse a temperaturas y tiempos que satisfagan al producto en donde se emplea al almidón como ingrediente.



(Bornet, 1993).

Figura 25. Influencia del proceso hidrotérmico en las características físicas del almidón.

Estas tres fases, son caracterizadas por los perfiles de viscosidad como se observa en la figura 26, la determinación se realiza usando un viscosímetro como el Viscoamilógrafo Brabender, y el microscopio de luz. El viscoamilógrafo es el instrumento más empleado en la industria para control de mezclas, por calentamiento y enfriamiento durante la medición de la viscosidad. Las unidades de viscosidad Brabender determinadas por este método no son cuantitativas sino cualitativas para investigaciones formales. El Viscoamilógrafo Brabender perfila las limitaciones de almidones nativos, observándose los cambios de viscosidad que están esquemáticamente relacionados a los cambios en la morfología granular o en la forma. Durante las fases iniciales de calentamiento no se menciona ningún cambio de viscosidad cuando se hidrata el gránulo, ya que estos cambios ocurren a nivel molecular.

Debe enfatizarse que las medidas de Brabender no son comparables con viscosidades medidas por reómetros como instrumentos como el Brookfield o Bostwick. La viscosidad de los almidones nativos deben sus cambios debido a las transformaciones estructurales durante el hinchamiento, ruptura, y dispersión de los componentes que conforman el gránulo de almidón. Estas transformaciones pueden observarse empleando varias técnicas que se mencionan posteriormente.

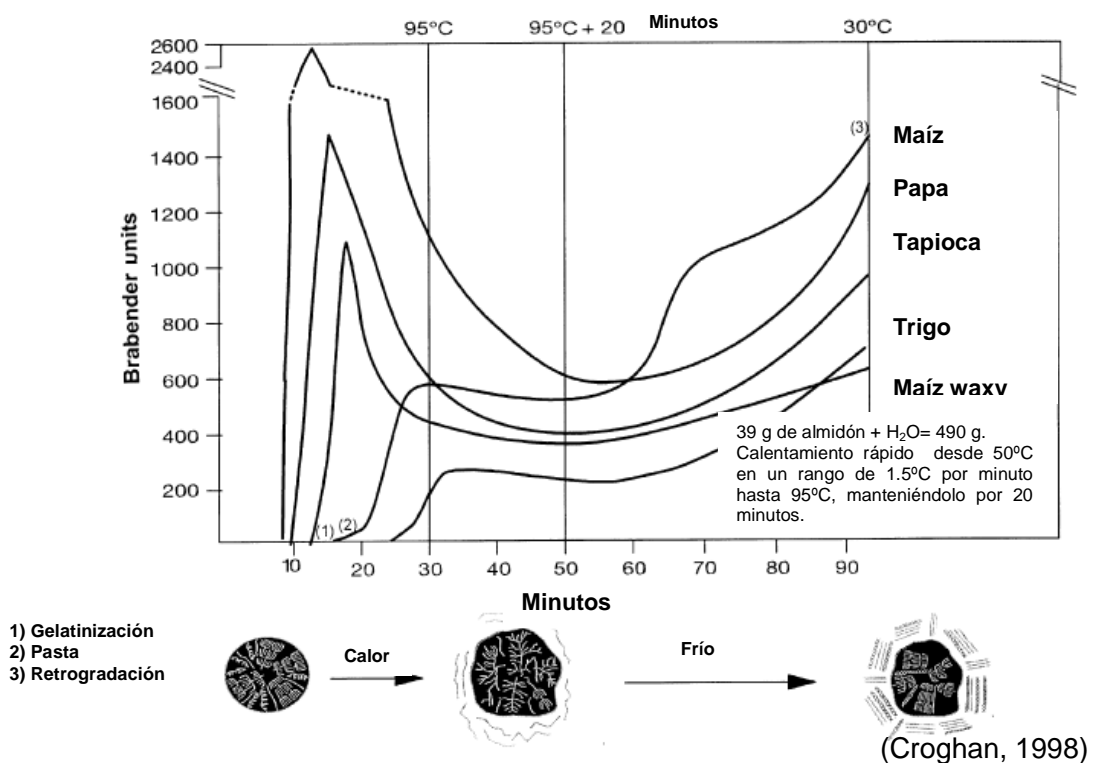


Figura 26. Cambios en almidones nativos durante el procesado.

El Visco - Amilógrafo Brabender es el instrumento utilizado para determinar el punto de gelatinización y las propiedades de las pastas bajo enfriamiento. Las curvas de viscosidad Brabender, son características y diferentes para cada tipo de almidón. A continuación se muestran tablas con diferentes viscosidades, propiedades de pasta.

Tabla 7. Viscosidad de algunos Almidones

Almidón	Temperatura de gelatinización °C	Rango pico viscosidad	Unidades Brabender	
	95 °C / 20 min.		50 °C / 20 min.	
Papa	56-66	1000-2500	800-350	600-650
Maíz	70-80	300-600	500-400	850-800
Trigo	75-85	200-500	300-300	350-320
Yuca	54-66	800-1500	500-350	500-550

(Elliason, 2004).

Tabla 8. Propiedades de la pasta para algunos Almidones

Propiedad	Féculas Almidones			Factor
	Papa	Maíz	Yuca	
Cocimiento	Rápido	Lento	Rápido	Velocidad de hinchamiento del gránulo
Estabilidad durante el cocimiento	Pobre	Buena	Pobre	Fragilidad y solubilidad del granulo
Pico de viscosidad	Muy alto	Moderado	Alto	Crecimiento y solubilidad del gránulo
Gelificación	Baja	Muy alta	Baja	Retrogradación de las moléculas lineales
Consistencia	Filamentosa	Corta	Filamentosa	Gránulos hinchados, rigidez y retrogradación
Espesamiento	Muy alto	Moderado	Alto	Tamaño de gránulos hinchado y atracción
Resistencia al cizallamiento	Pobre	Moderado	Pobre	Rigidez

(Jobling, 2004)

6.4 INTERACCIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN CON OTROS CONSTITUYENTES

Este polisacárido influye definitivamente en las propiedades sensoriales de los alimentos y en otros productos en los cuales participa como ingrediente, estas interacciones están determinadas por la relación que el almidón tiene con otros compuestos, la forma precisa y el mecanismo de estas interacciones no son totalmente conocidas, pero sus efectos se pueden observar fácilmente. La influencia del agua, sales, proteínas, lípidos y elementos traza como los minerales, hacen que este carbohidrato pueda cambiar su temperatura y su velocidad de gelatinización, así como otras características.

Tabla 9. Composición química de algunos almidones comunes

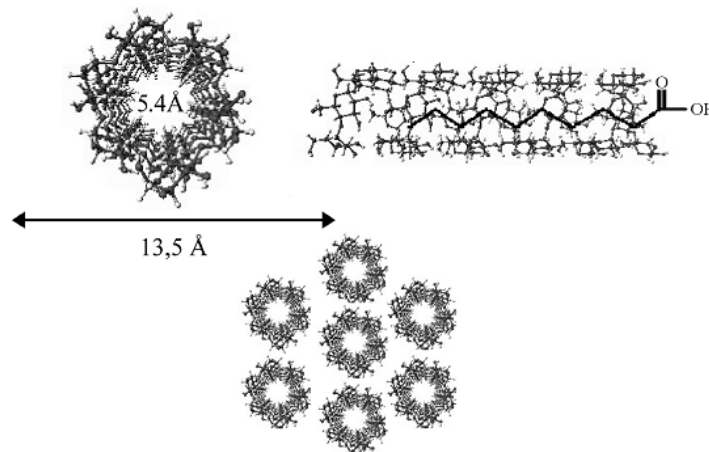
Almidón	% Humedad (65.5 HR 20 °C)	% Lípidos (b.s.)	% Proteínas (b.s.)	% Fósforo (b.s.)	Sabor y Olor característico
Papa	19	0.1	0.1	0.08	Bajo
Maíz	13	0.8	0.35	0.02	Alto
Trigo	13	0.9	0.4	0.06	Alto
Yuca	13	0.1	0.1	0.01	Neutro

NOTA: El contenido de humedad de los almidones depende de la humedad relativa del ambiente y del origen o tipo de almidón. (Eliss, 1998)

6.4.1 LÍPIDOS Y PROTEÍNAS

Los almidones de los cereales contienen pequeñas cantidades de lípidos asociados al almidón generalmente, lípidos polares, que necesitan disolventes de la misma polaridad para su extracción como metanol-agua. Generalmente el nivel de lípidos en el almidón de cereales, está entre 0.5 y 1%. Los almidones de tubérculos, raíces y frutos no contienen esencialmente lípidos.

Se ha observado que un porcentaje bajo de lípidos influye en la configuración de la amilosa y la amilopectina, ya que hace enlaces con proteínas en la matriz del gránulo de almidón. Los cereales son los únicos cuyo almidón contiene lípidos endógenos en sus gránulos. Estos lípidos internos son principalmente ácidos grasos libres (AGL) y lisofosfolípidos (LPL), sobre todo lisofosfatidilcolina (89% en el almidón de maíz), con una relación de AGL a LPL que varía mucho de un cereal a otro. El alto porcentaje de lípidos retrasa el hinchamiento y la solubilización de los almidones de cereales (Figura 27).



(Immel, 2000)

Figura 27. Descripción del complejo de lípido-amilosa y Vh hélice de amilosa.

Las proteínas se reportan en porciento de nitrógeno. La mayoría de los almidones comerciales contienen, proteínas por debajo del 1%. Las proteínas residuales afectan el sabor y olor de los almidones de cereales y tienden a formar espuma. (Jane *et al*, 1992; Morrison, 1989). Contribuyen con el almidón para dar textura como ingredientes pero en exceso tienden a dar un color gris no deseable.

A continuación se muestran los principales agentes que modifican la gelatinización del almidón:

6.4.2 AGUA

Uno de los principales factores que afectan las propiedades funcionales de estos biopolímeros es la cantidad de agua con la que pueden reaccionar; la intensidad y su grado de hinchamiento están en función directa de la concentración de este disolvente de tal manera que la adsorción se facilita a medida de que aumente la concentración. Durante la manufactura del pan se requiere de una cierta proporción de agua para que las moléculas de almidón puedan expandirse libremente y contribuya a la viscosidad de la masa antes del horneado.

6.4.3 FOSFORO

Los almidones de tubérculos, raíces y leguminosas contienen grupos éster fosfato (mono ester fosfato). El fósforo se encuentra unido por medio de enlaces con grupos hidroxilo en el C-6 y C-3 de las unidades de glucosa del almidón, dando mayor estabilidad a la molécula. Esto se evidencia con el análisis de fosfolípidos (Takeda *et al*, 1986; Morrison, 1989).

6.4.4 AZUCARES Y SALES

La presencia de glucosa y sacarosa ejerce una competencia por el agua de hidratación que trae consigo cambios en las propiedades reológicas de este carbohidrato, ya que reduce la velocidad de la gelatinización y la viscosidad final. En este sentido, los disacáridos son más activos que los monosacáridos lo cual se ha comprobado en la manufactura de productos de repostería en donde se observó que la fructosa ejerce menor efecto que la glucosa y esta a su vez menor que la sacarosa. El hecho de que una mezcla de almidón y

sacarosa absorba menos agua que la calculada matemáticamente es un reflejo de la interacción que existe y que hace que el polímero no desarrolle toda su capacidad de hidratación. Durante el proceso de extracción del almidón para productos comerciales se reportan los elementos trazas como % de cenizas, éste % depende de la fuente del almidón y de la región del mundo que la produce, se reportan en almidones comerciales contenido de cenizas menores al <5% en base seca.

6.4.5 YODO

Las estructuras helicoidales son muy comunes en macromoléculas biológicas, incluso la hélice doble en el ADN, varias estructuras helicoidales en las proteínas y estructuras helicoidales en polisacáridos, incluso en el almidón. En el almidón hay dos tipos de hélices formadas: la hélice doble de las zonas cristalinas del almidón y la hélice que se forma entre el almidón y agentes acomplexantes como el yodo (Fennema, 2000). Véase Figura 28.

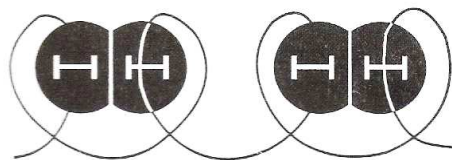


Figura 28. Complejo que forma la amilosa con el yoduro.

7.0 MODIFICACIÓN DEL ALMIDÓN

Las modificaciones de almidón nativo son un medio para alterar la estructura y afectar los enlaces de hidrógeno que se refuerzan de una manera controlable y extender su aplicación. Las alteraciones tienen lugar a nivel molecular, con un pequeño cambio apenas perceptible en la superficial del gránulo. Por consiguiente, el origen botánico del almidón todavía puede identificarse microscópicamente.

7.1 MODIFICACIONES QUÍMICAS Y FÍSICAS

Estas modificaciones pueden ser químicas, físicas o bioquímicas. Es por esto que los almidones modificados son aditivos e ingredientes funcionales, útiles y abundantes en los alimentos procesados (Wurzburg, 1986) y de manera gráfica (Figura 29).

Tabla 10. Clasificación de almidones modificados

TIPO DE MODIFICACIÓN		PRODUCTOS
QUÍMICA	Enlaces cruzados Sustitución Conversión	Dialmidón fosfato, etc. Esteres de almidón: - almidón acetilado - fosfato almidón - octenilsuccinato de almidón Éteres de almidón: - almidón hidroxipropilado - almidón carboximetilado - almidón cationizado, etc. Almidón oxidado, conversión ácida del almidón, piroconversión (dextrinización): dextrinas, goma británica, etc.
FÍSICA	Pregelatinización Tratamiento por calor Tratamiento con radiación	Almidón pregelatinizado Almidón radio tratado
ENZIMÁTICO		Maltodextrinas, ciclodextrinas, amilosa, etc.

(Ogura, 2004; Takahashi, 2000a; Thomas y Atwell, 1999a).

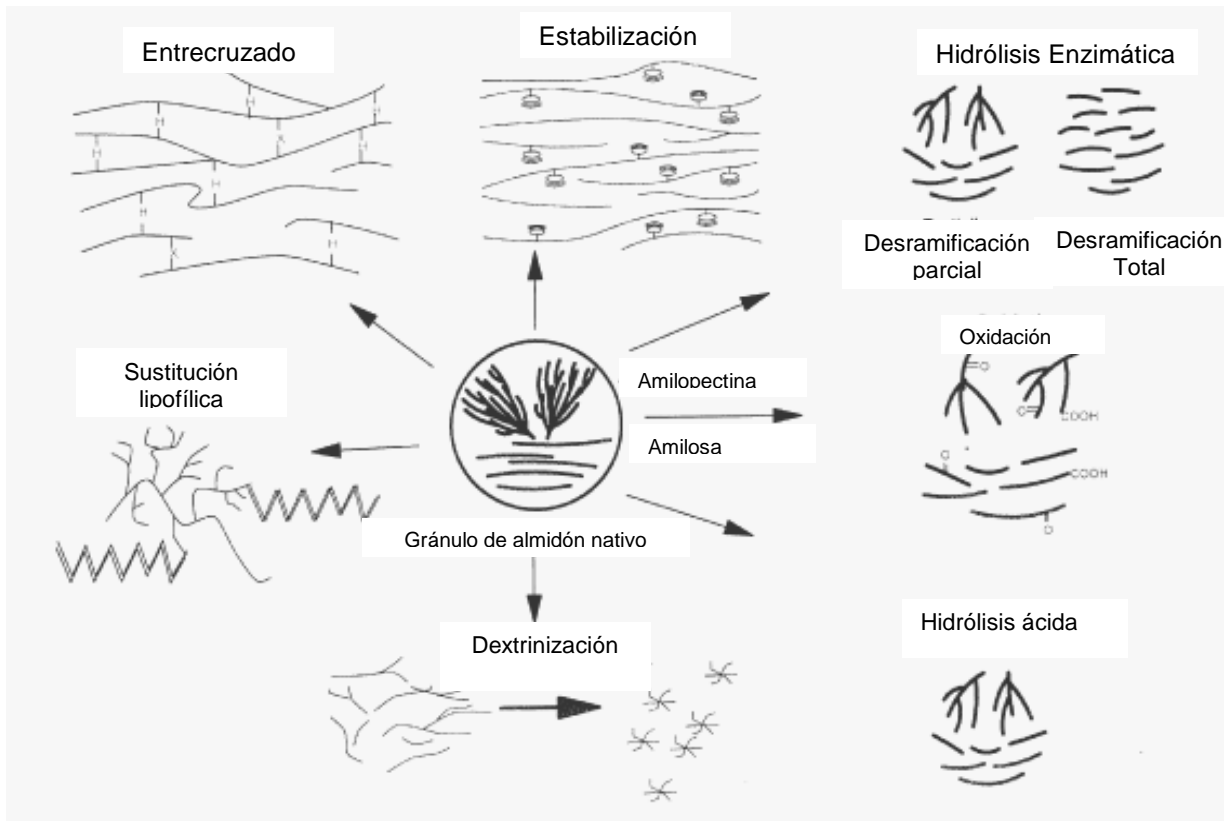


Figura 29. Modificaciones químicas, físicas y bioquímicas del almidón.

7.1.1 ENTRECruzAMIENTO

Es la modificación química más importante en la industria de almidón. Involucra el reemplazo del hidrógeno entre las intercadenas del almidón que se unen por enlaces covalentes. De esta manera, la hinchazón del gránulo de almidón se inhibe, mientras que se da la desintegración por el ataque del químico, velocidad de cizalla (esquila) o cocción. Simplemente poniendo el gránulo de almidón en dimensión molecular, se eligen sitios al azar reforzándolo. Dialmidón fosfato y dialmidón adípico son las cruces normalmente encontradas, en donde las cadenas de almidón son unidas por un grupo fosfato o por el adípico, éste último conteniendo un puente más largo que el anterior. Debido a que la naturaleza del enlace es covalente

entre la unión cruz eslabón o puente, sólo es necesario un pequeño grado para producir efectos beneficiosos: típicamente un entrecruzamiento se da cada 100 a 3000 unidades de anhidroglucosa de almidón. Como el número de entrecruzamientos aumenta, el almidón es resistente a la gelatinización. Por consiguiente, los almidones entrecruzados ofrecen resistencia al ácido, calor y estabilidad a la fuerza de cizalla rebasando a los almidones nativos (Light, 1990).

7.1.2 ESTABILIZACION

Normalmente se usa en conjunto con el entrecruzado. El objetivo primario de la estabilización es la prevención de la retrogradación y por eso refuerza la vida de anaquel a través de la tolerancia a las fluctuaciones de temperatura durante el ciclo de congelación-descongelación. En esta modificación, los grupos voluminosos se sustituyen en el almidón, para cubrir espacios (impedimento estérico), fragmentos lineales para realinear.

La efectividad de la estabilización depende del número y naturaleza del grupo sustituido hay dos tipos principalmente: Acetilación e hidroxipropilación. El Grado de Sustitución (GS) es una medida del número de sustituciones por cada 100 unidades de anhidroglucosa. El bajo GS, se da en aquéllos almidones con un GS por debajo de 0.2 (es decir 2 sustituyentes por cada 10 unidades de anhidroglucosa), es el más importante comercialmente. Cuando el nivel del GS se eleva, las interacciones entre almidón-almidón en el gránulo se debilitan y por consiguiente, la hidratación y gelatinización para el proceso de cocción es llevada a cabo a bajas temperaturas. Los beneficios de éste tipos de almidones modificados, es que tienen un proceso de cocción fácil y es particularmente útil en los ambientes de baja humedad y donde el nivel de humedad se restringe por la competencia de los co-ingredientes.

7.1.3 CONVERSIONES

La conversión es un término colectivo para un rango de reacciones de ruptura de cadena del almidón. (Light, 1990).

7.1.3.1 HIDROLISIS ACIDA

Este método de hidrólisis difiere de la dextrinización, ya que se lleva a cabo en condiciones acuosas. El ácido predomina en los ataques y despolimerizaciones de las regiones amorfas del gránulo, por lo tanto cuando el almidón es sometido a temperaturas en donde se lleva a cabo la gelatinización, los gránulos se rompen rápidamente. El efecto en el proceso de cocción es una baja viscosidad en caliente y debido al aumento en la proporción de moléculas más pequeñas, lineales, se desarrolla un gel más fuerte en refrigeración, comparado con los almidones nativos.

7.1.3.2 OXIDACION

La producción de almidones oxidados emplea reactivos como el hipoclorito alcalino como reactivo. Dos modificaciones importantes ocurren: en el grupo carboxilo relativamente voluminoso (COOH) y el carbonilo (C=O) se introducen en las cadenas despolimerizadas del almidón. Los almidones oxidados, como los almidones hidrolizados por medios ácidos, presentan una viscosidad en caliente significativamente reducida debido a la ruptura del almidón más allá de su temperatura de gelatinización. Sin embargo, el impedimento estérico rompe cualquier tendencia hacia la reasociación de las cadenas más cortas es por eso la fuerza del gel. Esto es una ventaja de la oxidación sobre los almidones hidrolizados por medios ácidos.

7.1.3.3 DEXTRINIZACIÓN

También conocido como piroconversión, se refiere a dos aspectos de la modificación estructural de almidón. El primero es una despolimerización parcial lograda a través de la hidrólisis. Normalmente se realiza sobrecalentando el almidón seco, haciendo uso de su humedad natural (10-20% humedad), o en la presencia de cantidades catalizadoras de ácido. Esto hace que aumenten fragmentos del polímero de longitud de cadena variante (conversión baja). El segundo aspecto involucra una recombinación de estos fragmentos (repolimerización) formación de ramas (conversión alta). Los almidones que se produjeron se llaman dextrinas o pirodextrinas. Estos son clasificados como dextrinas blancas, dextrinas amarillas o gomitas británicas que dependen de su rango de viscosidad, solubilidad de agua fría, color, contenido de azúcares reductores y estabilidad.

7.1.4 HIDROLISIS ENZIMÁTICA

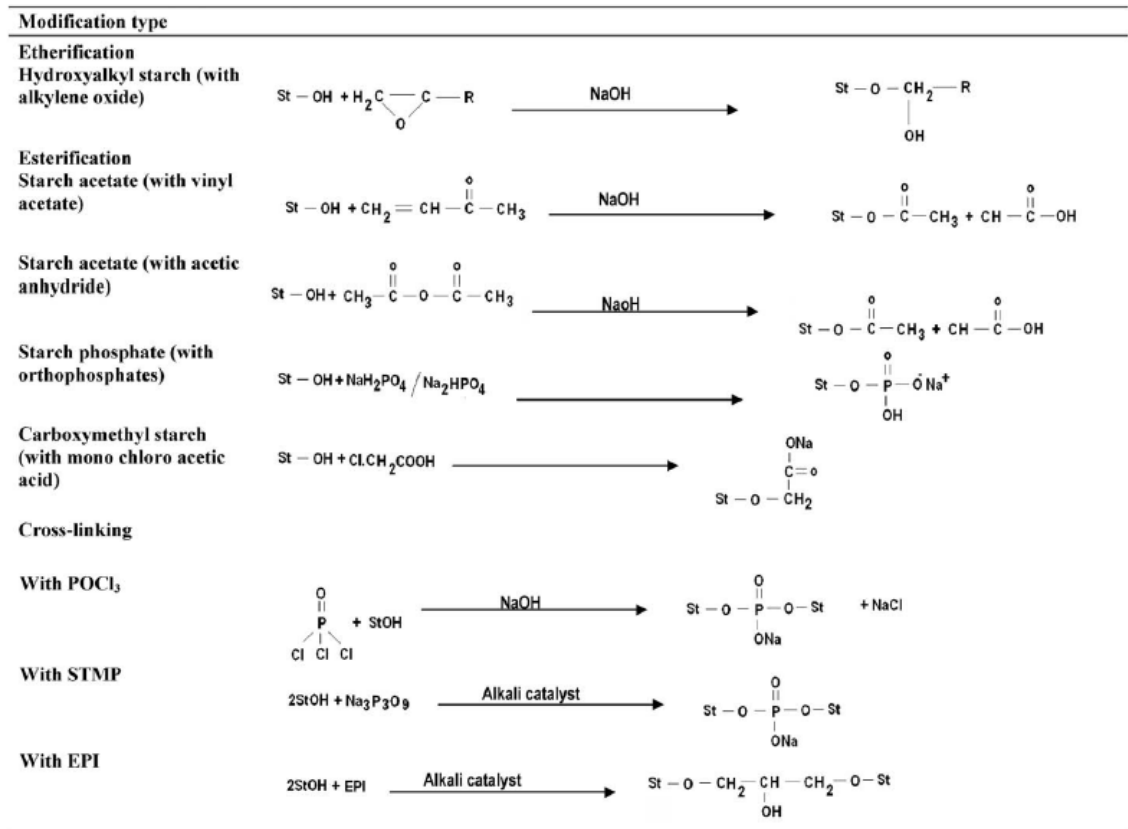
Es selectiva como una modificación bioquímica. La reacción puede producir una amplia gama de funcionalidades. Dependiendo de la magnitud de la hidrólisis de la enzima, resultando cadenas de diferentes longitudes que corresponden a la glucosa (dextrosa), pueden producirse maltosa, oligosacáridos y polisacáridos. La composición exacta puede determinarse midiendo el equivalente de dextrosa (ED), donde un ED de 100 corresponde a la dextrosa pura y un ED de 0 al del almidón nativo. Hidrolizados con un ED debajo de 20 son llamados maltodextrinas y aquellos con un ED entre 20 y 100 son llamados jarabes de glucosa. Un gran rango de enzimas se emplea para producir un amplio espectro de hidrolizados. Estos normalmente incluyen amilasas que separan cadenas lineales, así como otras enzimas que rompen los segmentos cristalinos del almidón. La α -amilasa realiza selectivamente y al azar ataques a los enlaces 1,4 del almidón para producir

maltodextrinas y jarabes con ED más bajo. β -amilasa ataca otros enlaces 1,4 para dar fragmentos de bajo peso molecular y jarabes con ED altos, por ejemplo, jarabes de maltosa que tiene un ED de 50. Otras enzimas normalmente usadas incluyen la isoamilasa y pullulanasa que también dan hidrolizados con altos ED ya que atacan otros sitios específicos en el almidón, es decir, despolimerizan reacciones con enlaces 1, 6.

7.1.5 SUSTITUCION LIPOFILICA

La hidrofobicidad del almidón, hace propicia la interacción con el agua, puede ser transformado en un anfifílico dualidad hidrófilo-hidrófobo. Esto es útil para las interacciones de estabilidad entre los materiales como el aceite y el agua. Para lograr esto el almidón hidrófilo debe tener la característica de ser muy parecido a la estructura de un aceite, es decir que tenga un comportamiento lipófilo, puede ser una cadena de hidrocarburo. Grupos octenilsuccinato contienen ocho cadenas de carbono que proporcionan la característica de imitar al lípido. Los almidones octenilsuccinatos se atraen, y estabilizan, la interfase aceite/agua de una emulsión. La parte de glucosa del almidón se une con el agua mientras la lipófilica, el octenil une las partes oleosas. De esta manera se previene la separación completa del aceite y las fases acuosas. Esta reacción se lleva a cabo con álcalis a pH entre 8-10, con tiempos de reacción entre 6 a 12 horas dependiendo de la fuente de almidón a modificar (Singh *et al*, 2007).

Tabla 10'. Reacciones de algunas modificaciones químicas comunes



St = Starch; POCl₃ = Phosphorus oxychloride; STMP = Sodium tri-meta phosphate.

(Singh *et al.*, 2007)

7.2 MODIFICACION GENETICA

Este tipo de modificación se consigue alterando el metabolismo del almidón, (Kossman y Lloyd, 2000). Por lo tanto se trata de inhibir las enzimas que participan en la síntesis del gránulo de almidón (GBSS). Por lo tanto hay cambios estructurales en la formación de las dobles hélices de la amilosa y la amilopectina ya que aumenta o disminuye el grado de cristalinidad en el gránulo de almidón. Se puede observar esto en la figura 30. que muestra el cambio que hubo en almidón de papa y cúrcuma ya que observando a los gránulos de de las 5 muestras con luz polarizada C, todos presentan la cruz

de malta a excepción de los de *curcuma zedoaria*, lo que indica que las modificaciones alteraron su estructura granular (Shannon and Garwood, 1984; Gerard, 2001). En cuanto a las modificaciones en los gránulos de papa en las muestras en las que se vieron afectadas las enzimas GBSS, SBE y GWD denotan en las micrografías que sufrieron una alteración fenotípica, es decir que es evidente el cambio (Blennow *et al*, 2003).

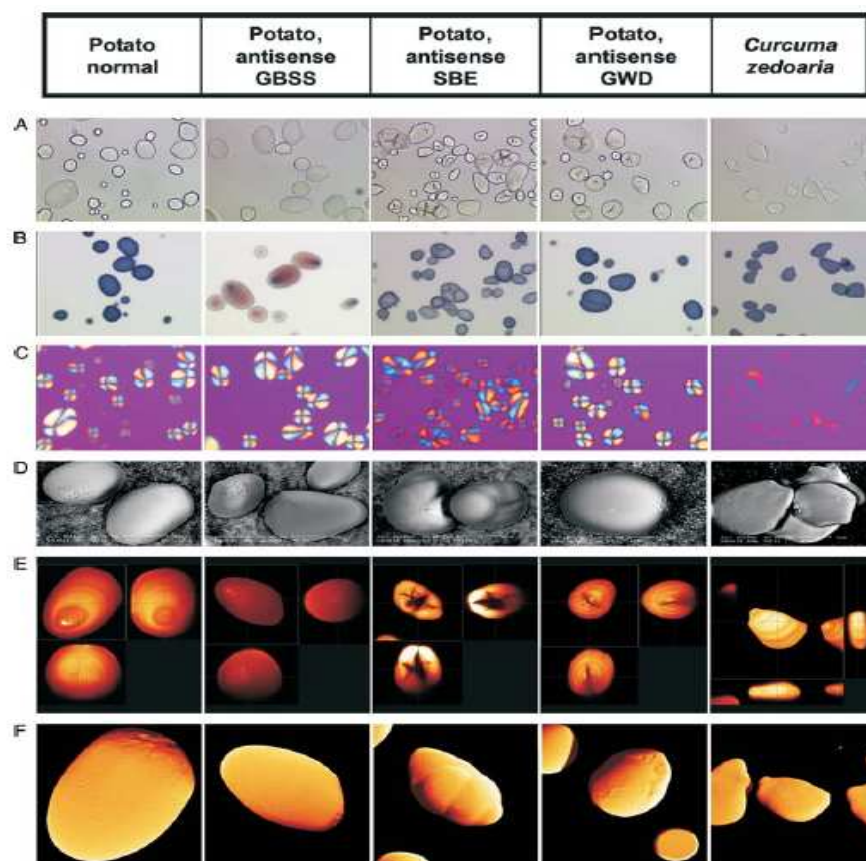


Figura 30. Gránulos de almidón modificado y sin modificar. A) Microscopia Brightfield, (B) Microscopia Brightfield con yodo, (C) Microscopia Brightfield con luz polarizada, (D) ESEM, (E) CLSM realizado con cortes, y (F) CLSM aparecen las imágenes. Con CLMS se observa el *hilum* rico en amilosa y con ESEM: se observan áreas ásperas.

8.0 PROPIEDADES FUNCIONALES DEL ALMIDON

Las propiedades funcionales del almidón son las que lo caracterizan, cuando se emplea en diferentes usos y varían dependiendo de la fuente del almidón. Estas propiedades son características en las cuales el industrial, elige que almidón le conviene para ser parte de una formulación, es decir, el tipo de fuente (cereal, tubérculo o fruto) y que tan estable es para el proceso al que se someta (Ellis *et al*, 1998). Para esto es necesario considerar determinar sus propiedades funcionales:

- Capacidad de retención de agua
- Solubilidad
- Factor de Hinchamiento de los Gránulos
- Claridad (en dispersiones)
- Estabilidad al congelamiento
- Retrogradación

9.0 REGULACIONES Y METODOS PARA ANALIZAR ALMIDON EN ALIMENTOS Y OTROS PRODUCTOS

Las instituciones pertinentes y los departamentos gubernamentales han establecido las reglas y recomendaciones con respecto a las metodologías para el análisis del almidón en alimentos. Pueden encontrarse detalles en las referencias y en la literatura especializada; en esta revisión solo se mencionan los de relevancia. La asociación de Químicos Analíticos Oficiales (AOAC) han adoptado varios métodos para la determinación de almidón en la mayoría de los alimentos (Horwitz, 2000). Dependiendo del tipo de alimento a analizar, se determina que método se empleará, alguno de ellos con ciertas modificaciones con respecto al procedimiento original.

Por otro lado, la Asociación Americana de Químicos del Cereal (AACC) ha aprobado varios métodos para la determinación de almidón en los cereales y

derivados. Estos se han revisado recientemente y se han puesto al día (AACC, 2000), y son aplicados a casi todos los productos que contienen almidón. Acciones similares también se han tomado por la Asociación Internacional para la Ciencia del Cereal y Tecnología.

Métodos físicos, químicos y bioquímicos (Bernetti *et al*, 1990), se han reportado en las últimas décadas para el análisis de almidón total (Tabla 11). Una excelente revisión de ellos fue hecha por Morrison and Karkalas (Dey, 1990), en donde se discute el problema de la solubilización y remoción de lípidos. En fechas más recientes Brunt y colaboradores (Brunt *et al*, 1998), probaron y discutieron diferentes principios y protocolos para cada uno de los tres pasos importantes que están involucrados con la determinación del almidón, desintegración de la muestra alimentaria y solubilización del almidón para la cuantificación de la glucosa. Este trabajo se ha respaldado por pruebas interlaboratorio (Brunt, 2000), pero no son obligatorios para la Industria si las normas oficiales de cada país no las coloca como métodos de prueba en sus protocolos (Elliason, 2004).

Tabla 11. Métodos para el análisis del Almidón

Tipo	Método
Clásicos	Yodo-yoduro (cualitativo) Gravimetría Titulación Redox
Modernos	Polarimetría HPLC (High-performance liquid chromatography) HPCG (Gas-liquid chromatography) Espectroscopia infrarroja Enzimas Electroforesis Capilar Espectroscopia UV-visible
Nuevas Tecnologías	Biosensores (enzimas inmovilizadas - oxidasas) FIA Análisis por inyección de flujo (Flow Injection Análisis) (enzimas inmovilizadas - pulso amperométrico como respuesta por detección de glucosa)

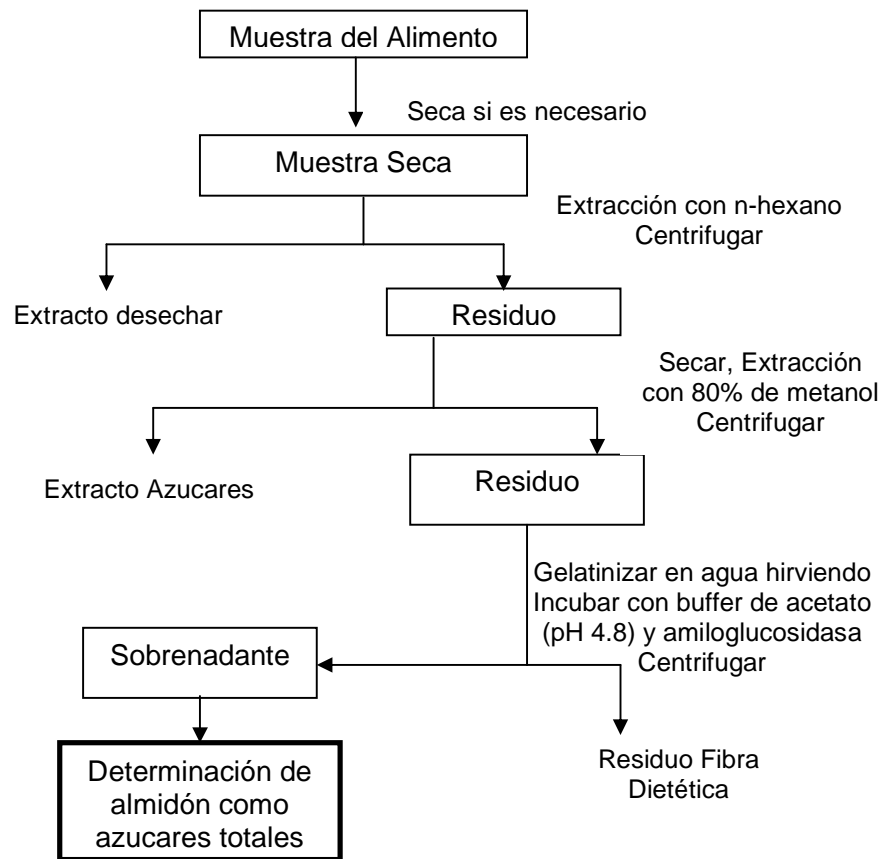
(Elliason, 2004)

Tabla 12. Ejemplos de métodos recomendados para el análisis de almidón según el tipo de Alimento.

Alimento	Método
Carnes	Titulación Redox de almidón hidrolizado
Cereal	Colorimetría de Almidón hidrolizado
Cacao	Titulación Redox de almidón hidrolizado
Confitería	Titulación Redox de almidón hidrolizado
Frutas	Yodo-yoduro (Cualitativa)
Levadura en polvo	Titulación Redox de almidón hidrolizado
Café tostado	Titulación Redox de almidón hidrolizado
Crema de cacahuete	Gravimetría
Comida preparada	Titulación Redox de almidón hidrolizado
Mostaza	Titulación Redox de almidón hidrolizado

(Eliason, 2004)

El almidón contenido en la mayoría de los alimentos no puede determinarse directamente porque tiene estructural y químicamente una matriz con el alimento muy compleja. En particular, el almidón está a menudo presente en forma semi-cristalina, sea granular o en almidón retrogradado (Tsuge *et al*, 1990), eso es inaccesible a reactivos químicos para determinar su concentración. Es por consiguiente necesario aislar el almidón de otros componentes. A continuación se presenta un esquema para aislar el almidón.



(Tsuge *et al*, 1990)

Figura 31. Pretratamiento de la muestra para la determinación de almidón en alimentos.

Existen en México algunas normas para identificar almidón, en productos que lo pueden o no contener según la normatividad de cada producto. Pero en si no hay una norma que rijan propiedades cualitativas del almidón nativo o su modificación, a continuación se mencionan algunas Normas Mexicanas que involucran al almidón y especificaciones para el almidón de maíz.

Tabla 13. Normas Mexicanas (NMX) para almidón.

NORMA	NOMBRE	FUNDAMENTO
NMX-F-307-1977	"DETERMINACIÓN DE ALMIDÓN POR HIDRÓLISIS ACIDA EN GRANO DE CACAO Y SUS PRODUCTOS"	Este método para la determinación cuantitativa de almidón: consiste en utilizar la solución de glucosa resultante de su hidrólisis ácida; para reducir el cobre del reactivo de Fehling, aplicando la Norma NMX-F-277 Determinación de Azúcares Reductores.
NMX-F-374-1983	ALIMENTOS. ALMIDÓN. DETERMINACIÓN CUALITATIVA (PRUEBA DEL LUGOL)	Este método se basa en la identificación de la presencia de almidón por la aparición de una coloración azul al combinarse la muestra con gotas de lugol cuando ésta contiene almidón.
NMX-F-382-1986	ALIMENTOS. ALMIDÓN O FÉCULA DE MAÍZ	Las especificaciones que se señalan a continuación sólo podrán satisfacerse cuando en la elaboración del producto se utilicen materias primas e ingredientes de calidad sanitaria, se apliquen buenas técnicas de elaboración, se realicen en locales e instalaciones bajo condiciones higiénicas, que aseguren que el producto es apto para el consumo humano.

(Secofi, 2007)

10.0 USOS Y APLICACIONES DEL ALMIDON

El almidón es un importante aglutinante y espesante usado por ejemplo en sopas, salsas, alimentos infantiles, productos de panadería, mayonesas, etc. Por ejemplo dentro de las fuentes más comerciales de almidón el de maíz es uno de los más importantes como almidón comestible y materia prima para la obtención de jarabes de almidón y de glucosa.

Como ya se mencionó el almidón se divide en dos fracciones amilosa-amilopectina, la amilosa tiene gran interés comercial ya que es útil para recubrimientos de frutas (dátiles, higos, manzanas, ciruelas entre otros) desecadas o glaseadas, ya que evitan la adhesividad que normalmente poseen. Un tratamiento similar se les da a las papas fritas para disminuir las reacciones de oxidación. Otra propiedad de la amilosa dispersable es la capacidad de formar geles durante la formación de pastas en la gelatinización, esto la hace indicada para su uso en postres y salsas instantáneas. Hoy en día el empleo de biopelículas, para disminuir la contaminación de productos no biodegradables, ha influido en la formación de películas de amilosa que se utilizan para un mejor envasado de alimentos como café y tes instantáneos. La otra fracción del almidón, la amilopectina se utiliza extensamente como espesante, estabilizante y adhesivo ver Tabla 14. (Ellis *et al*, 1998).

Tabla 14. Usos del almidón y sus derivados

Almidón	USOS
Almidones céreos no modificados Incluso mezclados con almidones normales o harinas)	Salsas para ensalada, conservas estériles o congeladas, sopas instantáneas, cereales de desayuno, aperitivos.
Almidones céreos pregelatinizados o amilopectina pura	Productos de panadería, pan esterilizado, rellenos, salas para ensalada, postres instantáneos.

Almidones céreos levemente hidrolizados	Películas protectoras de alimentos
Almidones céreos entrecruzados	Rellenos, salsas instantáneas, conservas estériles o congeladas, postres instantáneos, salsa para ensaladas, sopas alimentos infantiles.
Éteres hidroxipropílicos de almidones céreos	Conservas estériles y congeladas
Éteres carboximetílicos de almidones céreos	Estabilizantes de emulsiones
Ésteres acéticos de almidones céreos	Conservas estériles y congeladas, alimentos infantiles
Éteres succínicos y adípicos de almidones céreos	Conservas estériles y congeladas, encapsulamiento de aromas
Ésteres sulfúricos de almidones céreos	Agentes espesantes y estabilizantes de emulsiones. Tratamiento de úlceras gástricas (inhibidor de pepsina).

(Badui, 2006)

El almidón sin importar la fuente tiene infinidad de aplicaciones en la industria y de manera artesanal se emplea para la elaboración de alimentos, este carbohidrato es uno de los más empleados a nivel mundial. Su uso como ingrediente a disminuido los costos del producto elaborado, ya que otorga propiedades características del producto final. Hoy en día con las modificaciones del almidón y sus derivados se ha optimizado aún más el proceso de elaboración en los diferentes sectores que se emplea (Figura 32).



(Guilbot *et al*, 1985; Ellis *et al*, 1998)

Figura 32. Aplicaciones del almidón en diferentes sectores industriales.

10.1 LAS APLICACIONES Y USOS DEL ALMIDON SEGUN LA INDUSTRIA

10.1.1 ALIMENTARIA

- Preparación de edulcorantes (glucosa, Fructuosa)
 - Sustituto de la harina de trigo, en la repostería, pastelería, etc.
 - Espesante y estabilizante en helados, gelatinas, sopas, salsas, etc.
 - El almidón es muy importante en los productos horneados como en las empresas que fabrican galletas y bizcochos, ya que aumenta la esponjosidad y quebrabilidad, ablandando la textura e impartiendo el color dorado a la corteza.
 - Sustrato para microorganismos para producir licores.
 - Preparación de postres como conservas, flanes, pasteles.
-

10.1.2 FARMACÉUTICA

- Materia prima para la fabricación de dextrosa (solución de glucosa).
- Excipiente o mezcla para comprimidos y pastillas.
- Relleno en píldoras, tabletas y otros productos de la industria farmacéutica.

10.1.3 TEXTIL

- Engrudo o gel empleado en las tintorerías para almidonar telas.
- Material para dar apresto a los tejidos.

10.1.4 PAPELERA

- Engrudo presentado en forma de escamas de almidón hinchables o pregelatinizadas para la fabricación de pasta de papel, papel kraft, cartón, entre otros.

10.1.5 MINERA Y PETRÓLERA

- Agente floculante en las minas de potasio y en las perforaciones petrolíferas.
- Materia prima para el tratamiento de aguas residuales que contienen metales pesados (cobre, níquel, etc.)
- Floculante selectivo para recuperar vanadio y en la metalurgia del plomo y cobre

10.1.6 QUÍMICA

Modificando al almidón se puede visualizar otras posibilidades:

- Fabricación de colas y pegamentos
-

- La esterificación que produce poliéster para la fabricación de espumas de poliuretano (Ellis *et al.*, 1998).

10.2 APLICACIONES DEL ALMIDÓN EN EUROPA

La producción de almidón y uso del almidón ha tenido mucho éxito. Los almidones que más se emplean son los de maíz, trigo y papa, ya que se producen en mayor cantidad y han sido más investigados. Existen varios usos potenciales del almidón, es por eso que la unión Europea los tiene bien ubicados como se puede ver en la Tabla 15.

Tabla 15. Empresas Europeas que emplean Almidón.

PAÍS	MATERIA PRIMA	CANTIDAD	PRODUCTOS E INDUSTRIAS	COMPAÑIAS
BELGICA	Arroz		Farmacéuticas y Cosméticos; adhesivos; papel/ triplay, madera; paquetería; material para yeso, loseta y wallpaper.	Industrias Remy
POLONIA	Papa Trigo Maíz importado	La mitad de la producción de Europa	Papel, cartón y triplay; adhesivos, briquetting, glass fibres sizing; agentes finales/estambres textiles; protectores coloidales para minas; relleno para producir plásticos biodegradables	Laboratorios de investigación de productos de papa y almidón
LITUANIA	Papa maíz	2400 ton/año Almidón seco (2000)	Cardboard; textiles, papel y farmacéuticas, etiquetas, pegamento, almidones catiónicos para tratamiento de aguas (Universidad Tecnológica Kaunas)	
SUECIA	Papa Trigo No alimentos	63 000 ton/año 10 000 ton/año 50 000 ton/año Uso industrial	Almidones cationicos para papel; aplicaciones a superficies lisas y corrugadas: químicos y adhesivos; plásticos biodegradables.	Lickeby Stârke
FRANCIA	46% maíz 44% trigo 10% papa	2.45 Mt/año (2000, 2001) 47% alimentos preparados 53% non-food	Papel reciclado, tablas aglomeradas, materia prima para fermentaciones: detergentes, pinturas, adhesivos; material para empaçado y surfactantes.	Agripack: Biodecap: Seppic:
HUNGRÍA	maíz	300 000 t/año 10% no alimentario (61% papel, 39% farmacia e industria textil)	Papelera, Textil y Farmacéutica; glucosa, maltosa, isoazúcar, jarabe de alta fructosa; etanol como solvente; pegamento; agentes floculantes y ciclodextrinas.	Hungrana Starch and Isosugar Manufacturing and Trading Co. Ltd., Cyclolab Ltd.

(FAO, 2006)

11.0 PROYECTOS DE INVESTIGACION INNOVADORES REALIZADOS CON ALMIDÓN

Como se ha visto en las características fisicoquímicas del almidón existen varios usos y aplicaciones que lo hacen indispensable para dar las características deseables al producto ya sea alimenticio, textil, papelería, farmacéutico, químico entre otros usos. Es por esto que varios investigadores se han dado a la tarea de realizar infinidad de estudios y en el presente trabajo se mencionan algunos de ellos.

11.1 PELICULAS BIODEGRADABLES

Estudios realizados por Lim *et al.*, determinaron que al incrementar los niveles de almidón con gránulos pequeños, en la incorporación a películas biodegradables mantienen la calidad cinematográfica (Lim *et al.*, 1992). La aplicación comercial de películas biodegradables incluye bolsas para basura, compostas, empaques comestibles y agrícolas. Las películas biodegradables comerciales generalmente son fabricadas de polietileno de baja densidad, pueden contener otros ingredientes biodegradables como el almidón y antioxidantes.

El uso de almidón como un relleno biodegradable en varios productos satisface los requisitos de estabilidad e interfiere poco con las propiedades de fusión y flujo. La incorporación del almidón produce una película plástica con una estructura porosa, permitiendo el acceso entre las moléculas plásticas al oxígeno y microorganismos (Lim *et al.*, 1992; Ahamed *et al.*, 1996). Hay un creciente interés en los almidones que se emplean para fabricar nuevos materiales para su uso en productos especiales. Los almidones que tienen gránulos pequeños y distribuciones de tamaño estrechas entre gránulo y gránulo, pueden usarse en papel para la impresión fina y hojas plásticas (Jane *et al.*, 1994; Wilhelm *et al.*, 1998), por ejemplo se emplea como material

para la elaboración de un estuche para cosméticos (Whistler, 1995. Pat. 5453281).

11.2 REEMPLAZO DE GRASA

Las dispersiones acuosas de gránulos de almidón pequeños son conocidas para producir una textura cremosa y lisa teniendo propiedades parecidas a las de la grasa (Jane *et al*, 1992; Jane *et al*, 1994; Malinski *et al*, 2003). Con la demanda creciente de reemplazar grasas animales con otro tipo de sustancias como los carbohidratos.

En aplicaciones de alimentos, microgranulares y de gránulo uniforme producen una percepción sensorial cremosa en la boca, que para las industrias alimentarias esto es deseable para postres como helados, galletas, pasteles de queso y otras formulaciones de comida bajas en grasa o libres de ella. Por ejemplo, los almidones de arroz, debido a su uniformidad en el tamaño del gránulo (2-8 μm), son los almidones más comerciales, que se conocen para producir una consistencia lisa y cremosa (Jane *et al.*, 1994; Biliaderis *et al*, 1993). El Silbador un proceso patentado, en donde al gránulo de almidón (tamaño entre 5 μm y menos de 3 μm), se le realiza una hidrólisis parcial con amilasa o glucoamilasa, éste hidrolizado observado por el microscopio, aparece difuso y no poroso exhibiendo características de cristalinidad que corresponde a características de los gránulos de almidones nativos. La hidrólisis parcial del almidón granular exhibe características como las de la grasa lo cual puso un plus en los alimentos *Light* para que no se pierda las características propias del producto proporcionando menos calorías al consumidor.

11.3 MICROENCAPSULACIÓN

El desarrollo de tecnologías del microencapsulación en la industria alimentaria ha empezado con el encapsulamiento del sabor y otras sustancias. La

microencapsulación es un proceso de recubrimiento de una sustancia o microorganismo bajo la forma de partículas o glóbulos líquidos con materiales de distinta naturaleza para obtener partículas de tamaño micrométrico. Este proceso se lleva a cabo con polímeros que necesitan de cationes para su estructuración, una emulsión y velocidades altas para la formación de microgotas que dan origen a las microcápsulas.

Dentro de las primera tecnologías aplicadas para preparar partículas se empleó el secado por aspersión (Reineccius, 1988). Hoy en día hay una gran variedad de ingredientes que se pueden encapsular y las investigaciones han arrojado las siguientes mejoras:

- Manejado y procesado más fácil
- Aumento de la estabilidad y vida de anaquel
- Reducción de la volatilidad
- Enmascaramiento del olor, color y sabor
- Protección de las condiciones de proceso



Figura 33. Microencapsulación de *Lactobacillus*

En principio se pueden encapsular ingredientes de alimentos ya sean sólidos, líquidos o incluso gases. La encapsulación mejora a menudo el flujo del proceso ya que protege los ingredientes lábiles cuando se emplean altas velocidades al empaquetar. Los ingredientes encapsulados se usan en formulaciones como mezclas nutritivas, rellenos, postres, mezclas secas, té, entre otras. A continuación se mencionan las sustancias que se pueden

encapsular: ácidos, álcalis, buffers, lípidos, agentes redox, enzimas, microorganismos, saborizantes artificiales, conservadores, antioxidantes, vitaminas, minerales y esencias (Shahidi y Han, 1993; Dezarn, 1995; Winnig, 1995).

11.4 HIDROGENO OBTENIDO A PARTIR DE ALMIDON

Automóviles que funcionan con hidrógeno elaborado a partir de almidón se reportan en un artículo de *Technology Review* 2007, utilizando varias colonias de enzimas seleccionadas de distintos organismos, desarrollaron un nuevo método para convertir almidón en gas hidrógeno, a baja presión y temperatura el almidón procedente de diversas fuentes, entre las que se encuentran el maíz y la papa. Este nuevo método produce tres veces más hidrógeno que el antiguo método enzimático, lo que indica que podría ser útil para abastecer de hidrógeno a los vehículos que funcionen con dicho combustible. Los investigadores de Virginia Tech, en Blacksburg, del Laboratorio Nacional de Oak Ridge y de la Universidad de Georgia, combinaron 13 enzimas disponibles en el mercado, aisladas de levadura, bacterias, espinacas y músculo de conejo. El hidrógeno proveniente de dos fuentes: el almidón y el agua utilizada para oxidarlo. Percival Zhang, menciona que las enzimas favorecen unas reacciones químicas en las que el agua y el almidón se convierten completamente en hidrógeno y dióxido de carbono. El nuevo sistema produce mayor cantidad de hidrógeno que los anteriores sistemas experimentales que convertían azúcares en hidrógeno, pero la velocidad a la que se produce el gas es extremadamente baja. Las cepas empleadas son hiperproductoras de hidrógeno.

12.0 CONCLUSIONES DE LA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

El almidón ha sido una fuente primaria de alimentación desde el antiguo Egipto según datos históricos. Siendo el principal carbohidrato que almacenan las plantas. Se encuentra y aísla como fuente convencional principalmente en el maíz, trigo, arroz, papa y yuca. El almidón se ha vuelto un ingrediente y aditivo significativamente importante para la industria principalmente para la alimentaría. Ha generado miles de artículos científicos en su investigación y probablemente dentro de todos los biopolímeros ha sido el más estudiado por varias décadas. Ningún otro ingrediente alimentario se compara con el almidón por lo que se refiere a su versatilidad en la aplicación industrial.

Las modificaciones fisicoquímicas, biotecnológicas y enzimáticas dan origen a numerosos derivados funcionales que se pueden obtener del almidón, a partir de estos se ha habilitado la evolución de nuevas tecnologías, procesos y tendencias en el mercado. Con este fin, los almidones de diferentes fuentes tienen ventaja competitiva en nuevos productos; reforzando la estética del producto; simplificando la declaración de aditivos en la etiqueta y reduciendo los costos de producción, asegurando la consistencia del producto y uno de los parámetros más importantes para el empresario es la extensión de la vida de anaquel. Dentro de las propiedades funcionales del almidón encontramos su capacidad de retención de agua, solubilidad, factor de hinchamiento de los gránulos, claridad (en dispersiones), estabilidad al congelamiento y retrogradación, éstas propiedades son muy importantes dentro de la industria ya que a partir de éstas los productos finales presentan las características que conocemos en el mercado. Cabe destacar que también es requerido en la industria del papel, textil, cosmética, química, minera, petrolera y farmacéutica por su valor económico y comercial. Por estas y otras características el almidón es un carbohidrato que no presenta limitantes en aplicaciones por tal motivo es causa de esta investigación bibliográfica.

13.0 BIBLIOGRAFÍA

1. Ahamed, N. T., Singhal, R. S., Kulkarni, P. R., Kale, D. D. and Pal, M. (1996). Studies on chenopodium quinoa and amaranthus paniculatas starch as biodegradable fillers in LDPE films. *Carbohydr. Polym.* 31:157–160.
 2. Badenhuizen, I. P. (1969). The biogenesis of starch granules in higher plants, Appleton-Century Crofts, New York.
 3. Badui, D. (1999). Química de los alimentos. 3era. edición. Ed. Addison Wesley Longman de México, S.A. de C.V. pp 350.
 4. Badui, D. (2006). Química de los alimentos. 4ta. edición. Ed. Addison Wesley Longman de México, S.A. de C.V. pp 716.
 5. Banks, W. (1975). C.T. Greenwood, in: W. Banks, C.T. Greenwood (Eds.), Starch and its Components, Edinburgh University Press, Edinburgh, pp. 51–66.
 6. Berlitz, H.D. y Grosch, W. (1997). Química de los alimentos. 2da ed. Ed. Acibia, S.A. Zaragoza España. pp 500.
 7. Bernetti, R., Kochan, D., Trost, V., and Young S. (1990). Modern methods of analysis of food starches. *Cereal Foods World*, 35: 1100-1105.
 8. Biliaderis, G., Mazza, G., and Przybylski, R. (1993). Composition and physicochemical properties of starch from cow cockle (*Saponaria vaccaria* L.) seeds. *Starch* 45:121–127.
 9. Blennow, A., Bay-Smidt, A. M. and Bauer, R. (2001-2003). Amylopectin aggregation as a function of starch phosphate content studied by size exclusion chromatography and on line refractive index and light scattering, *Int J. Biol. Macromol.* 28: 409-420.
 10. Bornet, F. (1993). Technological treatments of cereals. Repercussions on the physiological properties of starch. *Carbohydrates Polymers*, 21: (2-3), 195-203.
 11. Brunt K, Sanders P, and Rozema T. (1998). The enzymatic determination of starch in food, feed, and raw materials of the starch industry. *Starch*, 50 (10),: 413-419.
 12. Brunt K. (2000). Collaborative study concerning the enzymatic determination of starch in food, feed, and raw materials of the starch industry. *Starch*, 52: 2-3, 73-75.
 13. Chadha, K. L. and Nair, G. G. Advances in Horticulture, New Delhi, Malhotra Publishers. (1994). Determining apparent and total amylose in cereal and other starches. *J. Cereal Sci*, 1:9-20.
-

-
14. Croghan, M. (1998). The search for a high fiber snack' Kennedy's Ready Meals & Snacks, *Food Science & Technology Today*, 1: 58-60.
 15. Croghan, M. and Mason, W. (1998). 100 years of starch innovation. *Food Science & Technology Today, March*, 17-24.
 16. Dezar, T. J. (1995). Food ingredient encapsulation, in Risch S J and Reineccius G A, Encapsulation and controlled release of food ingredients, ACS Symposium Series 590, Washington, DC, American Chemical Society. 74-86.
 17. Eliason (2004). Starch in food, Structure function and applications. Ed. Woodhead Publishing Limited. Cambridge England. pp 597.
 18. Ellis, R. P., Cochrane, M. P., Finlay, M., Dale, M., Duffus, M. M., Lynn, A., Morrison, I. M., Derek, R., Prentice, M., Stuart Swanston, S. J. and Tiller, S. A. (1998). Starch Production and Industrial Use. *J Sci Food Agric*, 77, 289-311.
 19. Ellis, R.P., Cochrane, M.P., Dale, M.F.B., Duffus, C.M., Lynn, A., and Morrison, I.M. (1998). R.D.M. Prentice, J.S. Swanston, S.A. Tiller. *J. Sci. Food Agric.* 77:289.
 20. Fennema, R. (2000). Química de los Alimentos. Ed. Acribia, S.A. Zaragoza España. pp1258.
 21. Flach M. and Rumawas F. (1996). Plants yielding non-cereal Carbohydrates, Vol. 9, Wageningen, PROSEA.
 22. Fontaine, T., Dhulst, C., Maddelein, M. L., Routier, F., Pepin, T. M., Decq, A., Wieruszski, J M. Delrue, B., Van den Koornhuyse, N., Bossu, J.-P., Fournet, B. and Ball, S. (1993). *J. Biol. Chem.* 268: 16223-16230.
 23. Gerard, C., Colonna, P., Bouchet, B., Gallant, D.J., and Planchot, V. A. (2001). Multistage biosynthetic pathway in starch granules revealed by the ultrastructure of maize mutant starches. *Journal of Cereal Science*, 34, 61–71. 2001.
 24. Guilbot, C. and Mercier, (1985). in: G.O. Aspinall (Ed.), The Polysaccharides, vol. 3, Academic Press, Orlando, San Diego, pp 210–273.
 25. Herrero-Martínez J.M. a,b., Schoenmakers, P.J., Wim, T. and Koka. (2004). Determination of the amylose–amylopectin ratio of starches by iodine-affinity capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 1053: 227–234.
 26. Hill, R. D. and Dronzek, B. L. (1973). Scanning electron microscopy studies of wheat, potato and corn during gelatinisation. *Starch*, 25: 367-372.
 27. Hizukuri S. (1986). Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance. *Carbohydr Res.* 147: 342-347.
-

-
28. Hizukuri, S. and Maehara, Y. (1990). Fine structure of wheat amylopectin: the mode of A to B chain binding', *Carbohydrate Research*. 206: 145-159.
 29. Hoover, R. (2001). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydr. Polym.* 45:253–267.
 30. Immel. (2000). Molecular Modeling Carbohydrates Sucrose Cyclodextrin. <http://caramel.oc.chemie.tu-darmstadt.de/>
 31. Jane, J. L., Kasemsuwan, T., Leas, S., Zobel, A. H. and Robyt, D. II, J. F. (1994). Anthology of starch granule morphology by scanning electron microscopy. *Starch*, 46: 121–129.
 32. Jane, J. L., Shen, L., Wang, L., and Maningat, C. C. (1992). Preparation and properties of small-particle cornstarch. *Cereal Chem.* 69: 280–283.
 33. Jane, J., A. Xu, M., Radosavljevic, and Seib, P. A. (1992). Location of amylose in normal starch granules. I. Susceptibility of amylose and amylopectin to crosslinking reagents. *Cereal Chem.* 69: 405.
 34. Jobling, Steve. (2004). Improving starch for food and industrial applications. *Plant Biology*, 7, 210-218.
 35. Kainuma, K., Kobayashi, S. and Harada, T. (1978). Action of Pseudomonas isoamylase on various branched oligo- and polysaccharides. *Carbohydr Res*, 61: 345-357.
 36. King, A. H. (1995). Encapsulation of food ingredients., in Risch S. J. and Reineccius G A, Encapsulation and controlled release of food ingredients, ACS Symposium Series 590, Washington, DC, American Chemical Society. 26-37.
 37. Kipps, M. S. (1970). Production of field crops, Bombay, Tata-McGraw Hill Publishing Co.
 38. Light, J. M. (1990). Modified food starches: why, what, where and how?' *Cereal Food World*, 35 (11): 1081-92.
 39. Lim, S. T., Jane J. L., Rajagopalan, S. and Seib, P. A. (1992). Effect of starch granule size on physical properties of starch-filled polyethylene film. *Biotechnol. Prog.* 51–57.
 40. Maddelein, M.L., Bellanger, F., Delrue, B., Libessart, N., D'hulst, C., Van Den Koornhuysse, N., Fontaine, T., Wleruszeski, J.-M., Decq, A. and Ball, S. (1994). *J. Biol Chem.* 269, 25150-25157.
-

-
41. Malinski, E., Daniel, J. R., Zhang, X. X., and Whistler, R. L. (2003) .Isolation of small granules and determination of their fat mimic characteristics. *Cereal Chemistry*. 80: 1-4.
 42. Matheson, N. K. (1996). *Carbohyd. Res.* 282: 247-262.
 43. Mérida, J.M., Rodríguez-Galán, C.V., and Romero, J.M. (1999). Expression of the granule-bound starch synthase I (waxy) gene from *Antirrhinum majus* is developmentally and circadian-clock regulated. *Plant Physiol.* 120: 401-409.
 44. Millard, M. M., Dintzis, F. R., Willett, J. L. and Klavons, J. A. (1997). Light-scattering molecularweights and intrinsic viscosities of processed waxy maize starches in 90% dimethyl sulfoxide and H₂O. *Cereal Chem*, 74: 687-691.
 45. Moreno, M., Cardini, C. E. and Tandecarz, J. S. (1987). *Eur. J. Biochem.* 162:609-614.
 46. Morrison, W. R. (1989). Uniqueness of wheat starch. *Wheat is Unique*. Y. Pomeranz (ed.), American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN. pp. 193.
 47. Morrison, W. R. and Laignelet, B. (1983b). An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylose in cereal and other starches *J. Cereal Sci.*, 1:9-20.
 48. Morrison, W.R. and Laignelet, B. (1983). *J. Cereal Sci.* 1: 9.
 49. Nienke Lindebooma, Peter R. Changb, Robert T. Tylera. (2004). Analytical, Biochemical and Physicochemical Aspects of Starch Granule Size, with Emphasis on Small Granule Starches. *Starch* 56:89–99.
 50. NMX-F-307-1977. "Determinación de almidón por hidrólisis acida en grano de cacao y sus productos"
 51. NMX-F-374-1983. Alimentos. Almidón. "Determinación cualitativa" (prueba del lugol).
 52. NMX-F-382-1986. Alimentos. Almidón o fécula de maíz.
 53. Norman, M. J. T., Pearson, C.J. and Searle, P. G. E. (1984).The ecology of tropical food crops, Cambridge, Cambridge University Press, CSIR, Wealth of India. Vol. 1-12, New Delhi., CSIR.
 54. Okita, T. W. 1992. *Plant Physiol.* 100, 560-564.
 55. Onwueme, I. C. (1978). *Tropical Tuber Crops*, New York, John Wiley & Sons.
-

-
56. Popplewell, L. M., Black, J. M., Norris, L. M. and Porzio, M. (1995). Encapsulation systems for flavors and colors. *Food Technol. May* 76-82.
 57. Preiss, J. (1991). In Oxford Survey of Plant Molecular and Cellular Biology Vol. 7 (Mifflin, B. J., ed.) Oxford University Press, Oxford, UK, pp. 59-114.
 58. Radley, J. A. (1976). The minor starches of commerce: the manufacture of rice, arrowroot and sago starch, in Starch Production Technology. (Ed. J. A. Radly) Applied Science Publishers, London.
 59. Reineccius, G.A. (1988). Spray-drying of food flavors. In Risch, S.J. and Reineccius, G. (1988). A, Flavor encapsulation, ACS Symposium Series 370, Washington, DC, American Chemical Society. 55-66.
 60. Rothschild, A. and Tandecarz, J. S. (1994). *Plant Sci.* 97:141-148.
 61. Rundle, R. E. and Baldwin, R. (1943). The configuration of starch in the starch iodine complex I The dichroism of flow of starch-iodine solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 65:554-558.
 62. Sachs, J. (1887). In Lectures of the physiology of plants (translated y H. M. Ward) Clarendon Press, Oxford, pp. 304-325.
 63. Shahidi, F. and Han, X-Q. (1993). Encapsulation of food ingredients', *Critical Rev. in Food Sci. and Nutrition.* 33: 501-547.
 64. Shannon, J. and Garwood, D.L. (1984). Genetics and physiology of starch development. In: R.L. Whistler, ed. *Starch: Chemistry and Technology*. New York: Academic Press, Inc., 25.
 65. Singh J., Lovedeep, K., and McCarthy, O.J. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. *Food Hydrocolloids*, 21: 1-22.
 66. Swinkels J. J. M. (1985). Composition and properties of commercial native starches. *Starch* 37: 1-5.
 67. Takeda, Y., Hizukuri, S. and Juliano, B.O. (1987) .*Carbohydr. Polym.* 168:79.
 68. Takeda, Y., Hizukuri, S. C. and Juliano, B. O. (1986). Purification and structure of amylose from rice starch. *Carbohydrate Res.* 148: 299.
 69. Thurn, A. and Burchard, W. (1985). Heterogeneity in branching of amylopectin. *Carbohydr Polym.* 5: 441-460.
-

-
70. Tsuge, H., Hishida, M., Iwasaki, H., Watanabe, S., and Goshima, G. (1990). Enzymatic evaluation for the degree of starch retrogradation in foods and foodstuffs. *Starch*, 6: 213-216.
 71. Tudge C. (1988). Food crops for the future, Oxford, Basil Blackwell Ltd.
 72. Verheij, W.M. and Coronel, R.E. (1992). Edible fruits and Nuts, Vol. 2. Wageningen, PROSEA.
 73. Whistler, R. L. U.S. Pat. 5453281 (1995). Lafayette Applied Chemistry Inc.
 74. Wilhelm, E., Themeier, H.W. and Lindhauer M. G. (1998). Small granule starches and hydrophilic polymers as components for novel biodegradable two-phase compounds for special applications. 1: Separation and refinement techniques for small granule starches from amaranth and quinoa. *Starch*, 50:7-13.
 75. Winning, M. (1995). Micro-encapsulated colours Natural colours with improved stability. *Agro-Food-Industry Hi-Tech*, Sept/Oct. 13-15.
 76. Wong, K-S., Kubo, A., Jane, J-L., Harada, K., Satoh, H. and Nakamura, Y. (2002). Structure and properties of amylopectin and phytoglycogen in the endosperm of sugary-1 mutants of rice. *J Cereal Sci*, 37: 139-149.
 77. Wurzburg, O.B., ed. (1986). Modified Starches: Properties and Uses, CRC Press, Boca Raton, FL.
 78. Yokoyama, W., Renner-Nantz, J.J. and Shoemaker, C.F. (1998). Starch molecular mass and size by size-exclusion chromatography in DMSO-LiBr coupled with multiple angle laser light scattering. *Cereal Chem*, 75: 530-535.
 79. Zhao, J. and Whistler, R. L. (1994). Spherical aggregates of starch granules as flavor carriers. *Food Technol*. 48: 104–05.
 80. <http://www.colpos.mx/bancodenormas/index>.
 81. http://www.fao.org/index_es.htm Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. 2006.
 82. <http://www.quiminet.com.mx/pr1/Almidones.htm>
 83. <http://www.secofi-dgpm.gob.mx/> Secretaria de Comercio y fomento Industrial. 2007.
-