

Modificación física de almidón de mandioca inducida por ultrasonido

Monroy Y.¹, Rivero, S.¹, García, MA.¹

¹CIDCA (Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos), Facultad Ciencias Exactas, UNLP, CCT-CONICET La Plata - CICPBA, 47 y 116 S/Nº, La Plata (B1900AJJ), Buenos Aires, Argentina. Dirección de e-mail: yuliana.m92@hotmail.com

RESUMEN

El objetivo del trabajo fue modificar físicamente almidón de mandioca con ultrasonido y estudiar su influencia sobre las propiedades estructurales y funcionales del polímero. Suspensiones al 5% p/v se trataron con ultrasonido durante 5, 10 y 20 min a 40% de amplitud y 750 W. El tratamiento se realizó a temperatura ambiente y en un baño con hielo. Observaciones al microscopio óptico evidenciaron un mayor hinchamiento de los gránulos luego del ultrasonido independientemente de la temperatura de tratamiento. Por SEM se observó que el ultrasonido indujo un daño físico superficial de los gránulos. El tratamiento afectó la distribución de tamaños, siendo los gránulos más pequeños los más susceptibles. Por DSC no se observaron diferencias significativas en la temperatura y la entalpía de gelatinización de las muestras tratadas respecto al control, excepto para las muestras tratadas durante 20 min. Cambios observados en la región 1075-1020 cm⁻¹ de los espectros FTIR indicaron que el tratamiento modificó la cristalinidad de los almidones, resultados corroborados por difracción de rayos X. Las pastas presentaron un comportamiento pseudoplástico tixotrópico ajustando satisfactoriamente los datos experimentales con el modelo de Ostwald de Waele. Los espectros dinámicos mostraron las características viscoelásticas del sistema. La modificación física favoreció la retrogradación de las pastas. Esta tecnología simple y eco-compatible permitió inducir cambios estructurales en el almidón.

Palabras clave: ultrasonido, análisis microestructural, reología, almidones modificados.

ABSTRACT

The aim of this work was to physically modify cassava starch by ultrasound treatment and to study their influence on the structural and functional properties of the polymer. Starch suspensions (5%) were sonicated for 5, 10 and 20 min at 40% amplitude and 750 W. The treatment was performed at room temperature and with an ice bath. Observations by light microscopy showed a greater swelling of the granules after treatment. The ultrasound induced a surface physical damage of the granules as was observed by SEM. The treatment affected the size distribution being the most susceptible the smaller granules. Except for samples treated during 20 min, no significant differences in the temperature and gelatinization enthalpy of treated samples respect to the control were observed by DSC. Changes evidenced in the 1075-1020 cm⁻¹ FTIR spectra region indicated that treatment modified the crystallinity of starches, results confirmed by X-ray diffraction. The pastes showed pseudoplastic and thixotropic behavior; fitting successfully the experimental data with the model Ostwald de Waele. Dynamic spectra showed the viscoelastic properties of the system. Physical modification favored the pastes retrogradation. This simple and eco-friendly technology enabled induce structural changes of starch.

Keywords: ultrasound, microstructural analysis, rheology, modified starches.

INTRODUCCIÓN

El ultrasonido es un tratamiento no convencional que implica ondas mecánicas con frecuencias que superan el umbral del oído humano (más de 16 kHz). Puede dividirse en tres rangos de frecuencias, incluyendo ultrasonido de potencia (16-100 kHz), ultrasonido de alta frecuencia (100 kHz-1 MHz) y ultrasonido de diagnóstico (1-10 MHz) (Patist y Bates, 2008). En los últimos años hay un creciente interés en el uso del ultrasonido de potencia y alta frecuencia tanto en el área de alimentos como en aplicaciones comerciales. Es una de las tecnologías emergentes que se han desarrollado para reducir al mínimo tiempos de procesamiento, maximizar la calidad y garantizar la seguridad de los productos alimenticios. El ultrasonido se aplica para impartir efectos positivos en el procesamiento de alimentos tales como la mejora en la transferencia de masa,



conservación de alimentos, la asistencia de los tratamientos térmicos y la manipulación de la textura, así como en el análisis de alimentos (Knorr et al. 2011). Kardos y Luche (2001) relacionan al ultrasonido con el concepto de “*química verde y tecnología*” al ser una aplicación amigable con el medio ambiente.

En el área de alimentos y biomateriales, el almidón es uno de los hidrocoloides más utilizados por su disponibilidad, costo y funcionalidad. Presente en diversos tubérculos como la mandioca, está constituido por numerosas unidades de glucosa; en la forma nativa, se encuentra formando gránulos semicristalinos constituidos por dos tipos de polímeros, la amilosa y la amilopectina. La modificación de la estructura nativa por métodos químicos, físicos y enzimáticos, da origen a numerosos derivados que generalmente muestran mejor claridad de pasta y estabilidad, menor tendencia a la retrogradación y aumento en la estabilidad frente a la congelación-descongelación (López et al. 2011). El almidón es una materia prima con un amplio campo de aplicaciones modificando la textura y consistencia de los alimentos hasta la manufactura de papel, adhesivos y envases biodegradables (Zhao et al. 1994).

A fin de ampliar el espectro de aplicaciones de este polímero, la modificación por un método físico no convencional como el ultrasonido constituye una alternativa amigable con el medio ambiente permitiendo mejorar las propiedades funcionales del mismo. Jackson et al. (1988) reportaron que el tratamiento físico antes mencionado incrementa la solubilidad del almidón, pero un intensivo tratamiento resulta en una desramificación de las cadenas poliméricas.

El objetivo del presente trabajo fue modificar físicamente almidón de mandioca mediante su tratamiento con ultrasonido estudiando el efecto de éste sobre sus propiedades microestructurales y funcionales más relevantes.

MATERIALES Y MÉTODOS

Obtención de almidones modificados

Se prepararon suspensiones al 5% (p/v) de almidón de mandioca, *Manihot esculenta*, (Montecarlo, Misiones, Argentina) las que se trataron con ultrasonido a una potencia de 750 W y 40% de amplitud durante distintos tiempos (5, 10, 20 min) con y sin baño de refrigeración (agua y hielo), empleando un equipo ultrasónico Sonics VCX-750 (Vibra Cell, USA). En la **Tabla 1** se indican las condiciones de procesamiento y la nomenclatura utilizada en cada caso. Las muestras previamente centrifugadas se secaron en estufa a 37°C para la obtención del almidón modificado.

Caracterización fisicoquímica de los almidones

Observación microscópica

Luego del tratamiento con ultrasonido se caracterizó la morfología de los gránulos de las suspensiones tratadas y de almidón nativo utilizando un microscopio Leica SMLB (Heerbrugg, Alemania). Se realizaron extendidos de las muestras con y sin tinción de I₂ (Lugol).

Morfología y distribución de tamaños de gránulos

Se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM) la morfología de muestras de almidón de mandioca nativo y modificados físicamente, empleando un microscopio electrónico Quanta200 (Japón) a un voltaje de 20 kV. Para las observaciones de las muestras, los polvos se dispersaron sobre una cinta bifaz de carbón adherida en tacos de bronce. Las imágenes fueron obtenidas con el software especialmente diseñado para adquirir imágenes digitales utilizando aumentos en el rango de 1500-30000x.

Se analizó la distribución de tamaño empleando el programa ImageJ versión 1.4.3.67, (National Health Institute, USA), seleccionando para determinar el diámetro medio de los gránulos las imágenes con 2000x de magnificación.

Capacidad de hinchamiento

El hinchamiento del almidón de mandioca nativo y luego del tratamiento se determinó a 25°C. Para ello, 0,1 g de muestra se colocaron en 8 mL de agua y se dejaron hidratar durante 24 h. Luego de separar el sobrenadante, se pesó el almidón hidratado. La determinación se realizó al menos por triplicado.

$$\text{Hinchamiento (\%)} = \frac{\text{Peso del pellet húmedo}}{\text{Peso de muestra}} \quad (1)$$



Contenido de amilosa

El contenido de amilosa en las muestras tratadas con ultrasonido se cuantificó por el método espectrofotométrico mediante la formación de un complejo coloreado con I₂ con un máximo de absorbancia a 615 nm.

Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) de polvos de almidón de mandioca nativo y tratados se obtuvieron en un espectrofotómetro de IR (Nicolet, iS 10 ThermoScientific, Madison, USA). Se prepararon pastillas mezclando de forma homogénea en un mortero de ágata 1mg de muestra y 49 mg de KBr seco, moldeando posteriormente la pastilla en una prensa manual. Los espectros se registraron entre 4000 y 400 cm⁻¹ por acumulación de 64 escaneos con una resolución de 4 cm⁻¹ en el modo de absorbancia. Los datos fueron analizados utilizando el software Onmic 8.3 (ThermoScientific, Madison, USA).

Difracción de rayos X

Para el análisis de los almidones estudiados se utilizó un difractómetro X'Per Pro PAnalyticalModel PW 3040/60 (Almelo, Holanda) provisto de un tubo de ánodo de CuK, que emite radiación de $\lambda=1,543$ nm, y un detector que operó con un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA. Los difractogramas se obtuvieron en el rango de $2\theta=3-60^\circ$.

El grado de cristalinidad de las muestras se calculó como:

$$\text{Grado de cristalinidad (\%)} = \frac{AP}{AT} \times 100 \quad (2)$$

donde AP corresponde al área de los picos de absorción y AT es el área total del difractograma, determinadas mediante el procesamiento de los difractogramas con el programa Origin versión 7.0, (OriginLab Corporation, USA).

Análisis térmico

A fin de evaluar el efecto del ultrasonido en la gelatinización del almidón se estudiaron las propiedades térmicas de suspensiones de almidón mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en un equipo Q100 (TA Instruments, USA). Los análisis se realizaron a 10°C min⁻¹ en el rango de 10-120°C.

Se pesaron aproximadamente 11 mg de suspensiones al 20% (p/p) de almidón nativo o modificado y se colocaron en cápsulas de aluminio previamente pesadas que se sellaron herméticamente. A partir de los termogramas obtenidos se determinaron las entalpías (ΔH , J g⁻¹ de muestra seca) y las temperaturas de la transición térmica (T de inicio T_o y de pico T_{gelat}, °C). Como referencia se empleó una cápsula vacía. Los parámetros vinculados al proceso se determinaron con el Universal Analysis V1.7F software (TA Instruments).

Caracterización reológica

El comportamiento reológico de las pastas de los almidones nativos y modificados se analizó en un reómetro Rheo Stress 600 ThermoHaake (Haake, Alemania) usando un sistema plato-plato de 35 mm de diámetro (PP35) a temperatura controlada (20°C). Se prepararon suspensiones de almidón nativo y modificado (5% p/v) las cuales fueron gelatinizadas a 90°C durante 20 min. Las muestras se dejaron enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente.

Para estudiar el comportamiento de flujo de las suspensiones gelatinizadas de almidón se utilizó el modo rotacional. El mismo fue modelado matemáticamente con el modelo de Ostwald de Waele. Se calculó la viscosidad aparente a 500 s⁻¹. Además, para evaluar la dependencia con el tiempo se determinó el índice de tixotropía (Pa s⁻¹).

Asimismo, para estudiar el comportamiento viscoelástico de las pastas se realizaron barridos de esfuerzo (0,001-100 Pa) a frecuencia constante (1 Hz) para determinar el rango de viscoelasticidad lineal. Luego, se efectuaron barridos de frecuencia (0,01 a 100 Hz) a un valor de esfuerzo constante. Los parámetros reológicos dinámicos registrados fueron el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G'') y la tangente del ángulo de desfase ($\tan \delta = G''/G'$). Los ensayos reológicos se realizaron al menos por duplicado.

Además, se estudió el almacenamiento en condiciones refrigeradas (96 h a 4°C) para evaluar la retrogradación de las pastas de almidón.



Análisis estadístico

Se realizaron análisis multifactoriales de varianza mediante el uso del software (InfoStat 2012). Las diferencias se determinaron mediante el test de la diferencia mínima significativa de Fisher (LSD) usando un nivel de significación $p < 0,05$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido al mecanismo de acción del ultrasonido, generación de energía calórica, mecánica y cavitación (Delgado 2011), se observó un incremento de temperatura de la suspensión a medida que aumentó el tiempo del tratamiento (**Tabla 1**). Luego de 20 min de tratamiento se observó que la temperatura final del proceso fue de 60°C ocasionando la gelatinización parcial del polímero y un mayor grado de hinchamiento de los gránulos respecto al almidón nativo (**Figura 1**). Esto podría atribuirse al daño físico que el ultrasonido produce en el gránulo, lo que facilitaría la penetración y difusión del agua y por ende su hidratación. Luego de aplicar el ultrasonido se evidenció la liberación de amilosa, con 20 min de tratamiento la concentración fue de $8,05 \pm 1,51 \times 10^{-6}$ (g/L).

Tabla 1. Grado de hinchamiento de las muestras tratadas bajo diferentes condiciones (tiempo de exposición y temperaturas alcanzadas)

Condiciones	Tiempo (min)	Nomenclatura	T de proceso (°C)		% Hinchamiento
			Inicial	Final	
Nativo		N			192,11 (1,42) ^a
Sin baño	5	U5	22	33	195,58 (1,25) ^{a,b}
	10	U10	22	40	197,70 (0,81) ^{a,b}
	20	U20	22	60	207,30 (8,71) ^c
Con baño	5	UB5	22	21	199,98 (4,42) ^{a,b,c}
	10	UB10	22	28	207,95 (3,35) ^c
	20	UB20	22	37	201,90 (4,09) ^{b,c}

Se indican los valores medios obtenidos y las desviaciones estándar entre paréntesis. Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

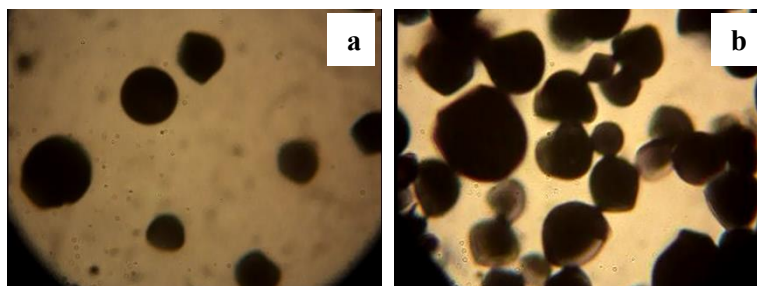


Figura 1. Micrografías de la suspensión de almidón de mandioca **a)** nativo y **b)** tratado con ultrasonido 20min, con tinción de I₂ y un aumento de 63x.

El aumento en la capacidad de hinchamiento podría ser atribuido a las modificaciones ocasionadas a nivel de la estructura cristalina, a la ruptura de los enlaces intermoleculares, a los cambios morfológicos y de permeabilidad en los gránulos de almidón, lo que facilitaría una mayor accesibilidad de las moléculas de agua para interactuar con los grupos hidroxilo libres de la amilosa y amilopectina (Jambrak et al. 2010; Manchun et al. 2012; Sujka y Jamroz 2013; Amini et al. 2015).

Estudio de la microestructura

La microscopía, ha sido muy empleada para detectar cambios estructurales causados por los procesos de modificación física, química y/o enzimática (Sívoli et al. 2012). La **Figura 2** muestra las micrografías electrónicas de barrido de los gránulos de almidón de mandioca nativo y modificado junto con los histogramas de distribución de tamaño asociados en cada caso. Con respecto a la morfología se observó que los gránulos estudiados resultaron ovalados, ovalados-truncados o redondos, consistente con lo informado por Sívoli et al. (2009, 2012). Además, los gránulos del almidón de mandioca nativo evidenciaron superficies



lisas sin grietas. Se observó que la modificación física no generó cambios en la forma característica del gránulo, pero se detectó un aumento de la rugosidad superficial, la cual se intensificó con el tiempo de tratamiento. Similares resultados fueron reportados por Sujka (2013). Se ha indicado que el tratamiento con ultrasonido daña mecánicamente los gránulos de almidón por colapso y cavitación de burbujas que inducen gradientes de alta presión y velocidades locales altas, lo cual genera fuerzas de roce responsables de las modificaciones estructurales (Jambrak et al. 2010).

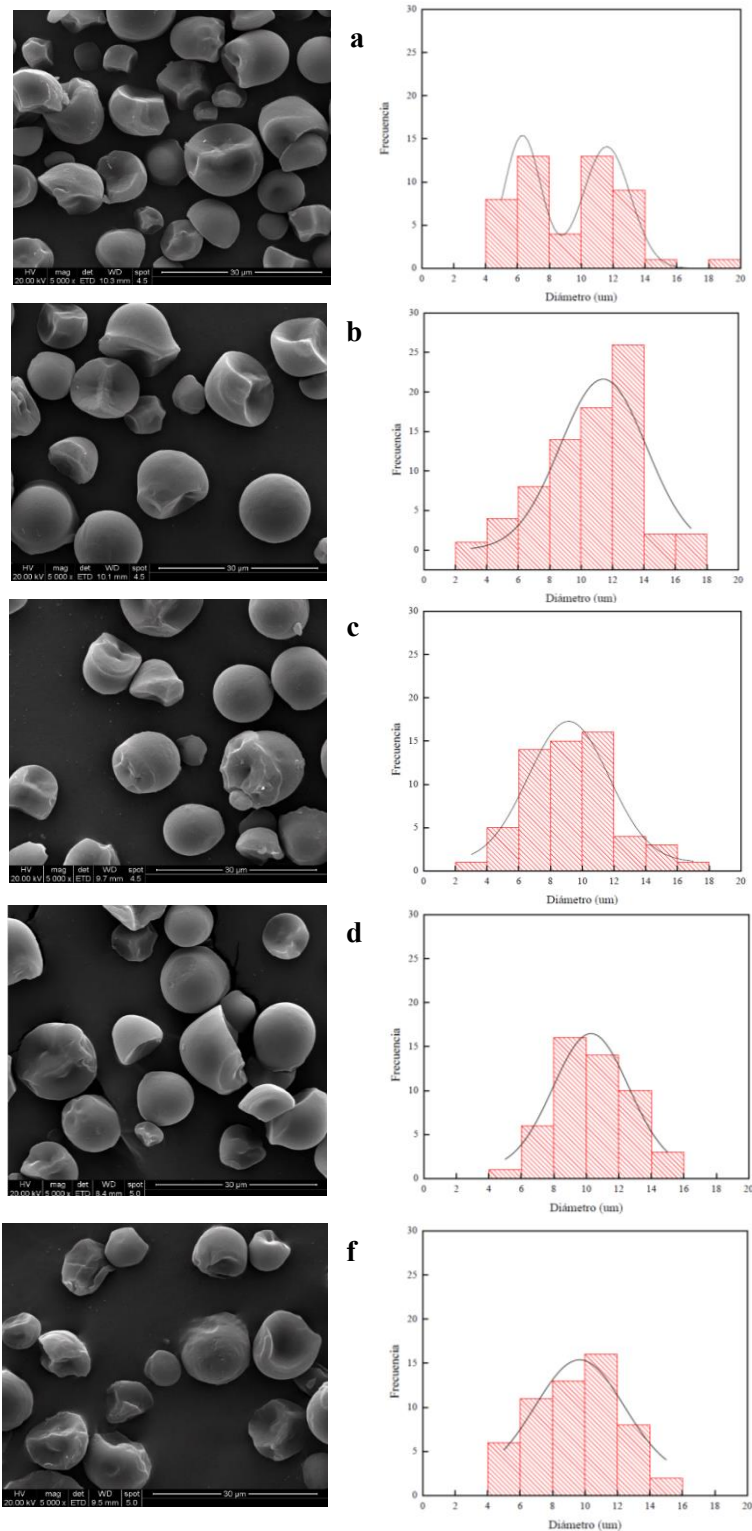


Figura 2. Micrografías de muestras de almidón de mandioca nativo (a) y tratados con ultrasonido sin baño de hielo durante 5 min (b), 10 min (c) y 20 min (d), y tratados 20 min con baño de hielo (f).



Los gránulos de almidón de mandioca nativo presentaron una distribución de tamaño bimodal con dos grupos diferenciados centrados en 6,3 y 11,9 μm . Siroth et al. (1999) señalaron que el tipo de distribución de tamaño de los gránulos de algunos tubérculos, como es el caso de la mandioca, depende de la fase que esté cursando el cultivo al momento de su cosecha y de la variedad del mismo.

Como puede visualizarse en los histogramas insertos en la **Figura 2**, el tratamiento afectó la distribución de tamaños, siendo los gránulos más pequeños los más susceptibles. Así, para la condición más drástica (U20) la distribución obtenida fue monomodal con un diámetro medio de $10,4 \pm 2,4 \mu\text{m}$.

La suspensión de almidón de mandioca evidenció una transición endotérmica asociada a la gelatinización en el rango de temperaturas de 56 a 84°C en coincidencia con lo informado en literatura (Gunaratne et al. 2002; López et al. 2011) (**Tabla 2**). En los ensayos realizados por DSC si bien se observó una disminución de la entalpía de gelatinización en las muestras tratadas respecto al control, esta diferencia no fue estadísticamente significativa ($p > 0,05$) excepto para las muestras tratadas durante 20 min sin baño de hielo.

Se ha propuesto que el tratamiento con ultrasonido causa una perturbación estructural en las regiones cristalinas de los gránulos precedida por la hidratación reversible de las zonas amorfas (Jambrak et al. 2010).

Tabla 2. Temperaturas de inicio y de pico (T_o y T_p) y entalpía de gelatinización (ΔH) de almidón de mandioca nativo y modificados físicamente

Almidón	T_o (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/g, base seca)
Nativo	56,8 (0,9) ^a	64,6 (0,6) ^a	14,56 (0,04) ^b
U5	56,9 (0,4) ^{a,b}	64,9 (0,2) ^a	14,72 (0,09) ^b
U10	55,9 (0,9) ^a	64,7 (1,7) ^a	14,31 (0,27) ^b
U20	57,9 (0,1) ^b	64,5 (0,6) ^a	13,02 (0,06) ^a

Se indican los valores medios obtenidos y las desviaciones estándar entre paréntesis. Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

El espectro FTIR del almidón de mandioca nativo presentó bandas asociadas al estiramiento, flexión y deformación correspondientes a los principales grupos funcionales característicos del polímero (**Figura 3a y b**). La banda ancha que aparece a 3400 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los grupos -OH de la amilosa y amilopectina que forman parte de la estructura del almidón; similares resultados fueron informados por Enriquez (2013). Por otra parte, se observaron bandas localizadas a 2956 y 2930 cm^{-1} correspondiente a la vibración de los enlaces C-H (Vieira 2009) y una banda situada a 1153 cm^{-1} asignada a la flexión de los enlaces C-O de los grupos hidroxilos. Con el tratamiento de ultrasonido se observó la desaparición del pico a 2956 cm^{-1} y la modificación de las bandas características localizados en la región comprendida entre 1075-1020 cm^{-1} . Con el aumento del tiempo de tratamiento se intensificó el pico de 932 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-O-C de glucosa (Solorzano et al. 2011) y se atenuó el pico a 1050 cm^{-1} .

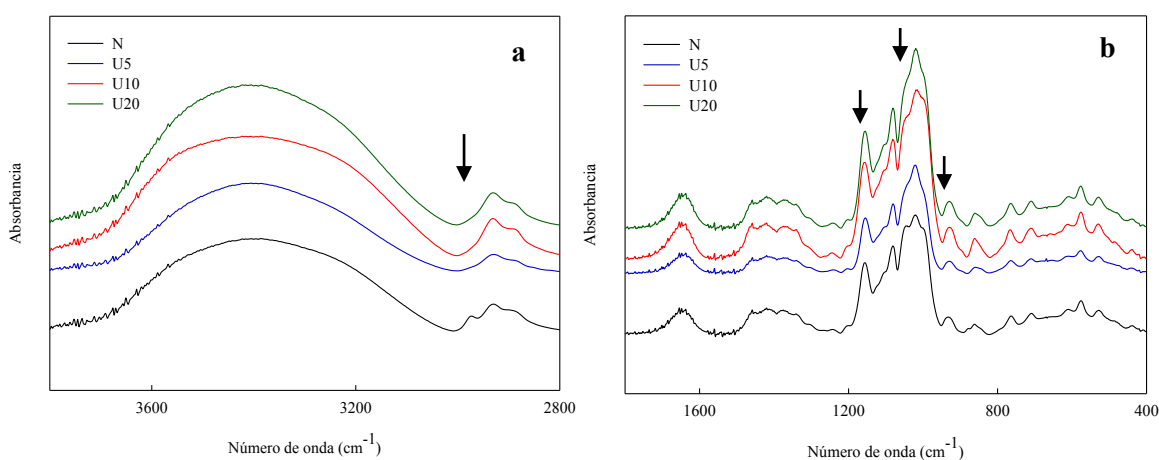


Figura 3. Espectros de FTIR para almidón nativo y tratado a distintos tiempos con ultrasonido sin baño de hielo en la región (a) 3800-2800 cm^{-1} y (b) 1800-400 cm^{-1} .



Las cadenas de amilosa y amilopectina se encuentran empaquetadas formando una estructura semicristalina, con la capacidad de difractar los rayos X, permitiendo así obtener información de su estructura (Bello-Pérez et al. 2002). Generalmente los almidones de tubérculos presentan un polimorfismo tipo B o C (Tester et al. 2004; Mutungi et al. 2012).

La **Figura 4** muestra los difractogramas de rayos X del almidón nativo y los sonicados a distintos tiempos. El patrón de evolución y las intensidades de los picos en aproximadamente $2\theta = 15, 17, 18, 20, 23$ y 30° indicó que el almidón de mandioca nativo presentó un patrón de cristalinidad de tipo C y que el mismo no se modificó con el tratamiento. La intensidad de los picos aumentó con el tiempo de tratamiento hasta los 10 min, mientras que a 20 min se evidenció que la misma no variaba con respecto al nativo, resultados similares se obtuvieron para la condición con baño.

El patrón C es típico de almidones de legumbres y de almidones de frutas y tubérculos tropicales (Zobel, 1988, Geng et al., 2007, Luengwilai y Beckles, 2009).

En la Tabla inserta en la **Figura 4** se presentan los grados de cristalinidad (GC) de las muestras. En general se observó que al aumentar el tiempo de tratamiento disminuyó el GC de las muestras. Los resultados de rayos X concuerdan con los resultados obtenidos por DSC y los espectros de FTIR.

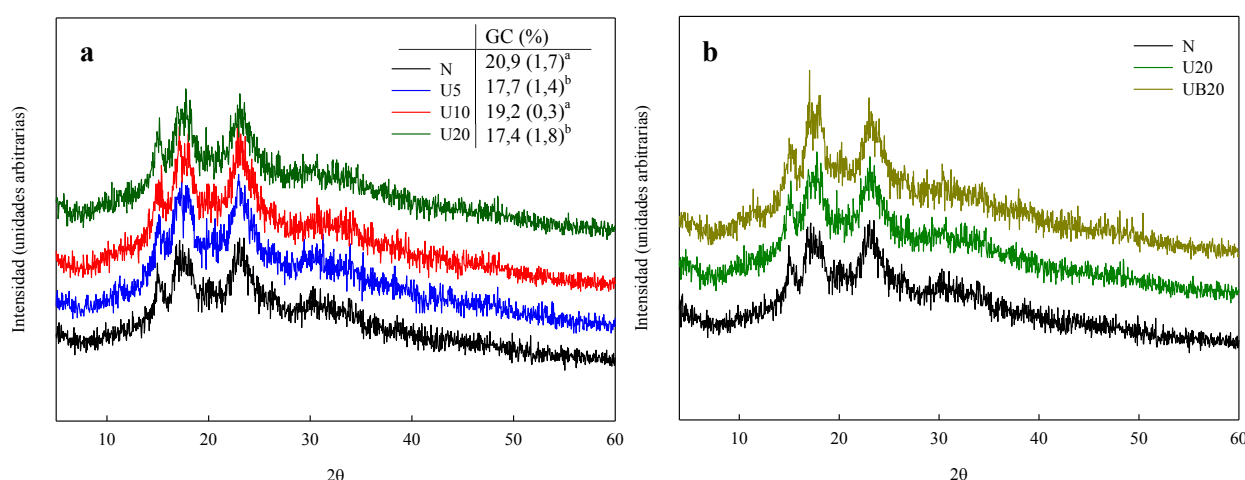


Figura 4. Espectros de difracción de rayos X del almidón nativo y almidones tratados con ultrasonido durante 5, 10 y 20 min. (a) Efecto del tiempo de tratamiento y (b) influencia del baño de hielo en muestras tratadas durante 20 min.

Caracterización reológica

Los ensayos rotacionales permitieron analizar el comportamiento reológico de las pastas. Las muestras con y sin tratamiento exhibieron un comportamiento reológico de tipo pseudoplástico tixotrópico, que pudo ajustarse satisfactoriamente con el modelo de Ostwald de Waele o ley de la potencia (**Tabla 3**).

Tabla 3. Parámetros reológicos estimados con el modelo de Ostwald de Waele para el almidón nativo y los tratados.

Muestra	Tixotropía (Pas ⁻¹)	Modelo de Ostwald de Waele			Viscosidad a 500s ⁻¹ (mPas)
		K (Pas ⁻¹)	n	r ²	
N	24265 (841) ^a	5,71 (0,05)	0,566 (0,003)	0,9986	412,61 (12,18) ^a
U5	26250 (170) ^a	7,06 (0,94)	0,569 (0,009)	0,9989	513,37 (31,64) ^{b,c}
U10	37155 (5805) ^b	6,59 (0,32)	0,572 (0,001)	0,9986	496,77 (16,92) ^b
U20	25115 (1209) ^a	6,61 (0,02)	0,557 (0,008)	0,9989	439,10 (5,19) ^a
UB5	26470 (1979) ^a	7,25 (0,01)	0,577 (0,003)	0,9989	557,34 (16,19) ^d
UB10	24655 (757) ^a	7,24 (0,27)	0,570 (0,001)	0,9991	526,71 (6,85) ^{b,c,d}
UB20	30330 (3253) ^a	7,00 (0,01)	0,578 (0,005)	0,9990	539,12 (17,57) ^{c,d}

Se indican los valores medios obtenidos y las desviaciones estándar entre paréntesis. Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas ($p < 0,05$).



El tratamiento aplicado permitió obtener pastas de mayor viscosidad, siendo este comportamiento más acentuado en las muestras tratadas con baño de hielo.

Por otra parte, los ensayos oscilatorios permitieron evaluar el comportamiento viscoelástico de las muestras. La **Figura 5a, b y c** muestra los espectros mecánicos correspondientes a los almidones nativo y tratados con ultrasonido. Para todas las condiciones ensayadas el módulo elástico (G') fue mayor que el módulo viscoso (G'') en todo el rango de frecuencia analizado, presentando ambos una débil dependencia con la frecuencia a lo largo del ensayo, lo que indicaría el desarrollo de una estructura tipo gel. Analizando la influencia del tiempo de tratamiento se evidenciaron mayores valores de G' para la condición más drástica asociado a una mayor fuerza del gel. Este comportamiento podría atribuirse a la despolimerización ocasionada por el tratamiento y la consecuente asociación de las cadenas poliméricas para formar esta red viscoelástica (**Figura 5a**).

Los espectros mecánicos de las pastas preparadas con almidones tratados con ultrasonido en un baño refrigerado durante 10 y 20 min no mostraron diferencias respecto al almidón nativo. Sin embargo, los espectros de las muestras tratadas durante 5 min con y sin baño presentaron menores valores de G' en comparación con el obtenido en el control.

Como ya se mencionó, se ha propuesto que el ultrasonido causa la degradación de las cadenas poliméricas de almidón y la desramificación de la amilopectina, lo que facilitaría el proceso de gelación y posterior retrogradación (Hu et al. 2013). Así, cuando se compara el valor de G' a una frecuencia fija se observa que con el aumento del tiempo del tratamiento se desarrolla un gel más firme (**Figura 5d**).

En relación al efecto del almacenamiento de las pastas en condiciones de refrigeración, no se observaron diferencias ($p > 0,05$) significativas en las muestras tratadas en comparación con el nativo excepto para la condición de 5 min (**Figura 5d**). En contraposición a estos resultados, las muestras que fueron sometidas a ultrasonido con baño de refrigeración exhibieron menores valores de G' luego del almacenamiento, indicando la estabilidad de las pastas.

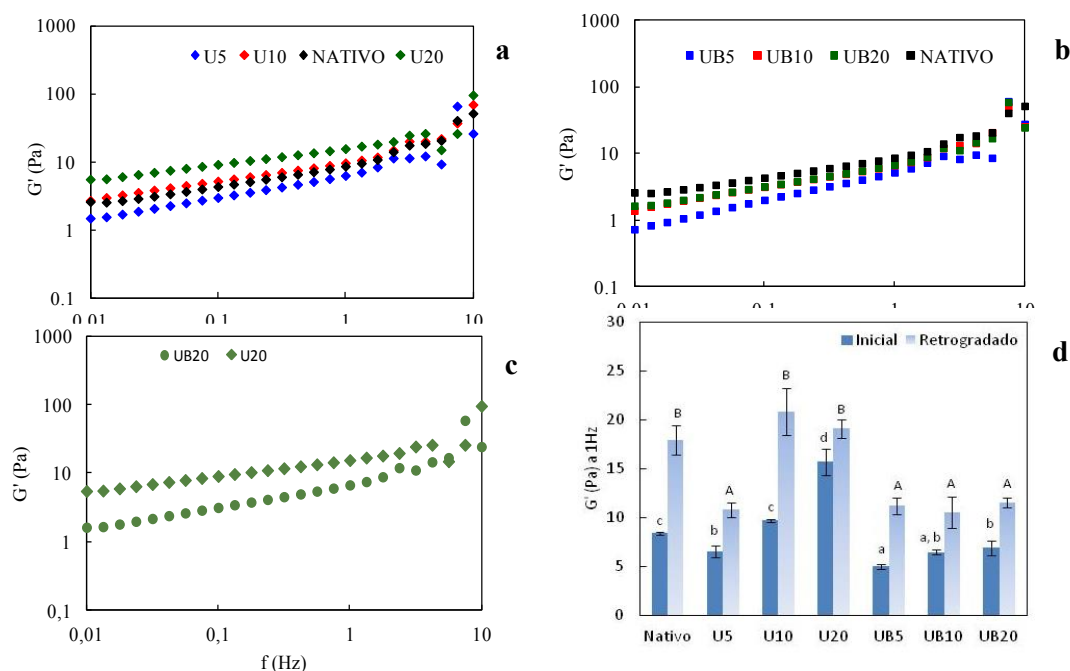


Figura 5. Representación del módulo elástico (G') en función de la frecuencia para las muestras tratadas sin baño (a), con baño de hielo (b), el efecto del baño durante 20 min (c) y el valor de G' a una frecuencia de 1 Hz para las muestras a tiempo inicial y luego del almacenamiento.



CONCLUSIONES

El tratamiento físico del almidón con ultrasonido generó cambios microestructurales evidenciados principalmente en las características morfológicas de los gránulos y su grado de cristalinidad. Estas modificaciones se evidenciaron en los cambios observados en las propiedades funcionales del almidón, principalmente en el comportamiento reológico de sus pastas.

En general, la aplicación de ultrasonido durante tiempos cortos permitió el desarrollo de almidones con menor tendencia a la retrogradación minimizando el daño estructural ocasionado por el tratamiento.

Desde el punto de vista operativo, la selección de esta condición sería una alternativa viable para modificar el almidón con un bajo costo energético asociado.

BIBLIOGRAFÍA

- Amini A, Razavi S, Mortazavi S. 2015. Morphological, physicochemical, and viscoelastic properties of sonicated corn starch. *Carbohydrate Polymers*, 122: 282-292.
- Bello-Pérez LA, Osorio-Díaz P, Agama-Acevedo E, Nuñez-Santiago C, Paredes-López O. 2002. Chemical, physicochemical and rheological of masas and nixtamalized corn flours. *Agrociencia* 2002, 36: 319-328.
- Delgado JD. 2011. Aplicación del ultrasonido en la industria de los alimentos. *Revista especializada en Ingeniería de Procesos en Alimentos y Biomateriales*, 6: 141-152. Universidad Nacional Abierta y a Distancia, Bogotá, Colombia.
- Enríquez M, Velasco R, Fernández A. 2013. Caracterización de almidones de yuca nativos y modificados para la elaboración de empaques biodegradables. *Biotechnología en el sector agropecuario y agroindustrial*, 2: 21-30.
- Geng Z, Zongdao C, Yimin W. 2007. Physicochemical properties of lotus (*Nelumbo nucifera* Gaertn.) and kudzu (*Pueraria hirsute* matsum.) starches, *International Journal of Food Science and Technology* 2(12):1449-1455.
- Gunaratne A, Hoover R. 2002. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydrate Polymers*, 49: 425-437.
- Hu A, Lu J, Zheng J, Sun J, Yang L, Zhang X, Zhang Y, Lin Q. 2013. Ultrasonically aided enzymatical effects on the properties and structure of mung bean starch. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 20: 146-151.
- Jackson DS, Choto Owen R, Waniska RD, Rooney LW. 1988. Characterization of starch cooked in alkali by aqueous high performance size exclusion chromatography. *Cereal Chemistry* 65: 493-496.
- Jambrak AR, Herceg Z, Šubarić D, Babić J, Brnčić M, Brnčić SR, Bosiljkov T, Čvek D, Tripalo B, Gelo J. 2010. Ultrasound effect on physical properties of corn starch. *Carbohydrate Polymers*, 79: 91-100.
- Kardos N, Luche JL. 2001. Sonochemistry of carbohydrate compounds. *Carbohydrate Research*, 332: 115-131.
- Knorr D, Froehling A, Jaeger H, Reineke K, Schueter O, Schoessler K. 2011. Emerging technologies in food processing. *Annual Review of Food Science and Technology*, 2: 203-235.
- López O, Zaritzky N, García MA. 2011. Physicochemical characterization of chemically modified corn starches related to rheological behavior, retrogradation and film forming capacity. *Journal of Food Engineering*, 100, 160-168.
- Luengwilai K, Beckles DM. 2009. Starch granules in tomato fruit show a complex pattern of degradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(18): 8480-8487.
- Manchun S, Nunthanid J, Limmatvapirat S, Sriamornsak P. 2012. Effect of ultrasound treatment on physical properties of tapioca starch. *Advanced Materials Research*, 506: 294-297.
- Mutungi C, Passauer L, Onyango C, Jaros D, Rohm H. 2012. Debranched cassava starch crystallinity determination by Raman spectroscopy: Correlation of features in Raman spectra with X-ray diffraction and ¹³C CP/MASNMR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers* 87: 598-606.
- Patist A, Bates D. 2008. Ultrasonic innovations in the food industry: from the laboratory to commercial production. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9: 147-154.
- Siroth K, Santisopasri V, Petchalanuwat C, Kurotjanawong K, Piyachomkwan K, Oates CG. 1999. Cassava starch granule structure, function properties: influence of time and conditions at harvest on four cultivars of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 38: 161-170.



- Sívoli L, Pérez E, Rodríguez P, Raymúndez MB, Ayesta C. 2009. Técnicas microscópicas y de dispersión de luz empleadas en la evaluación de la estructura del almidón nativo de yuca (*Manihot esculenta* C). Acta Microscópica 18: 195-203
- Sívoli L, Pérez E, Rodríguez P. 2012. Análisis estructural del almidón nativo de yuca (*Manihot esculenta*) empleando técnicas morfométricas, químicas, térmicas y reológicas. Rev. Fac. Agron. (LUZ), 29: 293-313).
- Solorzano S, Balsamo V, Ehrmann E. 2011. Modificación química del almidón de yuca con anhídrido maleico vía microondas. Revista LatinAM. Metal. Mat. Universidad Simón Bolívar, 4-5.
- Sujka M, Jamroz J. 2013. Ultrasound-treated starch: SEM and TEM imaging, and functional behaviour. Food Hydrocolloids, 31: 413-419.
- Tester RF, Karkalas J, Qi, X. 2004. Starch: Composition, fine structure and architecture. Journal of Cereal Science, 39: 151-165.
- Vieira NJ. 2009. Modificación química de almidón de yuca mediante radiación de microondas. Universidad Central de Venezuela.
- Zhao J, Whistler RL. 1994. Spherical aggregates of starch granules as flavor carriers. Food Technology, 48: 104-105.
- Zobel HF. 1988. Starch crystal transformations and their industrial importance. Starch, 40: 1-7.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue realizado en el marco de los proyectos: PICT 2011-1213 y 2015-0921 (ANPCyT, Argentina) y del Proyecto de Vinculación Tecnológica PVT “*Productos de la modificación de almidón de mandioca mediante procesos de bajo impacto ambiental para el agregado de valor y su aplicación como ingredientes alimentarios*”. También el presente trabajo contó con el financiamiento del proyecto PICT 2014-1620 (ANPCyT, Argentina) “*Películas nanocompuestas: diseño de nuevas matrices estructurales y funcionales a base de biopolímeros*”.

