

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA

LA MOLINA

ESCUELA DE POSGRADO

DOCTORADO EN CIENCIA DE ALIMENTOS



**“OBTENCIÓN Y APLICACIÓN DE ALMIDONES MODIFICADOS
POR ESTERIFICACIÓN (OSA) A PARTIR DE ALMIDONES
NATIVOS PROVENIENTES DE TUBÉRCULOS ANDINOS”**

Presentada por

FRANK FLUKER VELÁSQUEZ BARRETO

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE DOCTOR
DOCTORIS PHILOSOPHIAE EN CIENCIA DE ALIMENTOS**

Lima-Perú

2019

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LA MOLINA
ESCUELA DE POSGRADO
DOCTORADO EN CIENCIA DE ALIMENTOS**

**“OBTENCIÓN Y APLICACIÓN DE ALMIDONES MODIFICADOS
POR ESTERIFICACIÓN (OSA) A PARTIR DE ALMIDONES
NATIVOS PROVENIENTES DE TUBÉRCULOS ANDINOS”**

Presentada por

FRANK FLUKER VELÁSQUEZ BARRETO

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE DOCTOR
DOCTORIS PHILOSOPHIAE EN CIENCIA DE ALIMENTOS**

Sustentada y aprobada por el siguiente jurado:

.....
Dr. Edwin Baldeón Chamorro

PRESIDENTE

.....
Dra. Carmen Eloisa Velezmoro Sánchez

PATROCINADORA

.....
Ph.D. Patricia Glorio Paulet

MIEMBRO

.....
Ph.D. Flor de María Rodríguez García

MIEMBRO

.....
Dr. Carlos Lescano Anadón

MIEMBRO EXTERNO

DEDICATORIA

*A mi hija Belén, a mis padres Flor y Pedro y
familiares por apoyarme en cada momento
de mi vida y por siempre estar allí
acompañándome.*

AGRADECIMIENTO

A mi asesora la Dra. Carmen Velezmoro Sánchez por sus consejos, paciencia y por todo su apoyo que ha vertido antes, durante y después de la ejecución de la presente tesis; así como, por su comprensión en los momentos difíciles que se presentaron durante la ejecución de la tesis y los estudios de Doctorado.

Al Dr. Arturo Bello Pérez por permitirme el uso de los laboratorios del Centro de Productos Bióticos del Instituto Politécnico Nacional para poder realizar la estancia de Doctorado y por los consejos y su apoyo con la amplia experiencia que tiene en la caracterización y aplicación de almidones.

Al personal investigador, técnico y tesista del Centro de Productos Bióticos del Instituto Politécnico Nacional por sus enseñanzas y apoyo durante la realización de la caracterización de los almidones nativos y modificados.

A los miembros del jurado calificador por sus consejos y correcciones que ayudaron a mejorar la ejecución y redacción del informe de tesis.

A Isaac, Claris, Edson y Roberto por ayudarme en la extracción de los almidones nativos y por sus consejos que me permitieron iniciar y terminar los estudios de doctorado.

Al programa doctoral de Ciencia de Alimentos y al programa de Becas de Doctorado del Ministerio de Educación (MINEDU) administrado por Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT) por el financiamiento de mis estudios bajo el convenio de subvención 179-2015-FONDECYT.

A todos aquellas personas que ayudaron a la ejecución de la presente tesis.

ÍNDICE GENERAL

I.	INTRODUCCIÓN	1
II.	REVISIÓN DE LITERATURA.....	5
2.1.	TUBÉRCULOS ANDINOS.....	5
2.1.1.	Mashua	5
a.	Clasificación taxonómica de la mashua	5
b.	Composición química y compuestos bioactivos de mashua	6
2.1.2.	Oca	7
a.	Clasificación taxonómica de la oca	8
2.1.3.	Olluco	8
a.	Clasificación taxonómica del olluco	9
2.2.	ALMIDÓN	9
2.2.1.	Amilosa	11
2.2.2.	Amilopectina	12
2.3.	CARACTERÍSTICAS DE ALMIDÓN DE TUBÉRCULOS ANDINOS.....	15
2.3.1.	Almidón de mashua.....	15
2.3.2.	Almidón de oca	16
2.3.3.	Almidón de olluco	17
2.4.	MODIFICACIÓN DE ALMIDONES	18
2.4.1.	Modificación de almidones por esterificación con osa (anhídrido octenil succínico).....	19
2.5.	APLICACIONES DE ALMIDONES MODIFICADOS POR ESTERIFICACIÓN CON OSA	21
2.5.1.	Microencapsulación de compuestos bioactivos	21
2.5.2.	Formación de emulsiones.....	23
III.	MATERIALES Y MÉTODOS	25
3.1.	LUGAR DE EJECUCIÓN	25
3.2.	MUESTRA.....	25
3.3.	MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS	25
3.3.1.	Materiales	25
3.3.2.	Equipos.....	26
3.3.3.	Reactivos	27
3.4.	MÉTODOS.....	27
3.4.1.	Rendimiento en la extracción de almidones nativos	27

3.4.2.	Contenido químico proximal.....	27
3.4.3.	Transparencia de geles de almidones nativos	28
3.4.4.	Pureza del almidón	28
3.4.5.	Contenido de amilosa y amilopectina	28
3.4.6.	Digestibilidad del almidón nativo	28
3.4.7.	Tamaño y morfología de los almidones nativos.....	29
3.4.8.	Distribución del tamaño del gránulo de almidón	29
3.4.9.	Determinación del grado de sustitución de almidones esterificados por OSA .	30
3.4.10.	Propiedades térmicas.....	30
3.4.11.	Dependencia del tiempo de las pastas	31
3.4.12.	Propiedades reológicas	31
3.4.13.	Propiedades viscoelásticas	32
3.4.14.	Propiedades de formación de pasta de los almidones	32
3.4.15.	Espectro infrarrojo de los gránulos de almidón	32
3.4.16.	Difractogramas y cristalinidad de los gránulos de almidón	33
3.4.17.	Distribución del tamaño de cadenas de amilopectina	33
3.4.18.	Peso molecular de los almidones nativos de tubérculos andinos	34
3.4.19.	Contenido de antocianinas	35
3.4.20.	Eficiencia de encapsulación	35
3.4.21.	Capacidad antioxidante	36
3.4.22.	Contenido de fenoles totales	36
3.4.23.	Actividad de agua (a_w)	37
3.4.24.	Higroscopicidad	37
3.4.25.	Solubilidad	37
3.4.26.	Morfología de la muestra atomizada óptima.....	37
3.4.27.	Distribución de tamaño de partícula.....	37
3.4.28.	Determinación de isotermas de adsorción.....	38
3.4.29.	Índice de emulsificación.....	38
3.4.30.	Microfotografías de las emulsiones.....	38
3.4.31.	Propiedades reológicas de emulsiones.....	38
3.5.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	39
3.5.1.	Extracción de almidones nativos.....	40
3.5.2.	Modificación de almidones: esterificación del almidón nativo por succinilización (OSA).....	41
3.5.3.	Microencapsulación de extractos de mashua morada	41

a.	Preparación de los extractos de mashua.....	41
b.	Optimización de microencapsulación de los extractos de mashua morada	42
c.	Caracterización del polvo atomizado óptimo.....	44
3.5.4.	Emulsificación agua-aceite empleando almidones OSA	44
3.6.	DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	44
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
4.1.	OBTENCIÓN DE LOS ALMIDONES NATIVOS.....	47
4.1.1.	Composición química de los tubérculos andinos	47
4.1.2.	Rendimiento en la extracción de almidón	47
4.1.3.	Composición química y digestibilidad de los almidones nativos.....	48
4.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS ALMIDONES NATIVOS	50
4.2.1.	Morfología y distribución de tamaño de almidones nativos	50
4.2.2.	Distribución de tamaño de cadenas de amilopectina	52
4.2.3.	Peso molecular de almidones nativos de tubérculos andinos.....	53
4.2.4.	Espectro infrarrojo de almidones nativos.....	54
4.2.5.	Difracción de rayos X de almidones nativos.....	55
4.2.6.	Propiedades térmicas.....	56
4.2.7.	Propiedades de formación de pasta de los almidones nativos.....	58
4.2.8.	Influencia del tiempo sobre el comportamiento reológico.....	59
4.2.9.	Propiedades de corte en estado estacionario	62
4.2.10.	Propiedades viscoelásticas	64
4.3.	CARACTERIZACIÓN DE LOS ALMIDONES MODIFICADOS POR OSA65	
4.3.1.	Características fisicoquímicas	65
4.3.2.	Morfología y distribución de tamaño	66
4.3.3.	Espectro infrarrojo de almidones modificados.....	67
4.3.4.	Difracción de rayos X	69
4.3.5.	Propiedades térmicas.....	69
4.3.6.	Propiedades de formación de pasta	71
4.4.	SELECCIÓN DEL ALMIDÓN MODIFICADO Y OPTIMIZACIÓN DE LA MICROENCAPSULACIÓN	72
4.4.1.	Caracterización del extracto de mashua morada y selección del almidón modificado	72
a.	Caracterización del extracto vegetal de mashua	72
b.	Selección de almidones modificados	72
4.4.2.	Optimización de la microencapsulación por atomización utilizando el almidón osa de oca rosada seleccionado.....	74

a.	Eficiencia de encapsulación	74
b.	Fenoles totales	75
c.	Capacidad antioxidante	75
d.	Actividad de agua (a_w)	76
e.	Higroscopicidad	76
f.	Solubilidad	76
g.	Optimización de las variables respuesta.....	76
4.4.3.	Caracterización del extracto atomizado a las condiciones óptimas	79
a.	Microfotografías del atomizado óptimo.....	79
b.	Distribución del tamaño del atomizado óptimo	79
c.	Isotermas de adsorción del atomizado óptimo	81
4.5.	FORMACIÓN DE EMULSIONES DE ALMIDONES NATIVOS Y MODIFICADOS	82
4.5.1.	Índice de formación de emulsión	82
4.5.2.	Microfotografías de emulsiones con almidones modificados	83
4.5.3.	Comportamiento de flujo de emulsiones.....	84
4.5.4.	Barrido de frecuencia de emulsiones	84
V.	CONCLUSIONES	86
VI.	RECOMENDACIONES	88
VII.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
VIII.	ANEXOS	105

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química de mashua (<i>Tropaeolum tuberosum</i>)/100 g.....	7
Tabla 2. Modelos reológicos dependientes e independientes del tiempo.....	31
Tabla 3. Variables y sus respectivos niveles para DCCR.....	45
Tabla 4. Relación entre los niveles de las variables independientes y la variable de respuesta	46
Tabla 5. Composición química de los tubérculos andinos	47
Tabla 6. Composición química y digestibilidad de almidones nativos de tubérculos andinos	48
Tabla 7. Longitud de cadenas de amilopectina, peso promedio de masa molecular y radio de giro de almidones de tubérculos andinos	54
Tabla 8. Relación de absorbancias del espectro IR de almidones nativos andinos.....	55
Tabla 9. Efecto del almacenamiento en las propiedades térmicas almidones nativos de tubérculos andinos.....	58
Tabla 10. Propiedades de formación de pasta de almidones nativos.....	59
Tabla 11. Parámetros de los modelos aplicados a pastas de almidones nativos.....	62
Tabla 12. Propiedades viscoelásticas de las pastas de almidones nativos (1 Hz)	65
Tabla 13. Características de los almidones modificados de oca y olluco.....	66
Tabla 14. Relación de absorbancias del espectro IR de almidones modificados de oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo.	69
Tabla 15. Propiedades térmicas de gelatinización de almidones modificados por OSA	71
Tabla 16: Propiedades de pasta de almidones modificados por OSA	72
Tabla 17. Parámetros del extracto de mashua morada.	72
Tabla 18. Eficiencia de encapsulación, contenido de fenoles totales y capacidad antioxidante de extractos de mashua morada atomizados utilizando los almidones de tubérculos andinos	73
Tabla 19. Valores de las variables de respuestas de los extractos atomizados.....	74
Tabla 20. Análisis de varianza de los extractos atomizados.....	77
Tabla 21. Coeficientes de la ecuación de regresión de superficie de respuesta de los extractos atomizados de mashua morada.....	78
Tabla 22. Parámetros óptimos de las variables de respuesta de los extractos atomizados de mashua morada utilizando la función de deseabilidad.....	78
Tabla 23. Índice de emulsificación de almidones OSA y nativos de oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo a diferentes concentraciones	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tubérculos andinos. (a) mashua, (b) oca y (c) olluco	6
Figura 2. Estructura química de las moléculas de amilosa y amilopectina	11
Figura 3. Diferentes estructuras de los gránulos. Las alternativas capas cristalinas y amorfas contienen dobles hélices y ramificaciones de amilopectina.....	13
Figura 4. Estructura del almidón modificado con OSA	20
Figura 5. Esquema experimental del trabajo de investigación	39
Figura 6. Flujo de extracción de almidon	40
Figura 7. Flujo que describe la modificación de almidón OSA	42
Figura 8. Esquema de microencapsulación de extractos	43
Figura 9. Diagrama de flujo para la formación de la emulsión.	44
Figura 10. Distribución de tamaño de almidones nativos estimada por difracción de luz láser. M: mashua amarilla, OA: oca amarilla, OR: oca rosada y O: olluco amarillo	51
Figura 11. Morfología de gránulos de almidones mashua amarilla (a, b, c), oca amarilla (d, e, f), oca rosada (g, h, i) y olluco amarillo (j, k, l) observados por SEM, microscopia de luz 20X y microscopia de luz polarizada 20X respectivamente	51
Figura 12. Distribución de tamaño de cadenas de amilopectina de almidones nativos. M: mashua amarilla, OA: oca amarilla, OR: oca rosada y O: olluco amarillo	52
Figura 13. Espectro infrarrojo de almidones nativos en la región MID-IR. M: mashua amarilla, OA: oca amarilla, OR: oca rosada y O: olluco amarillo	55
Figura 14. Difracción de rayos X de almidones nativos. M: mashua amarilla, OA: oca amarilla, OR: oca rosada y O: olluco amarillo.....	56
Figura 15. Termogramas de almidones nativos. M: mashua amarilla, OA: oca amarilla, OR: oca rosada y O: olluco amarillo.....	57
Figura 16. Comportamiento de formación de pasta de almidones nativos. M: mashua amarilla, OA: oca amarilla, OR: oca rosada y O: olluco amarillo	59
Figura 17. Influencia del tiempo en el comportamiento reológico de pastas de almidones nativos a 4 por ciento de almidón y a una velocidad de corte de 300 s^{-1}	61
Figura 18. Propiedades de corte en estado estacionario para almidones nativos	63
Figura 19. Barrido de frecuencia a 1 Pa en pastas de almidones nativos. G' , viñeta con relleno y G'' , viñeta sin relleno.....	64
Figura 20. Distribución de tamaño de gránulos de almidones modificados estimada por difracción de luz láser. OAM: oca amarilla OSA, ORM: oca rosada OSA y OM: olluco amarillo OSA.....	67
Figura 21. Morfología de almidones de oca amarilla (a), oca rosada (b) y olluco (c) modificados con OSA observados por SEM. Almidones modificados de oca amarilla (d), oca rosada (e) y olluco amarillo (f) observados por luz polarizada a 20x.....	67
Figura 22. Espectro infrarrojo de almidones modificados por OSA. OAM: oca amarilla OSA, ORM: oca rosada OSA y OM: olluco amarillo OSA.....	68
Figura 23. Difractogramas de almidones modificados por OSA. OAM: oca amarilla OSA, ORM: oca rosada OSA y OM: olluco amarillo OSA.....	70
Figura 24. Termogramas de DSC de almidones modificados por OSA. OAM: oca amarilla OSA, ORM: oca rosada OSA y OM: olluco amarillo OSA.....	70
Figura 25. Comportamiento de formación de pasta de almidones modificados por OSA. OAM: oca amarilla OSA, ORM: oca rosada OSA y OM: olluco amarillo OSA.....	71

Figura 26. Superficie de respuesta para la deseabilidad de las variables respuesta en función al porcentaje de almidón OSA de oca rosada y la temperatura de atomización	79
Figura 27. Microfotografías de SEM de los atomizados de extractos de mashua morada secados por atomización. a (Corrida 1: 126 °C y 3,5 por ciento), b (Corrida 3: 154 °C y 3,5 por ciento) c (Corrida 5 (óptimo): 140 °C y 2 por ciento)	80
Figura 28. Distribución del tamaño de partícula de los extractos de mashua morada secados por atomización a la condición óptima (140 °C y 2 por ciento de encapsulado de almidón de oca rosada).....	80
Figura 29. Isotermas de adsorción de los extractos de mashua morada secados por atomización a la condición óptima (140 °C y 2 por ciento de encapsulado de almidón de oca rosada).....	81
Figura 30. Fotografías de luz polarizada a 4x (a, c, e) y 10x (b, d, f) de emulsiones para almidones OSA de oca amarilla (a, b), oca rosada (c, d) y olluco (e, f) a 300 mg/mL	83
Figura 31. Comportamiento de flujo de las emulsiones de almidones modificados de: a) oca amarilla, b) oca rosada y c) olluco amarillo a 300 mg/mL	84
Figura 32. Barrido de frecuencia de las emulsiones de almidones modificados de a) oca amarilla, b) oca rosada y c) olluco amarillo a 300 mg/mL. G', viñeta con relleno y G'', viñeta sin relleno	85

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1. Superficie de respuesta y contornos de la microencapsulación de compuestos bioactivos de extractos de mashua morada	105
ANEXO 2. Análisis multirespuesta de utilizando la función deseabilidad para las variables independientes y de respuesta utilizadas	108
ANEXO 3. Análisis de varianza y regresión de regresión de la microencapsulación de compuestos bioactivos de extractos de mashua morada	110
ANEXO 4. Curvas de calibración y otros para el cálculo de la eficiencia de encapsulación, capacidad antioxidante, fenoles totales.	117
ANEXO 5. Fotografías de la determinación del índice emulsificación	119
ANEXO 6. Datos para la determinación de las isotermas de adsorción	121
ANEXO 7. Datos de comportamiento de flujo de pastas de almidones nativos	122
ANEXO 8. Artículos científicos publicados y por publicar, derivados de la tesis doctoral.	126

RESUMEN

Los tubérculos andinos, en algunos casos utilizados solamente para el autoconsumo de la comunidad que los cultiva, contienen almidón como componente principal, el que ha sido poco estudiado en sus propiedades funcionales. Este trabajo tuvo como objetivo obtener y caracterizar almidones nativos y modificados por esterificación OSA (anhídrido octinil succínico) a partir de tubérculos andinos, así como, evaluar algunas aplicaciones de estos almidones como agentes encapsulantes de un extracto fenólico de mashua morada y en la formación de emulsiones aceite-agua. Tubérculos de mashua amarilla, oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo recién cosechados fueron lavados y seleccionados y el almidón fue extraído por lavados sucesivos, sedimentación y fue secado en la estufa. Para la modificación se seleccionaron los almidones en función al rendimiento de extracción y se modificaron con OSA a un pH de 8,5 a 9 durante 6 h de reacción. Terminado el proceso de modificación, los almidones fueron lavados y liofilizados. Se caracterizó la morfología por SEM, distribución de tamaño del gránulo, propiedades térmicas, propiedades de formación de pasta, espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X de los almidones nativos y modificados. Como resultado de la modificación, se formaron dos nuevos picos a 1572 y 1724 cm^{-1} en el espectro infrarrojo y los espectros de difracción de rayos X tuvieron similares perfiles en almidones nativos y OSA. El tamaño de los almidones se vió ligeramente incrementado en almidones OSA y la morfología de los almidones OSA cambió ligeramente en comparación con los nativos. Las temperaturas y entalpías de gelatinización fueron menores en los almidones modificados y las viscosidades pico fueron mayores en almidones OSA. El almidón OSA de oca rosada fue seleccionado para utilizarlo como agente encapsulante en la optimización de la microencapsulación por atomización de los extractos de mashua morada debido a que presentó la mayor eficiencia de encapsulación de antocianinas. La condición óptima de atomización se encontró a una temperatura de 140 °C y porcentaje de encapsulante de 2 por ciento, los que maximizaron la eficiencia de encapsulación, capacidad antioxidante, fenoles totales y solubilidad y minimizaron las variables actividad de agua (a_w) e higroscopicidad de los extractos atomizados de mashua morada. Almidones modificados con OSA, en general, mostraron mejores índices de emulsificación que los almidones nativos y la formación de las emulsiones fue corroborada por el aumento de la viscoelasticidad en las emulsiones.

Palabras claves: tubérculos andinos, almidón OSA, propiedades térmicas, microencapsulación, emulsión.

ABSTRACT

The Andean tubers, in some cases used only for the self-consumption of the community that grows them, contain starch as the main component, which has been little studied in their functional properties. This work aimed to obtain and characterize native and modified starches by OSA (succinic octinyl anhydride) esterification from Andean tubers, as well as evaluate some applications of these starches as encapsulating agents of a purple mashua extract and in the formation of oil-water emulsions. Tubers of yellow mashua, yellow oca, pink oca, and yellow olluco freshly harvested were washed and selected and the starch was extracted by successive washing, sedimentation, and dried on the oven. For the modification, the starches were selected based on the extraction yield and modified with OSA at a pH of 8.5 to 9 for 6 h of reaction. After the modification process, the starches were washed and spray-dried. SEM morphology, granule size distribution, thermal properties, paste formation properties, infrared spectroscopy, and X-ray diffraction of native and modified starches were characterized. As a result of the modification, two new peaks were formed at 1572 and 1724 cm^{-1} in the infrared spectrum and X-ray diffraction spectra had similar profiles in native starches and OSA. The size of the starches was slightly increased in OSA starches and the morphology of the OSA starches changed slightly compared to the natives. The temperatures and enthalpies of gelatinization were lower in the modified starches and the peak viscosities were higher in OSA starches. OSA pink oca starch was selected to be used as an encapsulating agent in the optimization of microencapsulation by atomization of purple mashua extracts because the encapsulates presented the highest efficiency of anthocyanin encapsulation. The optimum atomization condition was at a temperature of 140 °C and encapsulant percentage of 2 percent, which maximized encapsulation efficiency, antioxidant capacity, total phenols and solubility and minimized the variables water activity (a_w) and hygroscopicity of the atomized extracts of purple mashua. OSA modified starches, in general, showed better emulsification rates than native starches and the formation of emulsions was corroborated by the increase in viscoelasticity in emulsions.

Key words: Andean tubers, OSA starch, thermal properties, microencapsulation, emulsion.

I. INTRODUCCIÓN

En la región Huancavelica del Perú cerca del 64,6 por ciento de la población se dedica a la agricultura, ganadería, caza y silvicultura. Según Pacheco (2009), las comunidades campesinas de la región Huancavelica son 609, encontrándose 64 comunidades en la provincia de Acobamba, las cuales están en extrema pobreza y la mayoría de estas comunidades se dedican al cultivo de tubérculos oriundos de la zona. Dentro de estos tubérculos se tiene a la oca, olluco y mashua, las que son consumidas de diversas formas; sin embargo, son poco comercializadas en otras zonas del país, lo que el precio de estos tubérculos se mantiene bajo. En los últimos años se ha demostrado que algunos tubérculos andinos de coloración oscura, además de contener componentes energéticos como el almidón, contienen otras sustancias como las antocianinas y los polifenoles (Chirinos *et al.*, 2008).

El almidón es una fuente barata de carbohidratos y es muy usada en la preparación de alimentos. Son utilizados porque mejoran las características organolépticas y propiedades de textura de alimentos. Algunas aplicaciones industriales de los almidones son: espesamiento, estabilizante coloidal, agente gelificante, agente de relleno y agente de retención de agua. Estas características funcionales dependen principalmente del contenido y proporción de amilosa y amilopectina, distribución del tamaño del gránulo, concentración de almidón, entre otras propiedades (Singh *et al.* 2007; Cruz *et al.*, 2016).

En el Perú se producen tubérculos no convencionales como oca, mashua y olluco, cuya utilización data desde los tiempos incaicos. Dentro de ellos destaca la oca que es consumida cruda o cocida en la culinaria peruana. El componente mayoritario de este tubérculo es el almidón. Uno de los primeros trabajos de caracterización de almidones de oca fue de Hernández-Lauzardo *et al.* (2004), quienes caracterizaron almidones nativos de oca encontrando que estos tienen buenas propiedades de formación de pasta, bajas temperaturas de gelatinización, comportamiento elástico de los geles y mencionaron que estas podrían ser utilizadas en la industria cosmética y alimentaria. Sin embargo, existen muy pocos estudios relacionados a la caracterización y utilización de los almidones nativos y modificados de este tubérculo.

La mashua es un tubérculo andino que se encuentra distribuido en la sierra peruana, su composición química proximal promedio es de 84,5 por ciento de humedad; 15,5 por ciento de sólidos totales; 7,7 por ciento de proteínas, uno por ciento de grasa; 0,7 por ciento de fibra, 4,8 por ciento de cenizas y 85,8 por ciento de carbohidratos, expresada en base seca del producto (Gross *et al.*, 1989).

La conocimiento de las propiedades fisicoquímicas, reológicas y moleculares de almidones de fuentes vegetales no convencionales, es muy importante para determinar el uso en la Industria Alimentaria. El almidón utilizado en la industria debe cumplir ciertas características como resistencia a la exposición a altos esfuerzos de corte, resistencia a altas temperaturas, resistencia a la descomposición térmica, resistencia a pH extremos y baja tendencia a la retrogradación (Singh *et al.*, 2007). No obstante, muchos de estos almidones no se utilizan en su estado nativo, ya que no cumplen estas características. Por ello, normalmente se utiliza alguno tipo de modificación del almidón, ya sea física o química para mejorar sus propiedades fisicoquímicas y funcionales (Sánchez-Rivera *et al.*, 2005; Santayanon y Wootthikanokkhan, 2003; Singh *et al.*, 2007).

Se han utilizado diferentes tipos de modificación química como: acetilación, succinilización, oxidación, etc. Una de las modificaciones más utilizadas es la modificación por anhídrido octenil succínico (OSA) que consiste en la introducción de grupos OSA en las cadenas de almidones produciendo ésteres que tienen propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas. Los almidones con estas propiedades tienen diversas aplicaciones como formación de gel, encapsulación y emulsificación. Aplicaciones de almidones OSA pueden encontrarse en alimentos y no alimentos tales como: bebidas carbonatadas, jugos, bebidas energéticas, bebidas alcohólicas, aderezo para ensaladas, crema de café, pinturas adhesivos, y películas biodegradables (Agama-Acevedo y Bello-Pérez, 2017; Bhosale y Singhal, 2007).

La encapsulación y el poder de emulsificación son algunas de las aplicaciones para este tipo de almidones modificados; mayormente estas propiedades se obtienen con el uso de gomas y maltodextrinas (Akhavan *et al.*, 2016; Souza *et al.*, 2018; Timgren *et al.*, 2013; Bello-Pérez *et al.*, 2015), sin embargo, los almidones, por ser de fácil obtención y de mayor frecuencia en la naturaleza, también han sido utilizados con este fin, aunque con algunas modificaciones.

Así, Murúa-Pagola *et al.* (2009) utilizaron almidones modificados de maíz para microencapsular compuestos responsables del aroma mediante atomización. Estos almidones fueron modificados mediante la técnica de esterificación de n-octenilsuccinil (n-OSA) y fosforilación por extrusión, determinándose el grado de esterificación por análisis de espectroscopia infrarroja. El almidón con n-OSA obtenido mostró una buena capacidad de emulsión y una retención total de aceite de 94,75 por ciento, los almidones fosforilados mostraron retenciones de aceite de 55,75 hasta 61,31 por ciento. Loksuwan (2007), comparó las características de microencapsulado de β -caroteno utilizando almidón nativo de yuca, almidón modificado de yuca y maltodextrina; la modificación del almidón de yuca se realizó mediante acidificación y tratamiento con vapor a presión; se obtuvo un total de microencapsulado de β -caroteno de 82,18 por ciento; 68,35 por ciento y 46,74 por ciento para el almidón modificado de yuca, almidón nativo y maltodextrina respectivamente. También, se determinó el contenido de β -caroteno en la superficie de las microcápsulas donde se obtuvieron 19,59 por ciento; 108,04 por ciento y 73,02 por ciento para el almidón modificado de yuca, almidón nativo y maltodextrina, mostrándose un menor contenido de β -caroteno en el almidón modificado de yuca y, por lo tanto, una mejor microencapsulación, ya que, existió una mejor protección del β -caroteno.

La tendencia actual es extraer compuestos bioactivos de alimentos y de no alimentos para incrementar su concentración y utilizar algún método que permita mantener las características de los mismos; en este proceso se dejan de aprovechar otros nutrientes en los alimentos o no alimentos, lo que conlleva el incremento de los residuos y, por consiguiente, a la contaminación ambiental. Algunos de estos nutrientes son polímeros como almidón, el cual puede ser utilizado como un material que permita mantener las propiedades de los compuestos bioactivos extraídos, como ejemplo se tiene a las papas nativas de colores oscuros, mashua morada, oca, etc., los cuales además de contener compuestos bioactivos, contienen almidones, que pueden ser utilizados para el recubrimiento de estos compuestos previamente extraídos.

Esta investigación se planteó el siguiente objetivo general:

Caracterizar y modificar por esterificación almidones nativos de tubérculos andinos y aplicarlos en la microencapsulación de extractos de mashua morada (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz y Pavón) y en la formación de emulsiones.

Y los siguientes objetivos específicos:

- Determinar las propiedades fisicoquímicas y moleculares de almidones nativos de tubérculos andinos (mashua amarilla, oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo).
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas y moleculares de almidones de oca amarilla, oca rosada y olluco modificados con OSA.
- Seleccionar el almidón modificado por OSA con mayor eficiencia de encapsulación de antocianinas en extractos de mashua morada (*Tropaeolum tuberosum* Ruíz y Pavón).
- Optimizar las variables (temperatura y porcentaje de almidón modificado seleccionado) de encapsulación por atomización en extractos de mashua morada (*Tropaeolum tuberosum* Ruíz y Pavón) empleando la metodología de superficie de respuesta.
- Caracterizar las emulsiones obtenidas a partir de almidones nativos y modificados por OSA de tubérculos andinos (oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo).

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1. TUBÉRCULOS ANDINOS

2.1.1. Mashua

La mashua (*Tropaeolum tuberosum*), conocida también como izañu, aña o apiñu, es un tubérculo andino cultivado por pobladores de las zonas alto andinas. Constituye uno de los cuatro productos principales de la dieta alimentaria, debido a su rusticidad, rendimiento y potencial nutracéutico. Es una planta herbácea anual de la familia Tropaeolaceae, de 20 a 90 cm de altura, de porte erecto al principio, luego semiprostrado, prostrado y con tendencia al enroscado (unas más que otras) con una masa compacta en el follaje (INIA, 2009).

Las raíces son adventicias, los tallos aéreos son cilíndricos, muy ramificados, de colores púrpura claro, púrpura violáceo y púrpura oscuro. Las hojas son alternas, simples pentalobadas, generalmente con nervadura palmada, y distribuidas a lo largo del tallo, con un pecíolo bastante alargado de color verde oscuro. Las flores son solitarias sobre pedúnculos ligeramente largos, con el cáliz y la corola de color rojo intenso o anaranjado, con cinco sépalos superiores que se prolongan en un espolón largo. El fruto es de tipo esquizocarpo (INIA, 2009).

Los tubérculos se forman sobre estolones cortos, tubérculos grandes de aspecto brillante, largos, cilíndrico-cónicos, de color entero así como de diferente distribución de color secundario, con ojos profundos (Figura 1a). El periodo vegetativo varía de 180 a 280 días y el rendimiento en kg/ha varía desde 18 000 a 48 000 kg (INIA, 2009).

a. Clasificación taxonómica de la mashua

Según Cronquist (1988), la clasificación taxonómica de la mashua es la siguiente:

Reino	: Vegetal
División	: Magnoliophyta (angiospermas)
Clase	: Magnoliopsida (dicotiledoneas)

Subclase : Rosidae
Orden : Geraniales
Familia : *Tropaeolaceae*
Género : *Tropaeolum* L.
Especie : *Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón

b. Composición química y compuestos bioactivos de mashua

El contenido de humedad de los tubérculos de mashua es de 86 por ciento, en estado fresco como se puede apreciar en el Tabla 1, la mayor contribución nutricional de la mashua es el alto contenido en carbohidratos, particularmente en almidón y algunos azúcares. El contenido de proteínas de este tubérculo en fresco es aproximadamente similar al de la papa, los aminoácidos analizados de las proteínas de tubérculos frescos de mashua muestran una composición nutricional satisfactoria, comparada con las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud. El contenido en compuestos bioactivos como antioxidantes fenólicos, glucosinolatos, antocianinas, carotenos y entre otros pigmentos, le confieren ciertas propiedades frente a procesos degenerativos como el cáncer, enfermedades cardiovasculares, diabetes, entre otros (Chirinos *et al.*, 2006; Chirinos *et al.*, 2007a; Chirinos *et al.*, 2008).



Figura 1. Tubérculos andinos. (a) mashua, (b) oca y (c) olluco

Fuente: Propia.

Tabla 1. Composición química de mashua (*Tropaeolum tuberosum*)/100 g

Nutriente	Contenido
Energía (kJ)	217,57
Humedad (%)	86,0
Proteínas (g)	1,60
Grasas (g)	0,60
Carbohidratos (g)	11,60
Fibras (g)	0,80
Cenizas (g)	0,80
Calcio (mg)	7,00
Hierro (mg)	1,20
Fósforo (mg)	42,0
Tiamina (mg)	0,06
Riboflavina (mg)	0,08
Niacina (mg)	0,60
Ácido Ascórbico (mg)	67,0

Fuente: Meza *et al.* (1997).

Inostroza *et al.* (2015) encontraron en tubérculos de mashua morada un contenido de antocianinas de $192,63 \pm 1,28$ mg de cianidina-3-glucósido/100 g peso fresco, contenido de compuestos fenólicos de $314,12 \pm 1,23$ mg de ácido gálico/100 g peso fresco y una capacidad antioxidante equivalente al trolox de $15,8 \pm 0,2$ $\mu\text{mol/g}$ peso fresco en DPPH en tubérculos de mashua morada. Así mismo, Chirinos *et al.* (2008) encontraron un contenido total de compuestos fenólicos de 14-24 mg/g de materia seca en tubérculos de mashua morada variedad DP 0224 y capacidad antioxidante en ORAC den el rango de 271-446 μmol de Trolox equivalente (TE)/g de materia seca de estos tubérculos.

2.1.2. Oca

El cultivo de la oca es muy importante en los Andes Centrales, sobre todo en lugares húmedos entre 2 800 y 4 100 msnm desde Venezuela hasta Chile y Argentina, pero particularmente en Ecuador, Perú y Bolivia (Seminario y Seminario, 1995). Es el segundo tubérculo importante después de la papa en Perú y Bolivia. El género *Oxalis* tiene más de 800 especies. La mayor parte se encuentra en Sudamérica con una gran diversidad de formas (Figura 1b). *Oxalis tuberosa* es la única cultivada como especie alimenticia (Emshwiller, 1999). Los tubérculos de *Oxalis tuberosa* son conocidos con los nombres comunes de oca en Ecuador, Bolivia, Perú y Chile; también se conoce como cuiba o quiba, macachin o

miquichi, huasisai o ibi (Sperling y King, 1990), papa extranjera en México y yam en Nueva Zelandia (Fletcher y Fletcher, 2001).

Según el NRC (1989), los tubérculos de oca contienen en promedio un 84,1 por ciento de agua, 1,1 por ciento de proteína, 13,2 por ciento de carbohidratos, 0,6 por ciento de grasa y 1,0 por ciento de fibra. La oca contiene cantidades significativas de retinol (vitamina A) y los tubérculos amargos contienen hasta 500 ppm de ácido oxálico. Por otro lado, la oca contiene más calcio, hierro, riboflavina y ácido ascórbico que la papa, arroz y maíz (Gross *et al.*, 1989). La oca antes de consumirla se expone al sol para que adquiera un sabor dulce y luego se consume cocida en agua o al horno (Jacobsen *et al.*, 2003).

a. Clasificación taxonómica de la oca

Según Chase y Raveal (2009), la clasificación taxonómica de la oca es la siguiente:

Reino	: Vegetal
División	: Equisetophyta
Clase	: Equisetopsida
Subclase	: Magnoliidae
Orden	: Oxalidales
Familia	: <i>Oxalidaceae</i>
Género	: <i>Oxalis</i>
Especie	: <i>Oxalis tuberosa</i> Molina

2.1.3. Olluco

El olluco es cultivado desde los Andes venezolanos hasta el noreste argentino y nordeste Chileno a altitudes entre 2 400 y 4 200 msnm, donde es generalmente consumido por los agricultores que lo cultivan (Arbizu y Tapia, 1994). El género *Ullucus* tiene una sola especie, el *Ullucus tuberosus*, la cual tiene dos subespecies: aborigineus y tuberosus. Dentro de la subespecie aborigineus están incluidas todos los ollucos silvestres, que pueden encontrarse en suelos sueltos, húmidos y de buen drenaje o también en ambientes rocosos formando tubérculos de colores rosados, rojos, marrón oscuro y a veces blancos (Arbizu y Tapia, 1994). El olluco es la planta más importante del género *Ullucus* y probablemente de la

familia Basellaceae. *Ullucus tuberosus* es conocida también como ullucu, melloco o papalisa (Barrera *et al.*, 2004).

Como la mayoría de los tubérculos, el olluco es una buena fuente de carbohidratos. Los tubérculos frescos tienen alrededor de 85 por ciento de humedad, 14 por ciento de almidones y azúcares y entre 1 y 2 por ciento de proteínas, también contienen alta cantidad de vitamina C (Barrera *et al.* 2004) y el contenido de vitamina A (3,77 mg equivalentes de retinol) es mayor al de la oca (Repo y Kameko, 2004). Los tubérculos de olluco tienen una cáscara tan delgada que no necesitan ser pelados para su consumo (Figura 1c). La pulpa tiene una textura suave y sedosa con un sabor agradable. En Perú se prepara un plato típico llamado olluquito con charqui y también se elabora chuño de ullucu. Repo y Kameko (2004) reportaron el uso de la papalisa para espesar sopas y estofados, proporcionando una consistencia suave a ciertas preparaciones culinarias.

a. Clasificación taxonómica del olluco

Según Cronquist (1988), la clasificación taxonómica del olluco es la siguiente:

Reino	: Vegetal
Division	: Magnoliophyta
Clase	: Magnoliopsida
SubClase	: Caryophyllidae
Orden	: Caryophyllales
Familia	: Basellaceae
Género	: <i>Ullucus</i>
Especie	: <i>Tuberosus</i>
Subespecie	: <i>Ullucus Tuberosus</i> Loz.

2.2. ALMIDÓN

El almidón es una de las principales fuentes de almacenamiento de energía de las plantas y uno de los más abundantes carbohidratos de la biosfera. El almidón sirve como una importante fuente de energía para la dieta humana; se encuentra en granos de cereales y leguminosas, en tubérculos y raíces. Además, debido a su biodegradabilidad y sus buenas propiedades funcionales tiene un gran potencial para varias aplicaciones materiales como

papel, bioplásticos, biodiesel, agente espesante, estabilizador coloidal, agente gelificante, formador de pasta o adhesivo y en productos semisólidos como productos cárnicos, en los que es utilizado para contribuir en la estructura e intensificar la interacción entre las moléculas de grasa y agua, etc. (Sing *et al.*, 2003; Eliasson, 2004; Singh *et al.*, 2006). La estructura es organizada y con tamaño dependiente de la especie vegetal (Jane *et al.*, 1994). El almidón es un carbohidrato de estructura compleja formado por unidades de glucosa ligados entre sí por enlaces glicosídicos 1-4 y 1-6, siendo la formula general $(C_6H_{10}O_5)_n + H_2O$.

El almidón es sintetizado en las hojas de las plantas por la uniones de las unidades de glucosa formados durante el proceso de fotosíntesis, siendo acumulado en los cloroplastos en forma de gránulos insolubles. En los tubérculos, la síntesis del almidón es realizada por el transporte de la sacarosa hasta los amiloplastos que catabolizan este sustrato para la síntesis del almidón de reserva (Zeeman *et al.*, 2004). Dentro de los amiloplastos se encuentran las enzimas ADPglucosa pirofosforilasa (AGPasa), almidón sintasa (AS), enzima ramificadora del almidón (ERA) y enzima desramificadora del almidón (EDA), las cuales son las encargadas de biosíntesis de amilosa y amilopectina en presencia de ATP (Smith, 1997).

La formación de las cadenas poliméricas del almidón ocurre en el amiloplasto en desarrollo, donde encuentran materiales lipídicos y proteicos que forman una matriz lipoproteica limitante. En el interior del amiloplasto se sintetizan la amilosa y la amilopectina dando lugar a la formación del gránulo de almidón en una proporción creciente (Galliard y Bowler, 1987). En la planta el almidón es almacenado en la forma de gránulos semicristalinos que han sido clasificados según el tamaño en gránulos grandes (30-100 μm) incluyendo tubérculos como papa; gránulo medio (5-30 μm) incluyendo almidones de yuca, maíz, cebada y sorgo (Jane *et al.*, 1994; Hall y Sayre, 1971); gránulo pequeño (2-10 μm) incluyendo arroz, avena y trigo (Jane *et al.*, 1994; Marefati *et al.*, 2017); y gránulos extremadamente pequeños (0,3-2 μm) tales como quinua y amaranto (Jane *et al.*, 1994; Marefati *et al.*, 2017; Hall y Sayre, 1971). Así mismo, el tamaño, la forma y la morfología de los gránulos de almidón son específicos de su fuente botánica y pueden tener una superficie lisa o rugosa y una forma esférica, poligonal, elipsoidal o en forma de disco. En general, la morfología de los almidones puede ser considerada como pequeña y polihédrica para almidones de cereales, elíptica para almidones de tubérculos y ovoide para almidones de leguminosas (Jacobs y Delcour, 1998; Zobel, 1988).

Los almidones nativos presentan propiedades fisicoquímicas y funcionales, las cuales deben ser consideradas cuando se desea determinar su aplicación en alimentos y otros productos. Estas propiedades se encuentran influenciadas principalmente por la estructura granular y molecular y depende de la fuente vegetal (Wang y White, 1994). Las propiedades fisicoquímicas son la estructura, cristalinidad, apariencia, contenido de amilosa, contenido de amilopectina y otras, las cuales proporcionan características específicas de gelatinización y retrogradación. Las propiedades funcionales son la solubilidad, hinchamiento, absorción de agua, sinéresis, y el comportamiento reológico de las pastas y geles (Wang y White, 1994). Estas propiedades fisicoquímicas y funcionales pueden ser afectadas por el contenido de amilosa, distribución del tamaño de cadenas de amilopectina (Jane *et al.*, 1999), contenidos de monoéster fosfato, fosfolípidos y lípidos (Tester y Morrison, 1990), distribución del tamaño de gránulos de almidón (Zhongmin *et al.*, 2009) y la estructura cristalina (Slattery *et al.*, 2000).

2.2.1. Amilosa

La amilosa es principalmente un polímero lineal, teniendo 840 a 22 000 unidades α -D-glucopiranosil y los residuos que son unidos por enlaces α -(1-4) y por pequeñas ramificaciones (1 por 170 a 500) con enlaces α -(1-6) (Manners, 1989; Fredriksson *et al.*, 1998). Su estructura contiene entre 9 y 20 puntos de ramificación equivalentes a 3 y 11 cadenas por molécula (Tester *et al.*, 2004). La amilosa puede existir en los gránulos de almidón como moléculas lineales o con ramificaciones (Figura 2) (Buleón *et al.*, 1998). La amilosa tiene diferentes tamaños y estructura y depende de la fuente botánica y origen (Tester *et al.*, 2004). La amilosa presenta un peso molecular entre 10^5 y 10^6 Da (Tester *et al.*, 2004). El contenido de amilosa, de acuerdo a la fuente, puede estar entre 20 y 30 por ciento (Manners, 1989; Fredriksson *et al.*, 1998).

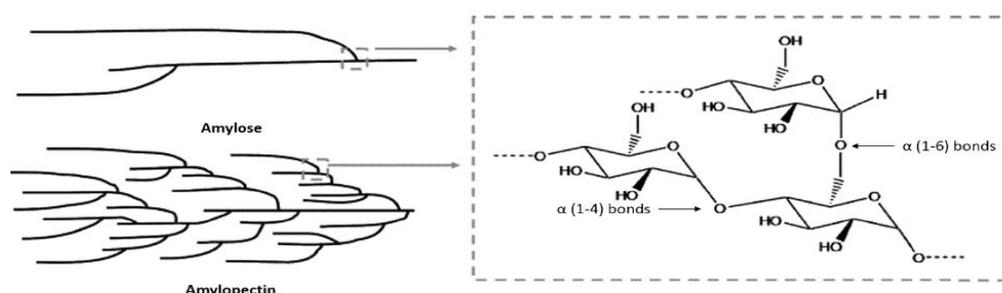


Figura 2. Estructura química de las moléculas de amilosa y amilopectina

Fuente: Sweedman *et al.* (2013)

La amilosa es insoluble en agua y puede formar micelas hidratadas por su capacidad de enlazarse con moléculas de amilosa cercanas por puentes de hidrógeno y pueden generar una estructura helicoidal (Hernández-Medina *et al.*, 2008). Esta estructura helicoidal permite la formación de una coloración azul con el yodo a través de un complejo que se forma con aproximadamente seis moléculas de amilosa por giro de espiral en la presencia de iones yodo en el centro de cada hélice de la amilosa (Denardin y Silva, 2009).

2.2.2. Amilopectina

La amilopectina es un polímero altamente ramificado presente en todos los almidones y presenta uno de los mayores pesos moleculares conocidos. La amilopectina posee principalmente cadenas cortas de unidades D-glucosa con enlaces α (1-4) y grandes proporciones de ramificaciones glicosidadas α -(1-6), que da como resultado una estructura altamente ramificada (Figura 2) (Tester *et al.*, 2004; Eliasson, 2004). Los puntos de ramificación resultan en proporciones de cadena media de 20 a 25 unidades (Coultate, 2002), que son mucho menores que la molécula de amilosa, la cual presenta un amplio perfil de distribución (Tester *et al.*, 2004).

La amilopectina presenta mayor peso molecular que la amilosa, entre 10^7 a 10^9 Da y un grado de polimerización entre 9 600 a 15 900 unidades (Kossmann y Lloyd, 2000; Tester *et al.*, 2004). Estas moléculas se diferencian por el peso molecular y por la afinidad al yodo, donde la amilopectina toma una coloración rojiza en presencia del yodo, debido principalmente al tamaño de las cadenas helicoidales en α (1-4). La afinidad por el yodo depende del tamaño de las cadenas de glucosa, a mayores tamaños de cadena de glucosa (amilosa) mayor afinidad por el yodo. Por ello, como la amilopectina posee cadenas cortas de glucosa tiene poca afinidad por el yodo (Wang *et al.*, 1998).

La amilopectina esta compuesta de tres diferentes unidades de cadenas descrita en términos de cadenas A, B, C (Figura 3). Una molécula de amilopectina consiste de una cadena principal C que contiene solo azúcares reductores en la molécula y numerosas cadenas ramificadas denominadas cadenas A y B. Las cadenas A o laterales, son aquellas que son conectadas por enlaces α -(1-6) unicamente a las cadenas internas tipo B. Las cadenas tipo B están conectadas a otras cadenas A o B por enlaces α -(1-6) como si fueran las ramas principales de un árbol (Pérez y Bertoft, 2010; Hoover *et al.*, 2010).

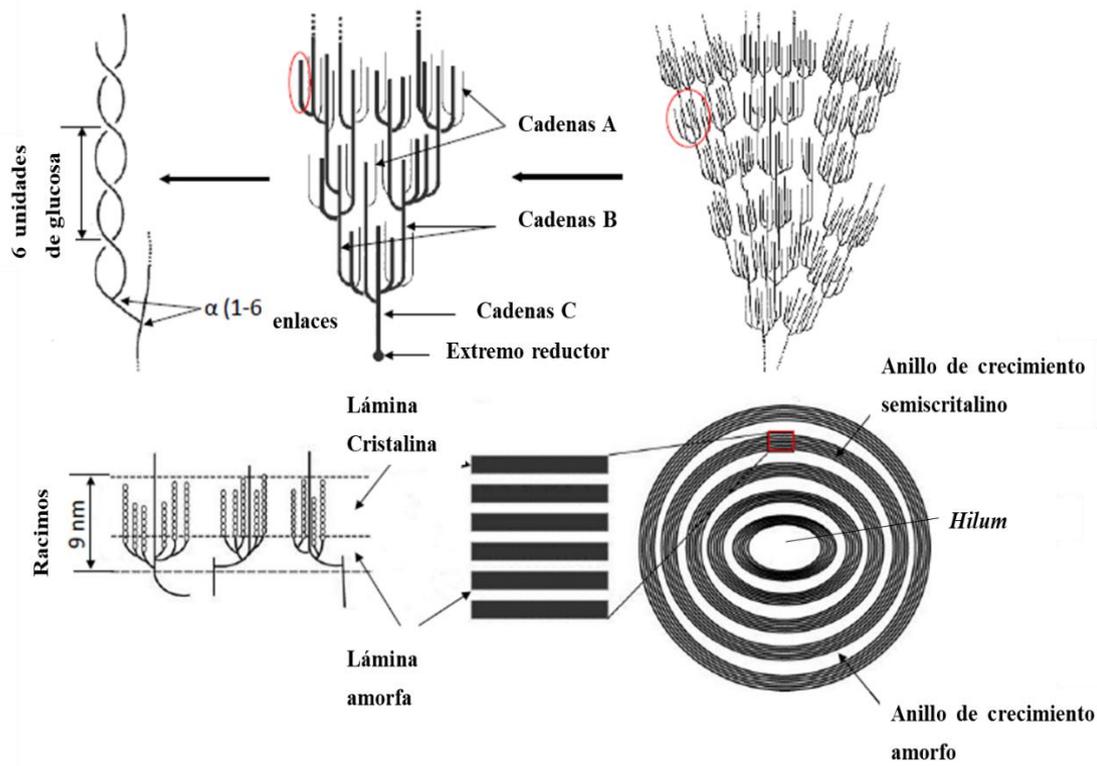


Figura 3. Diferentes estructuras de los gránulos. Las alternativas capas cristalinas y amorfas contienen dobles hélices y ramificaciones de amilopectina

Fuente: Tester *et al.* (2004); Parker y King (2001)

Los almidones nativos tienen estructura semicristalina. Los anillos de crecimiento alternan en regiones cristalinas y amorfas (como anillos concéntricos) y la parte central es una región amorfa que representa las diferentes regiones estructurales de los gránulos de almidón (Cai y Wei, 2013). El centro (*hilum*) es el núcleo o punto de crecimiento del gránulo y es usualmente menos organizado que el resto del gránulo, donde se encuentra gran proporción de terminales reductores, azúcares no reductores tienen los terminales ubicados en la superficie del gránulo (Cai y Wei, 2013). Las capas o anillos de crecimiento que circulan este *hilum* son resultantes de la deposición diaria de los componentes del almidón. Estos anillos de crecimiento están presentes en forma de anillos concéntricos (Denardin y Silva, 2009; Tester *et al.*, 2004).

El modelo interno de los gránulos de almidón mostrados en la Figura 3 presenta un crecimiento radial de amilopectina con 16 *clusters* por anillo de crecimiento y un espesor de 120 a 400 nm (Tester *et al.*, 2004). La cristalinidad está relacionada a las cadenas interenlazadas más externas de amilopectina que forman dobles hélices en una estructura de

cluster. El arreglo de *cluster* de ramificaciones de amilopectina es basado en regiones alternativas ordenadas o apiladas estrechamente y en cadenas paralelas de glucanos (láminas cristalinas) y regiones menos ordenadas que son compuestas por puntos de ramificación (láminas amorfas). Los almidones nativos contienen entre 15 y 45 por ciento de material cristalino (Oates, 1997; Jacobs y Delcour, 1998).

Los anillos de crecimiento semicristalinos son rodeados por otra estructura amorfa de anillos de crecimiento amorfos (Figura 3). La estructura de los anillos de crecimiento amorfo es desconocida. Sin embargo, el rol de estos es importante en las propiedades del almidón. La estructura de los anillos de crecimiento amorfo está compuesta de amilosa, lípidos y amilopectina con un alto contenido de agua comparado a las regiones semicristalinas (Eliasson y Gudmundsson, 2006).

Los gránulos de almidón pueden ser caracterizados por difracción de rayos X, de acuerdo a la cristalinidad, y son clasificados de acuerdo al comportamiento del difractograma en los patrones A y B y un intermedario C (resultante de la variación del contenido de agua y del empaquetamiento en dos hélices de las cadenas ramificadas). Estos patrones que se forman en los difractogramas de almidones nativos son variables y dependen de tipo de fuente vegetal y de los procesos de extracción del almidón (Riley *et al.*, 2006). Los almidones de cereales muestran un patrón tipo A por su estructura compacta y altamente cristalina por dobles hélices que se presentan en un arreglo monocíclico. Los almidones de este tipo presentan cadenas cortas de amilopectina y bajos contenidos de fósforo (Tester *et al.*, 2004, Parker y Ring, 2001). Las raíces, frutas, tubérculos y otros ricos en amilosa presentan el patrón B, ya que presentan una estructura más abierta con dobles hélices dispuestas en un arreglo hexagonal y conteniendo un núcleo helicoidal hidratado. Almidones de este tipo son compuestos por largas cadenas de amilopectina y altos niveles de fósforo (Riley *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2009). El patrón C está presente en almidones de leguminosas y algunos cereales cultivados en condiciones específicas de temperatura y humedad y es una mezcla de los tipos A y B presentando características de ambos de los dos tipos, con un predominio de A (Buleón *et al.*, 1998).

Las propiedades fisicoquímicas son las que determinan el uso del almidón, entre ellos se encuentra, la composición proximal (contenido de proteína cruda, extracto etéreo, fibra cruda, cenizas y humedad), las características del gránulo (tamaño, color y forma, naturaleza cristalina), el peso molecular y el contenido de amilosa (Hurtado, 1997). Los gránulos de

almidón de papa y yuca contienen un porcentaje de lípidos de 0,6 y 0,8 respectivamente y este porcentaje es menor comparado con los almidones de cereales (maíz y arroz). Esta composición por ejemplo, favorece al almidón de yuca, ya que estos lípidos forman un complejo con la amilosa, lo cual tiende a reprimir el hinchamiento y la solubilización de los gránulos del almidón; por esta razón se necesitan temperaturas altas ($> 125\text{ }^{\circ}\text{C}$) para romper la estructura amilosa-lípido y solubilizar la fracción de amilosa. La mayor parte de estos lípidos son liso-fosfolípidos, es decir, una cadena de ácido graso esterificada con ácido fosfórico. La presencia de sustancias grasas puede crear problemas por la tendencia a la rancidez durante el almacenamiento (Hurtado, 1997).

2.3. CARACTERÍSTICAS DE ALMIDÓN DE TUBÉRCULOS ANDINOS

2.3.1. Almidón de mashua

Almidones extraídos de tubérculos de mashua muestran un patrón tipo B a la difracción de rayos X (Camarena, 2016), este patrón está relacionado al contenido de amilosa y amilopectina. La cristalinidad presente en la amilopectina y que se muestra en el patrón tipo B es proporcionada por la distribución de las cadenas de amilopectina (Cruz *et al.*, 2016). Algunos parámetros fisicoquímicos como el contenido de amilosa ha sido reportado por Valcárcel-Yamani *et al.* (2013), quienes reportaron un valor de contenido de amilosa de 27,44% para almidón de mashua amarilla y este contenido influencia el comportamiento de formación de pasta y propiedades reológicas de pastas de almidones.

Los gránulos de almidón de mashua presentan forma ovalada, esférica, esférica truncado y elipsoidal truncado (Pacheco *et al.*, 2019; Valcárcel-Yamani *et al.*, 2013). El tamaño de los gránulos de almidón de mashua es variable. Bellido-Valencia *et al.* (2017) reportaron valores de tamaño de gránulos de almidón de 4,45 a 22,90 μm y Valcárcel-Yamani *et al.* (2013) encontraron tamaños de almidón de 4,39 a 16,29 μm en longitud y 4,07 a 13,09 μm en diámetro.

Las propiedades térmicas de los almidones de mashua han sido evaluadas por diferentes autores. Pacheco *et al.* (2019) reportaron una temperatura de gelatinización de $54,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una entalpía de gelatinización de 4,3 J/g; Valcárcel-Yamani *et al.* (2013) observaron una temperatura de gelatinización de $56,92\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una entalpía de gelatinización de 9,78 J/g y Torres *et al.* (2011) encontraron una temperatura de gelatinización de 65,7 y una entalpía de gelatinización de 12,6 J/g.

Así mismo, las propiedades de formación de pasta y reológicas han sido estudiadas debido a su importancia en el uso como agentes espesantes y estabilizantes en la Industria Alimentaria. Pacheco *et al.* (2019) reportaron una viscosidad pico de formación de pasta de 12,22 Pa.s y una temperatura de formación de pasta 68,3 °C para pastas de almidón de mashua preparadas a una concentración de 8% de almidón; así mismo, Valcárcel-Yamani *et al.* (2013) observaron una viscosidad pico de formación de pasta 6,2 Pa.s y una temperatura de formación de pasta de 65,20 °C en pastas de almidón de mashua preparadas a una concentración de 12% de almidón.

2.3.2. Almidón de oca

Los almidones de oca de diversas variedades muestran un patrón tipo B a la difracción de rayos X con picos en ángulos 2θ de 5,6°, 15°, 17°, 19°, 22° y 24° (Cruz *et al.*, 2016; Hernández-Lauzardo *et al.*, 2004; Santacruz *et al.*, 2002); Cruz *et al.* (2016) reportaron una cristalinidad de 23,8% para almidones de oca. Diferentes contenidos de amilosa han sido reportados para almidones de oca, Valcárcel-Yamani *et al.* (2013) reportaron un contenido de 27,60%, Hernández-Lauzardo *et al.* (2004) un contenido de 33% y Cruz *et al.* (2016) un contenido de 22,4%.

Los gránulos de almidón de oca presentan una forma cilíndrica, elipsoidal y oval (Valcárcel-Yamani *et al.*, 2013; Hernández-Lauzardo *et al.*, 2004). Diversos tamaños de gránulos de almidón de oca se han reportado en la literatura. Bellido-Valencia *et al.* (2017) reportaron tamaños de gránulo de 9 a 38,2 μm , Valcárcel-Yamani *et al.* (2013) encontraron longitudes de gránulos de 7,99 a 54,30 μm y diámetros de 6,99 a 24,41 μm , Hernández-Lauzardo *et al.* (2004) encontraron tamaños de gránulos de almidón de oca de 25 a 50 μm y Santacruz *et al.* (2002) reportaron tamaños de gránulo de 22 a 55 μm .

Diferentes propiedades térmicas de los almidones de oca han sido reportadas por varios autores. Cruz *et al.* (2016) reportaron una temperatura de gelatinización de 55,9 °C y una entalpía de gelatinización de 17,7 J/g, Torres *et al.* (2011) encontraron una temperatura de gelatinización 70,1 °C y una entalpía de gelatinización de 12,6 J/g, Valcárcel-Yamani *et al.* (2013) observaron una temperatura de gelatinización de 55,17 °C y una entalpía de gelatinización de 9,66 J/g y Hernández-Lauzardo *et al.* (2004) reportaron una temperatura de gelatinización de 44,04 °C y una entalpía de gelatinización de 12,15 J/g de almidones de oca.

Las propiedades de formación de pasta y reológicas para pastas de almidones de oca se han reportados por diversos autores. Cruz *et al.* (2016) reportaron una viscosidad pico de formación de pasta 1,6 Pa.s y una temperatura de formación de pasta de 65,3 °C en pastas de almidón de mashua preparadas a una concentración de 6,25% de almidón y Valcárcel-Yamani *et al.* (2013) observaron una viscosidad pico de formación de pasta 7,7 Pa.s y una temperatura de formación de pasta de 63,56 °C en pastas de almidón de oca preparadas a una concentración de 12% de almidón y. Así mismo, las propiedades viscoelásticas de pastas de almidones a 5% y 10% de almidón mostraron un comportamiento más elástico que viscoso durante las pruebas oscilatorias (Hernández-Lauzardo *et al.*, 2004).

2.3.3. Almidón de olluco

Los almidones de olluco de diversas variedades muestran un patrón tipo B a la difracción de rayos X con picos en ángulos 2θ de 5,6°, 15°, 17°, 19°, 22° y 24° y este almidón de olluco presentó una cristalinidad de 18,1% (Cruz *et al.*, 2016). Diferentes contenidos de amilosa han sido reportados para almidones de olluco. Cruz *et al.* (2016) reportaron un contenido amilosa de 20,04% y Valcárcel-Yamani *et al.* (2013) un contenido de amilosa de 26,49%.

Los gránulos de almidón de olluco presentan formas esféricas, ovales, cónicas y prismáticas grandes (Pacheco *et al.*, 2019; Valcárcel-Yamani *et al.*, 2013). Diversos tamaños de gránulos de almidón de olluco han sido reportados. Bellido-Valencia *et al.* (2017) encontraron tamaños de gránulos de 4,48 a 24,90 μm , Valcárcel-Yamani *et al.* (2013) reportaron tamaños de gránulos de almidón de olluco de 5,68 a 23,11 μm en diámetro y 6,45 a 32,64 μm en longitud de gránulos.

Las propiedades térmicas de los almidones de olluco son importantes, ya que, permiten determinar la cantidad de energía necesaria para lograr la gelatinización completa del almidón. Pacheco *et al.* (2019) reportaron una temperatura de gelatinización de 52,3 °C y entalpías de gelatinización de 12,3 J/g para almidones de olluco, Cruz *et al.* (2016) encontraron una temperatura de gelatinización de 62,7 °C y una entalpía de gelatinización de 18,0 J/g, Valcárcel-Yamani *et al.* (2013) observaron una temperatura de gelatinización de 58,93 y una entalpía de gelatinización de 10,23 J/g. Torres *et al.* (2011) reportaron una temperatura de gelatinización de 63,1 °C y una entalpía de gelatinización de 13,2 J/g.

Diferentes propiedades de formación de pasta para pastas de almidones de olluco se reportan en la literatura. Pacheco *et al.*, 2019 reportaron una viscosidad pico de 17,8 Pa.s y una temperatura de formación de pasta de 68,1 °C de pastas de almidón de olluco preparadas a 8% de almidón, Cruz *et al.* (2016) encontraron una viscosidad pico de formación de pasta 2,03 Pa.s y una temperatura de formación de pasta de 68,7 °C en pastas de almidón de olluco preparadas a una concentración de 6,25% de almidón, Valcárcel-Yamani *et al.* (2013) observaron una viscosidad pico de formación de pasta 7,8 Pa.s y una temperatura de formación de pasta de 67,04 °C en pastas de almidón de olluco preparadas a una concentración de 12% de almidón.

2.4. MODIFICACIÓN DE ALMIDONES

La mayoría de almidones nativos no pueden ser utilizados directamente como aditivos en la industria, por ello se realizan algunos tipos de modificación que puedan mejorar las propiedades fisicoquímicas y funcionales de los almidones nativos. Los almidones modificados son utilizados como ingredientes para la estabilización de emulsiones alimentarias, microencapsulación, así como aplicaciones en la industria farmacéutica.

Durante la modificación los gránulos de almidón son tratados química, física y bioquímicamente para causar la ruptura de algunas o todas las moléculas. La modificación del almidón permite realzar o inhibir propiedades como consistencia, poder aglutinante, estabilidad a cambios en el pH y temperatura y mejorar su gelificación, dispersión o fluidez. Las principales modificaciones son la degradación, la pre gelatinización y la derivatización (Vian, 1994).

Guerra–DellaValle *et al.* (2008) mencionan que en la última década se ha incrementado el aislamiento de almidones de fuentes vegetales no convencionales; la modificación química de estos almidones de fuentes no convencionales puede producir almidones con propiedades funcionales y fisicoquímicas mejores que no presentan los almidones comerciales o nativos. Guerra–DellaValle *et al.* (2008) modificaron el almidón de plátano mediante acetilación y oxidación y evaluaron la propiedades térmicas, de formación de pastas y reológicas, obteniendo como resultado que el almidón acetilado presentó un bajo grado de sustitución (0,04 por ciento), además, presentó una menor temperatura y entalpía de gelatinización y un mayor pico de viscosidad en el perfil viscoamilográfico en comparación con el almidón oxidado y nativo. El almidón oxidado presentó el pico de viscosidad durante la etapa de

enfriamiento y tanto el almidón nativo, acetilado y oxidado presentaron incrementos de viscosidad durante la etapa de enfriamiento, mostrando una conformación de gel. Los almidones nativo, acetilado y oxidado presentaron un comportamiento no newtoniano del tipo reofluidizante (pseudoplástico). La prueba rotacional mostró que el almidón oxidado presentó un gel más firme que el almidón acetilado, lo cual coincidió con los resultados viscoamilográficos.

Otro proceso de modificación según Vian (1994) es la pregelatinización, método térmico que ayuda a que los almidones pregelatinizados sean más útiles cuando se requiera que el producto pueda ser reconstituido en agua fría. La estructura del gránulo de almidón se rompe por cocción del almidón nativo y posterior secado en tambores rotatorios o por extrusión semiseca lo que permite su empleo en alimentos de preparación rápida, flanes, rellenos y salsas. En adhesivos se utiliza para laminar el papel aluminio a papel o cartón, pero su secado es lento dado su bajo contenido de sólidos.

Yungán (2015) realizó la extracción física y química de almidón de mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pav.) y evaluó el efecto del método de extracción, la temperatura de secado, y el tipo de modificación sobre las variables rendimiento, parámetros físico-químicos y reológicos en el producto obtenido. Los resultados del estudio sugieren que el proceso de extracción química aumenta el rendimiento en la extracción del almidón, mejorando notablemente las características físico-químicas y reológicas. Los productos finales obtenidos a través de extracción química presentaron un aspecto de harina fina, características que son comparables a los almidones extraídos por métodos tradicionales como por ejemplo la extracción por vía húmeda (extracción de almidón con agua). El producto obtenido puede ser considerado como un almidón modificado, por lo cual puede ser aplicado industrialmente y formar parte de la matriz productiva como un aditivo alimentario en la elaboración de otros productos.

2.4.1. Modificación de almidones por esterificación con osa (anhídrido octenil succínico)

La modificación con OSA de los almidones nativos ha sido estudiada, teniendo gran interés en mejorar las propiedades de emulsificación del almidón con aceites o soluciones hidrofóbicas. La modificación con anhídrido octenil succínico confiere un carácter hidrofóbico al almidón (Song *et al.*, 2006). La modificación ocurre en sistemas de suspensión acuosa en específicas condiciones de reacción como concentración de sólidos,

velocidad de agitación, tiempos de reacción, pH y temperatura. Durante la reacción ocurre un ataque nucleofílico al gránulo de almidón a través de un enlace éster, cuando se encuentran sitios –OH disponibles dentro de la molécula de glucosa (Figura 4). Es decir, los grupos OH disponibles en el almidón son atacados y se le quita un protón para posteriormente formarse un éster con el grupo OSA adicionado, y esto se realiza bajo condiciones alcalinas, que propician el ataque nucleofílico (Song *et al.*, 2006)

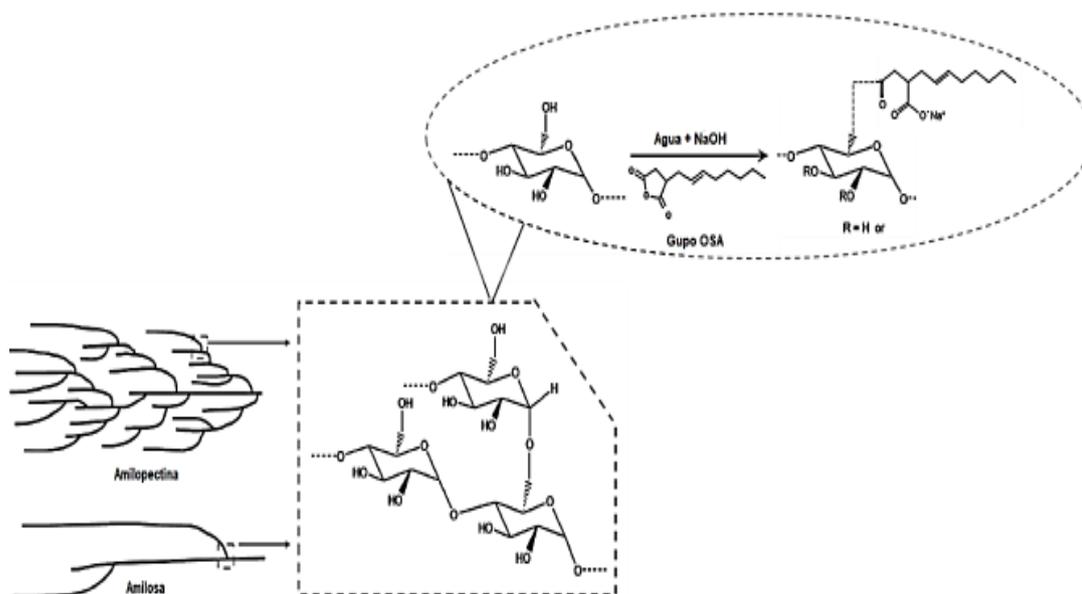


Figura 4. Estructura del almidón modificado con OSA

Fuente: Sweedman *et al.* (2013)

La concentración de reactivo OSA a utilizar durante el proceso de modificación de almidón nativo está controlado por algunos organismos internacionales como la FDA, los que mencionan que el porcentaje de reactivo no debe ser mayor a 3 por ciento (p/p), alcanzando un máximo de grado de sustitución de 0,020 (Song *et al.*, 2006). Actualmente, se han enfocado las investigaciones al uso de almidones de gránulo de diverso tamaño como los de arroz, avena, trigo sarraceno y malanga, que, debido a su estructura, han sido modificados con OSA para lograr mejoras en la funcionalidad del almidón y puedan ser utilizados como estabilizadores de emulsiones tipo *pickering* (emulsión estabilizada por partículas sólidas) (Agama-Acevedo y Bello-Pérez, 2017). Los almidones modificados con OSA pueden ser utilizados para microencapsular aceites o productos hidrofóbicos. La utilización de almidones OSA para la protección de algunos aceites vegetales y esenciales mediante microencapsulación son de interés debido a la presencia del grupo hidrofóbico OSA, puesto

que este grupo permite que se incremente la eficiencia de encapsulación del aceite vegetal o esencial o de algunos componentes específicos como carotenoides o limoneno.

2.5. APLICACIONES DE ALMIDONES MODIFICADOS POR ESTERIFICACIÓN CON OSA

2.5.1. Microencapsulación de compuestos bioactivos

El secado por pulverización (atomización) es un procedimiento alternativo para la producción de productos en polvo con alto contenido de sustancias antioxidantes. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en la microencapsulación de ingredientes alimentarios susceptibles al deterioro por agentes externos y consiste en atrapar un agente activo (partículas sólidas, gotitas líquidas o de compuestos gaseosos) en una matriz polimérica, con el fin de protegerlo de condiciones adversas. El secado inmediato de la mezcla conduce a la formación de un sistema de matriz en la que el polímero forma una red tridimensional que contiene el material encapsulado. La microencapsulación ha sido utilizada por la industria alimentaria con el fin de proteger a los ingredientes alimenticios sensibles durante el almacenamiento, para enmascarar o preservar los aromas y sabores, para proteger los alimentos contra las pérdidas nutricionales o incluso añadir materiales nutritivos de los alimentos después de procesar (Re, 1998).

Los agentes portadores utilizados normalmente en el secado por pulverización de zumos de frutas son maltodextrinas y goma arábiga, principalmente debido a su alta solubilidad y baja viscosidad, condiciones importantes para el proceso de secado por pulverización. El almidón de maíz, papa, tapioca también está siendo utilizado por algunas industrias en la producción de zumos de frutas en polvo. Estos agentes de transporte, que tienen alto peso molecular, son también útiles para aumentar la temperatura de transición vítrea del producto, con el objetivo de evitar los problemas de funcionamiento de secado por pulverización como pegajosidad en la pared de la cámara secadora y transformaciones estructurales, tales como, el colapso y la cristalización, durante el procesamiento y almacenamiento de alimentos, que es especialmente importante en el caso de productos ricos en azúcar, tales como jugos de fruta (Tonon *et al.*, 2010)

Tonon *et al.* (2010) evaluaron la estabilidad de antocianinas y la actividad antioxidante del jugo de açai en polvo producidos mediante secado por pulverización utilizando cuatro tipos de agentes portadores: maltodextrina 10 DE, maltodextrina 20 DE, goma arábiga y almidón de tapioca. Los atomizados obtenidos se almacenaron a temperaturas de 25 °C y 35 °C y

actividades de agua de 0,328 y 0,529. La degradación de antocianinas durante el almacenamiento exhibió dos cinéticas de primer orden, una con mayor velocidad de degradación y otra con menor velocidad. Tanto la temperatura como la actividad de agua afectaron negativamente la estabilidad de antocianinas. Así, mismo, La actividad antioxidante también disminuyó con el aumento de la actividad de agua, pero fue mayor para los polvos almacenados a 35 °C. Sin embargo, la maltodextrina 10 DE fue el agente portador que mostró la mejor protección de pigmento y la mayor actividad antioxidante, para todas las condiciones estudiadas.

Por otro lado, almidones esterificados por OSA, por su propiedades de conservación de aromas y protección de compuestos bioactivos hidrofílicos e hidrofóbicos, han sido utilizados para microencapsular ciertos extractos como propoleo (Da Silva *et al.*, 2013), berenjena (Ramakrishnan *et al.*, 2018), concentrado de tomate (Souza *et al.*, 2018), flores de magnolia (Samakradhamrongthai *et al.*, 2016) y palmito dulce (Lacerda *et al.*, 2016). En la microencapsulación por almidones OSA algunas propiedades son determinadas como morfología, humedad, actividad de agua, tamaño de partícula, eficiencia de encapsulación, estabilidad, isothermas de adsorción y compuestos antioxidantes, a fin de evaluar los cambios que ocurrieron durante la aplicación de este proceso (Silva *et al.*, 2013).

Da Silva *et al.* (2013) evaluaron el efecto de uso de almidón OSA como agente encapsulante sobre extractos de propoleo y encontraron que el uso de este almidón preservó la actividad antioxidante y las microcápsulas obtenidas fueron estables durante el almacenamiento con baja higroscopicidad y alta dispersión en agua fría. Así mismo, Ramakrishnan *et al.* (2018) utilizaron almidones OSA de maíz ceroso para microencapsular extractos de berenjena encontrando que este almidón logró encapsular los componentes bioactivos hidrofílicos y lipofílicos de los extractos de berenjena. Estos autores mostraron que la estabilidad en el almacenamiento de las microcápsulas dependía de la actividad de agua, higroscopicidad, y la temperatura de transición vítrea y mostraron que el almacenamiento a 4 °C en oscuridad redujo la degradación de antocianinas y carotenoides.

Lacerda *et al.* (2016) investigaron el efecto de combinar almidones OSA con maltodextrina e inulina para microencapsular pulpa de palmito dulce encontrando que las microcápsulas obtenidas con tres agentes de encapsulación mostraron un color oscuro, alto contenido de antocianinas, alto contenido de antioxidantes, alta solubilidad al agua y una deseable morfología de superficie de las microcápsulas. Además, se observó que higroscopicidad y la

humectabilidad fueron mejoradas con el uso de almidón OSA y el contenido de antocianinas y el color de las microcápsulas no cambió cuando fueron expuestos a la luz a 50 °C durante 38 días.

Por otro lado, Souza *et al.* (2018) evaluó el efecto de diferentes agentes encapsulantes como maltodextrina, aislado de proteínas del suero de leche y almidón OSA sobre las propiedades fisicoquímicas, estabilidad del licopeno de concentrado de tomate microencapsulado por atomización encontrando que las microcápsulas producidas con maltodextrina y almidón OSA presentaron altas concentraciones de carotenoides y alta capacidad antioxidante, además estos dos agentes encapsulantes lograron reducir la degradación de carotenoides durante el almacenamiento.

2.5.2. Formación de emulsiones

Para producir emulsiones se necesita altas velocidades de corte o altas presiones de homogenización. Ambos adicionan alta energía al sistema para producir condiciones turbulentas donde las emulsiones formadas son separadas y dispersadas a un nivel micrométrico y el uso de estabilizadores (emulsificantes) puede mejorar la estabilidad de la emulsión. Es importante encontrar emulsificantes naturales y no tóxicos para mejorar las propiedades y funcionalidad de emulsiones estabilizadas (Agama-Acevedo y Bello-Pérez, 2017).

En una emulsión, las gotas necesitan estabilizarse con el fin de evitar coalescencia. Los surfactantes adsorben la interface de las dos fases disminuyendo la tensión interfacial y quizá incrementan la hidrancia estérica o repulsión electrostática, las cuales incrementan la estabilidad de la emulsión. Las proteínas y surfactantes son usualmente usados como emulsificantes en emulsiones alimenticias. Algunos polisacáridos han sido utilizados como emulsificantes, especialmente goma arábiga, celulosa modificada y almidones (Dickinson, 2009; Tingrem *et al.*, 2013).

Gotas de aceite son estabilizadas por la dispersión de pequeñas partículas conocidas como emulsiones *Pickering*. Estas emulsiones son estabilizadas por partículas sólidas que son usualmente más estables en contra de la coalescencia y engrosamiento de Ostwald (crecimiento de gotas de emulsiones) comparados con sistemas estabilizados por surfactantes (Aveyard *et al.*, 2003; Tingren *et al.*, 2013). Las partículas utilizadas son usualmente de origen inorgánico tal como silica gel, cristales de grasa, proteínas o hidrocoloides (Dickinson, 2010). El tamaño de las partículas usadas para emulsiones

Pickering varían de nano a micro tamaños. El tamaño de las gotitas disminuye con la disminución del tamaño de las partículas.

Los almidones nativos no son hidrofóbicos, por ello, no son generalmente capaces de adsorber la interface de agua y aceite, por lo tanto, no pueden estabilizar una emulsión. Sin embargo, la modificación de los almidones puede incrementar la hidrofobicidad. Para incrementar esta hidrofobicidad normalmente los almidones son modificados con el reactivo OSA. La hidrofobicidad del grupo octenil y el grupo carboxil o carboxilato de sodio incrementan la habilidad de los almidones para estabilizar emulsiones (Wurzburg, 1995; Tingrem *et al.*, 2013). Cuando los almidones OSA son utilizados para estabilizar emulsiones, la alta energía utilizada durante la preparación del sistema produce algunas degradaciones de la estructura del almidón, pero también producen cambios en la forma molecular y la conformación de los componentes del almidón (amilosa y amilopectina) en la solución, los cuales podrían afectar las características de la emulsificación (Nilsson y Bergensta, 2006).

Los almidones OSA son utilizados en productos cosméticos, alimentos y farmacéuticos como emulsificantes y estabilizantes (Sweedman *et al.*, 2013). En muchos casos, algunos almidones OSA son obtenidos usando almidones de maíz. Sin embargo, almidones no convencionales tales como almidones de plátano han sido modificados con OSA y probados como agentes emulsificantes donde se observó la estabilidad de las emulsiones por periodos de 48 horas mostrando buena estabilidad al ser evaluadas las propiedades viscoelásticas de las emulsiones (Bello-Pérez *et al.*, 2015).

En emulsiones *Pickering*, los gránulos de almidón grandes no son eficientes como estabilizadores debido a la sedimentación por la fuerza gravitacional (Agama-Acevedo y Bello-Pérez, 2017). El uso de almidones OSA de gránulos pequeños como amaranto, cebada y quinua son recomendados para producir emulsiones *Pickering* estables. Emulsiones *Pickering* con pequeños gránulos de almidón OSA fueron estables a la coalescencia y no cambiaron las propiedades reológicas durante el almacenamiento por varias semanas (Marku *et al.*, 2012), en cambio la fuerza iónica en el sistema no afectó el tamaño de las gotitas y las propiedades reológicas de la emulsión (Rayner *et al.*, 2012).

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. LUGAR DE EJECUCIÓN

El proyecto se realizó en los Laboratorios de investigación de la Facultad de Industrias Alimentarias de la Universidad Nacional Agraria La Molina, Laboratorios del Centro de Desarrollo de Productos Bióticos (CEPROBI) del Instituto Politécnico Nacional-México y los laboratorios de la Escuela Profesional de Ingeniería Agroindustrial de la Universidad Nacional Autónoma de Chota.

3.2. MUESTRA

Los tubérculos de mashua (*T. tuberosum*) ecotipo morado fueron utilizados para obtención de los extractos para la microencapsulación y tubérculos de mashua (*T. tuberosum*) ecotipo amarillo, oca (*O. tuberosa*) ecotipo amarillo, oca (*O. tuberosa*) ecotipo rosado y olluco (*U. tuberosum*) ecotipo amarillo fueron utilizados para la extracción de almidones nativos. Los tubérculos utilizados en este trabajo fueron recolectados recién cosechados de la comunidad campesina de Tinquercasa, distrito de Paucará, provincia de Acobamba, Región Huancavelica.

3.3. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

3.3.1. Materiales

- Cubetas de cuarzo
- Matraces
- Vasos de precipitación
- Fiolas
- Campanas desecadoras
- Jeringas
- Pipetas
- Micropipetas

3.3.2. Equipos

- Reómetro híbrido (modelo DHR 3, TA Instruments, USA)
- Reómetro (Ar-1500ex, TA Instruments, SA)
- Atomizador marca Buchi B-290
- Calorímetro diferencial de barrido (DSC, TA Instrument, Q20, New Castle, NJ, USA)
- Calorímetro diferencial de Barrido MDSC, marca TA
- Espectrofotómetro marca Thermo Scientific evolution 60 S
- Microscopio de barrido electrónico, marca Carl Zeiss EVO MA10
- Equipo para determinación de tamaño de partícula Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, UK)
- Difractor de rayos X Rigaku, last IV
- Espectrofotómetro infrarrojo Vertex 70, marca Bruker Optik GmbH
- Cromatografo Líquido de Alta Performance AF4 (Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, USA) con una membrana de 10 kDa, acoplado a un multiangle laser light scattering-MALLS (Dawn Heleos 8, Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, USA) y un detector de índice de refracción (1100 Generic RI, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA).
- Cromatografo Líquido de Alta Performancia de intercambio iónico acoplado a un detector de pulsos amperométricos (HPAEC-PAD) Dionex ICS 5000 equipado con automuestreador Dionex AS-AP (Thermo Scientific, Waltham, Massachusetts, USA), una columna CarboPac PA200 (3 x 250 mm) y una columna de guardia CarboPac PA200 (3 x 50 mm)
- Agitador magnético Heidolph MR Hei-Te
- Vortex (Wizard, Velt Scientifica, USA)
- Microscopio óptico marca Nikon Eclipse 90i (Nikon Corporation, Tokyo, Japan)
- Equipo de determinación de actividad de agua Aqualab series 4TE, Decagon devices Inc. WA, USA)
- Homogenizador de alta velocidad Ultraturrax (Heidolph, Germany)

3.3.3. Reactivos

- Ácido clorhídrico 37% (Merck Peruana S.A.)
- Dimetil sulfóxido 99,7% (Sigma Aldrich)
- Reactivo OSA (2-Octen-1-ylsuccinic anhydride), mezcla de cis y trans 97% (Sigma Aldrich)
- Metanol 99,9% (Merck Peruana S.A.)
- Etanol 99,9% (Merck Peruana S.A.)
- DPPH, 2,2- difenil-1-picril-hidrazil (Sigma Aldrich)
- Trolox, 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid (Sigma Aldrich)
- Reactivo Folin-Ciocalteu (Sigma Aldrich)
- Ácido gálico 97,5-102,5% (Sigma Aldrich)
- Acetato de sodio (Merck Peruana S.A.)
- Cloruro de potasio $\geq 99,0\%$ (Merck Peruana S.A.)
- Kit de megazyme de análisis de almidón total (Megazyme International Ltd)
- Kit megazyme de análisis de amilosa (Megazyme International Ltd)

3.4. MÉTODOS

3.4.1. Rendimiento en la extracción de almidones nativos

El rendimiento (R), expresado en porcentaje, se determinó mediante la relación entre el peso seco de almidón obtenido (AO) y el peso del tubérculo (PT). El cálculo se hizo de la siguiente manera:

$$R (\%) = \frac{AO}{PT} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

3.4.2. Contenido químico proximal

Se determinó el contenido de proteínas, grasa, cenizas (AOAC, 1995) y el contenido de carbohidratos por diferencia de los otros componentes. El contenido de humedad de los tubérculos y almidones fueron medidas por triplicado en una estufa a $120 \pm 1,0$ °C durante 4 a 8 h (AACC, 2000).

3.4.3. Transparencia de geles de almidones nativos

La transparencia de los geles (%) fue determinada utilizando el método descrito por Ramírez *et al.* (2014) con ligeras modificaciones, las cuales son descritas a continuación. Se preparó una dispersión de almidón en agua al 1 por ciento y se calentó a 95 °C agitando a 500 rpm cada 5 minutos en un vortex (Wizard, Velt Científica, USA). Después de enfriar las muestras se realizó la lectura de transmitancia (T) a 650 nm y como blanco se usó agua destilada.

3.4.4. Pureza del almidón

La pureza del almidón (%) fue medida mediante el tratamiento del almidón con KOH 1 M, con posterior hidrólisis con una mezcla de amilasa y amiloglucosidasa utilizando el kit de Megazyme International Ireland Ltd, para muestras con almidón resistente.

3.4.5. Contenido de amilosa y amilopectina

El contenido de amilosa y amilopectina (%) fue determinado utilizando el kit Megazyme International Ireland Ltd, que utiliza concanavalina A (Con-A) para separar la amilopectina de la amilosa. La amilopectina fue precipitada con la Con-A, para ser posteriormente separada por centrifugación. La amilosa en solución fue hidrolizada con una mezcla de amilasa/amiloglucosidasa y determinada por la relación de absorbancia por GOD-POD (método de determinación de glucosa enzimática en presencia de peroxidasa) a 510 nm y almidón total (Megazyme International Ireland, 2011).

3.4.6. Digestibilidad del almidón nativo

Los almidones crudos y gelatinizados se analizaron mediante el método de Englyst *et al.* (1992) con ligeras modificaciones reportadas previamente por Hoyos-Leyva *et al.* (2017a), las cuales son descritas a continuación. Se preparó una mezcla de α -amilasa pancreática y amiloglucosidasa antes de cada prueba de digestión de la siguiente manera: α -amilasa pancreática (0,4 g) se dispersó en agua destilada (2,6 mL) y se centrifugó a 4 000 xg durante 10 min. El sobrenadante (1,89 mL) se transfirió a un vaso de precipitados y se mezcló con una solución de amiloglucosidasa (0,098 mL de enzima y 0,2 mL de agua destilada). Para almidones gelatinizados, 200 mg (en seco y en base a la pureza) de los polvos de almidón se pesaron en un tubo de ensayo de vidrio de 15 mL, se añadieron pequeñas barras de agitación magnética y 2 mL de agua destilada. Los tubos se sellaron, y los contenidos se mezclaron con un mezclador de vórtice. Los tubos se calentaron en un baño de agua en ebullición con agitación magnética continua a velocidad máxima durante 20 min. Después de la

gelatinización, los tubos se colocaron en un baño de agua a 37 °C durante 10 min para equilibrar la temperatura. A continuación, se añadieron 4 mL de agua para la dispersión del gel.

Luego, 1 mL de acetato de sodio (0,5 M, pH: 5,2), 6 perlas de vidrio y 2 mL de solución de enzima se agregaron a cada tubo, que se incubaron en un baño de agua con agitación (37 °C, 160 golpes min⁻¹) (Lab-Line Instruments, Model 3545, Melrose, IL, EE. UU.). Se tomaron alícuotas (0,05 mL) a intervalos de 1 minuto entre muestras y fueron mezclados con 0,95 mL de etanol (80 por ciento). El contenido de glucosa hidrolizada se midió con el reactivo de glucosa oxidasa-peroxidasa. Se realizó la clasificación de almidón basada en la velocidad de hidrólisis fue la siguiente: almidón de rápida digestión (RDS, digerido en 20 min), almidón de digestión lenta (SDS, digerido entre 20 y 120 min) y almidón resistente (RS, no digerido después de 120 min). El RDS, SDS y RS fueron determinados en porcentaje basándose en la velocidad de hidrólisis anteriormente mencionada. Para los almidones crudos (nativos) se siguió el procedimiento de digestión enzimática sin los pasos de gelatinización. Los volúmenes de agua añadidos fueron iguales para los almidones crudos y gelatinizados.

3.4.7. Tamaño y morfología de los almidones nativos

Para la captura de las microfotografías de los almidones se utilizó la metodología propuesta por Hoyos-Leyva *et al.* (2017a). Para ello, se usó un microscopio electrónico de barrido (Carl Zeiss EVO MA10, Germany), las muestras de almidones nativos y modificados fueron secadas y colocadas en una cinta de carbón; luego esta cinta se fue puesta en las celdas del microscopio. La lámpara utilizada fue de exabromuro de lantano y se trabajó a una potencia de 15 a 20 kV, las imágenes se procesaron utilizando el software Carl Zeiss Microscopy. Para la captura de las fotografías de luz polarizada, la muestra de almidón se colocó directamente en una lámina porta objeto y se observó a 20x en un microscopio óptico marca Nikon Eclipse 90i (Nikon Corporation, Tokyo, Japan).

3.4.8. Distribución del tamaño del gránulo de almidón

La distribución del tamaño de partícula se realizó por difracción de rayos laser utilizando el equipo Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, UK), las muestras de almidón fueron colocadas en el equipo, luego se adicionó agua como agente dispersante. El coeficiente de refracción utilizado fue de 1,33 para todas las mediciones. Los tamaños fueron registrados de 0,02 a 1 000 µm (Hoyos-Leyva *et al.*, 2017a). La distribución

de tamaño de los gránulos de los almidones se realizó mediante el porcentaje de volumen ocupado por los gránulos de almidón (equivalente a una esfera); las gráficas y diámetro promedio del gránulo de almidón se determinó utilizando el Software del equipo.

3.4.9. Determinación del grado de sustitución de almidones esterificados por OSA

El grado de sustitución con OSA (DS) se determinó mediante el método propuesto por Timgren *et al.* (2013) y Song *et al.* (2006), con algunas modificaciones que se detallan a continuación. Se dispersaron 1,25 g (peso seco) almidón OSA en 12,5 mL de HCl 0,1 mol/L y se agitó durante 30 minutos. La suspensión se centrifugó a 3 000 x g durante 10 minutos, luego se lavó el sedimento con 25 ml de etanol (90%) y con agua destilada por tres veces. Posteriormente, se suspendió el almidón en 75 mL de agua y se calentó a ebullición en un baño de agua hirviendo durante 10 minutos y se enfrió a temperatura ambiente. La solución de almidón se tituló con NaOH 0,1 mol/L en un pH metro hasta pH 8,3. Se realizó un blanco con almidón nativo de la misma variedad que el almidón OSA como muestra. El grado de sustitución de OSA (número de grupos OSA/unidad de glucosa anhidra) en los gránulos de almidón se calculó utilizando la ecuación 2.

$$DS = \frac{0,162 \times (A \times M)/W}{1 - [0,210 \times (A \times M)/W]} \dots\dots\dots (2)$$

Donde:

A= Es el gasto de NaOH del almidón modificado menos el almidón nativo

M= Molaridad del NaOH

W= Es el peso seco (g) del almidón

3.4.10. Propiedades térmicas

Para la determinación de las propiedades térmicas de los almidones como la temperatura inicial de gelatinización (Ti), temperatura de gelatinización (Tg), temperatura final de gelatinización) y entalpía de gelatinización, se utilizó la metodología propuesta por Paredes-López *et al.* (1994) y para ello se usó un calorímetro diferencial de barrido (DSC, TA Instrument, Q20, New Castle, NJ, USA). Se pesaron 2 mg de almidón en una celda aluminio y se adicionó 7 µL de agua, luego se cerraron las celdas con su respectiva tapa. Posteriormente, se colocó en el calorímetro y se calentó de 30 °C a 120 °C a una velocidad

de calentamiento de 10 °C/min. Los datos y gráficas se obtuvieron utilizando el software del calorímetro.

3.4.11. Dependencia del tiempo de las pastas

Las mediciones reológicas fueron llevadas a cabo con un esfuerzo cortante controlado (σ) en el reómetro híbrido (modelo DHR 3, TA Instruments, USA), utilizando una geometría estriada plato-plato (40 mm de diámetro). La separación entre platos (gap) fue 1,0 mm. Suspensiones de almidón de 4 por ciento w/w fueron colocadas en un baño de agua a 90 °C y fueron agitadas por 30 min. Después, se colocaron en el reómetro híbrido y fueron mantenidas a 25 °C por 5 min, posteriormente las pastas se sometieron a cizallamiento constante a 300 s⁻¹ durante 5 min. Se registraron los datos de esfuerzo cortante (σ , Pa), esfuerzo cortante de equilibrio (σ_e , Pa), esfuerzo cortante máximo (σ_{max} , Pa) y tiempo (t, s) y se aplicaron los modelos dependientes del tiempo (Tabla 2). Los parámetros de los modelos dependiente del tiempo son: B y a, parámetros que indican la cantidad de estructura degradada durante la cizalladura; A y P, parámetros que indican la velocidad de degradación de la estructura; k, parámetro muestra la destrucción estructural y los parámetros del Herschel-Bulkley son: σ_0 (esfuerzo inicial, Pa), K (índice de consistencia, Pa.sⁿ) y n (índice de flujo).

Tabla 2. Modelos reológicos dependientes e independientes del tiempo

Ecuación	Modelo
Modelos dependientes del tiempo	
Weltman	$\sigma = A - B \ln t$
Hahn	$\log(\sigma - \sigma_e) = P - at$
Figoni-Shoemaker	$\sigma = \sigma_e + (\sigma_{max} - \sigma_e) \exp(-kt)$
Modelo independientes del tiempo	
Herschel-Bulkley	$\sigma = \sigma_0 + K\dot{\gamma}^n$

Fuente: Choi y Yoo (2004); Cruz *et al.* (2016)

3.4.12. Propiedades reológicas

Para la evaluación de las propiedades reológicas se realizó el mismo procedimiento de la preparación de la muestra descrita en k, se utilizó la misma geometría y separación entre placas; luego fueron colocadas dentro el reómetro y los experimentos de cizallamiento en estado estacionario se llevaron a cabo siguiendo la metodología propuesta por Alvarez *et al.* (2017), con ciertas modificaciones que se describen a continuación. Se utilizó un intervalo

de razón de corte ($\dot{\gamma}$) de 0,01-100 s⁻¹. Seguido, se utilizó un protocolo escalonado decreciente logarítmico (100-0,01 s⁻¹) y se determinó el comportamiento del fluido utilizando la ecuación de Herschel-Bulkley (Tabla 2) y la curva de bajada de acuerdo a lo descrito por Cruz *et al.* (2016).

3.4.13. Propiedades viscoelásticas

El reómetro, la geometría, separación de platos y preparación de muestra fueron las mismas que la sección I. Para la determinación de propiedades viscoelásticas se utilizó el barrido de tensión oscilatoria y el barrido de frecuencia oscilatoria y se usó la metodología propuesta por Pycia *et al.* (2015), con ciertas modificaciones que se detallan a continuación. Se realizaron barridos de tensión oscilatoria de 0,01 a 100 Pa a una frecuencia de 1 Hz para determinar el rango viscoelástico lineal de las pastas. Para ello, se realizaron mediciones de barrido de frecuencia a 1 Pa de tensión oscilatoria (intervalo viscoelástico lineal). La frecuencia oscilatoria (ω) varió de 0,01 a 10 Hz. Luego, fueron registrados los módulos de almacenamiento (G'), módulos de pérdida (G'') y las viscosidades complejas (η^* , respuesta antes esfuerzos de corte oscilatorio) de las pastas de almidones de tubérculos andinos en función de la frecuencia de oscilación (ω).

3.4.14. Propiedades de formación de pasta de los almidones

Las propiedades de formación de pasta de los almidones se obtuvieron usando un reómetro (Ar-1500ex, TA Instruments, SA), equipado con una celda y paleta para almidón. Se preparó una solución de almidón de OA y OR a una concentración de 12 por ciento p/p. La metodología seguida fue la de Pérez-Gallardo *et al.* (2012), para ello la suspensión de almidón se agitó a 500 s⁻¹ durante la prueba. Primero las muestras se mantuvieron a 40 °C durante 600 s, luego se calentaron a 95 °C a una velocidad de calentamiento de 7,5 °C/min, y se mantuvieron a 95 °C durante 600 s, luego se enfriaron a 50 °C a una velocidad de enfriamiento de 7,5 °C/min y mantuvo a esta temperatura por 120 s. Se registró la temperatura de gelatinización (T_g , °C), viscosidad pico (VP, Pa.s), viscosidad mínima (VM, Pa.s), viscosidad final (VF, Pa.s), viscosidad de breakdown (VBD, Pa.s) y viscosidad de setback (VSB, Pa.s) de la pasta.

3.4.15. Espectro infrarrojo de los gránulos de almidón

Para realizar la medición del espectro de absorción en el infrarrojo, se utilizó un espectrofotómetro marca Vertex 70 FT-IR (Bruker Optik GmbH., Ettlingen, Germany)

equipado con un detector telurio cadmio mercurio y un divisor de haz de KBr provisto de un accesorio ATR con un cristal de diamante y un ángulo de incidencia de 45°. Las muestras de almidones se colocaron directamente en el equipo y se colectaron los espectros usando 50 escaneos a una resolución espectral de 1 cm⁻¹ sobre la región de número de onda de 4 000 a 400 cm⁻¹. Se tomaron tres espectros por muestra y se promediaron. El análisis fue realizado utilizando el software OPUS version 7.0 (Hoyos-Leyva *et al.*, 2017a). Para la determinación del orden molecular de corto alcance de los almidones, se utilizaron las absorbancias de los números de onda de 1047 cm⁻¹, 1022 cm⁻¹ y 995 cm⁻¹. Posteriormente, se relacionaron estas absorbancias para obtener los ratios R₁ (Abs₁₀₄₇/Abs₁₀₂₂) y R₂ (Abs₉₉₅/Abs₁₀₂₂).

3.4.16. Difractogramas y cristalinidad de los gránulos de almidón

Las muestras finamente molidas fueron acondicionadas en una campana desecadora conteniendo una solución de sulfato de potasio saturada durante 5 días. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos sobre un difractómetro (Rigaku, ultima IV) con un detector D/tex ultra operando a 35 kV y 15 mA, con un radiación alfa de CuK a una longitud de onda de 0,15406 y de 5° a 70° sobre un escala de 2θ con tamaño de paso de 0,02°. El nivel de cristalinidad fue determinado del difractograma por el cálculo correspondiente al pico cristalino del área total (Hoyos-Leyva *et al.*, 2017b).

3.4.17. Distribución del tamaño de cadenas de amilopectina

La distribución de tamaños de cadena de amilopectina de los almidones desramificados por isoamilasa fue determinada por Cromatografía de intercambio iónico de alta eficiencia acoplada a un detector de pulsos amperométricos (HPAEC-PAD) Dionex ICS 5000 equipado con automuestreador Dionex AS-AP (Thermo Scientific, Waltham, Massachusetts, USA), utilizando una columna CarboPac PA200 (3 x 250 mm) y una columna de guardia CarboPac PA200 (3 x 50 mm) de acuerdo al método reportado por Hoyos-Leyva *et al.* (2017c).

Para la preparación de la muestra se utilizó la metodología propuesta por Chávez-Murillo *et al.* (2008), en la cual 3,2 mL de agua desionizada fue adicionada a 10 mg de almidón y la mezcla fue calentada en un baño de agua hirviendo con agitación por 1 h. Después se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó 0,4 mL de 0,1 M de buffer acetato a pH 3,5 y 5 mL de isoamilasa (EC 3.2.1.68) (59,000 U/mg Hayashibara Biochemical Laboratories, Okayama, Japan). La mezcla fue incubada a 40 °C por 4 h en un baño de agua con agitación. Luego, la

enzima fue inactivada por la neutralización con 0,21 mL de 0,2 M de NaOH y el calentamiento de la muestra en un baño de agua hirviendo por 15 min. Posteriormente, la muestra fue enfriada por 5 min y filtrada a través de un filtro de jeringa 0,45 mm de tamaño de poro y 0,6 mL del filtrado fue transferido al automuestreador para la inyección. El potencial y los periodos de tiempo para la detección de pulsos amperométricos fueron: E₁, +0,10 V por 0,4 s; E₂, -2,0 V por 0,02 s; E₃, +0,60 V por 0,01 s; E₄, -0,10 V por 0,07 s. Dos eluyentes fueron usados como fase móvil: eluyente A (150 mM de hidróxido de sodio) y eluyente B (150 mM de hidróxido de sodio conteniendo 500 mM de acetato de sodio). El flujo fue de 0,5 mL/min y el gradiente de los eluyentes fue: 95 por ciento de eluyente A por 5 min, 60 por ciento a 18 min, 15 por ciento a 55 min y 95 por ciento a 75 min. Los datos fueron procesados con el software Chromeleon v. 6.80 SR11 (Thermo Scientific, Waltham, Massachusetts, USA).

3.4.18. Peso molecular de los almidones nativos de tubérculos andinos

Para la determinación del peso molecular de los almidones nativos de tubérculos andinos, se pesó 0,500 g de almidón y se agregó 20 mL de DMSO al 95 por ciento y se agitó por 4 días a 4 °C. Posteriormente se preparó una solución de 180 mL de etanol al 95 por ciento a 4 °C y se agregó lentamente la solución de almidón, se mantuvo en agitación por 5 min y se almacenó toda la noche a temperatura ambiente. Luego, se centrifugó a 13 000 rpm por 10 min y se eliminó el sobrenadante y se resuspendió el almidón en 60 mL de etanol. Posteriormente se centrifugó y esta operación se repitió por 3 veces, seguidamente se lavó con etanol, acetona (dos veces) y etér etílico en orden correlativo. El residuo obtenido secó a temperatura ambiente y se guardó en un recipiente hermético.

Para el análisis de peso molecular y radio de giro de las moléculas de amilosa y amilopectina se utilizó un sistema cromatográfico AF4 (Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, USA) acoplado a un láser multiángulo laser light scattering-MALLS (Dawn Heleos 8, Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, USA) y el detector de índice de refracción-RID (1100 Generic RI, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Las condiciones de flujo fueron 1 mL/min para el detector, 1 min de tiempo de inyección y 32 min de elución. El eluyente fue agua grado con 0,02 por ciento de azida de sodio. El peso molecular promedio (Mw) y radio de giro (Rz) fueron calculados usando ASTRA[®] Version 5.3.1.5 software (Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, USA). El método de Berry y de segundo orden polinomial fueron utilizados (Hoyos-Leyva *et al.*, 2017c).

3.4.19. Contenido de antocianinas

La cuantificación de antocianinas fue llevada a cabo utilizando el método de pH diferencial descrito por Lee *et al.* (2005), utilizando los sistemas buffer de cloruro de potasio a pH 1,0 y buffer acetato a pH 4,5, utilizando 100 mg de atomizados. Así mismo, para la determinación de antocianinas del extracto de mashua morada se utilizaron 100 µL de muestra y se siguió el mismo procedimiento descrito que para los atomizados.

El contenido de antocianinas fue calculado como cianidina-3-glucosido de acuerdo a la ecuación 2: Donde A, $(A_{520 \text{ pH } 1.0} - A_{700 \text{ pH } 1.0}) - (A_{520 \text{ pH } 4.5} - A_{700 \text{ pH } 4.5})$; ϵ (coeficiente de extinción molar) = 26,900 L/mol/cm para cianidina-3-glucosido; l, longitud de la cubeta en cm; M (peso molecular) = 449.2 g/mol para cianidina-3-glucosido; D, factor de dilución; 10^3 , conversión de gramo a miligramo.

$$\text{Concentración } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{A}{\epsilon l} \times 10^3 \times \text{MW} \times D \dots \dots (3)$$

3.4.20. Eficiencia de encapsulación

La eficiencia de encapsulación fue determinada utilizando el contenido total de antocianinas (CTA) y el contenido de antocianinas en la superficie (CAS) de las microcápsulas de acuerdo al método propuesto por Idham *et al.* (2011) y Aguilar-Tuesta *et al.* (2018). Para la determinación de CTA, 30 mg de microcápsulas fueron pesadas y se les adicionó 3 mL de agua destilada y se mezclaron en un vortex por 20 min. Luego fueron centrifugadas a 3 000 xg por 4 min a 20 °C. Para la extracción de CAS, 30 mg de muestra fueron lavadas con 3 mL de etanol (96 por ciento) en un vortex por 1 min y seguidamente fueron centrifugadas a 3 000 xg por 4 min a 20 °C

La cuantificación de antocianinas se realizó por el método descrito en la parte 3.4.19. Para ello, una alícuota de 200 µL del extracto fue transferido a un tubo de 10 mL y se adicionó 2,5 mL del buffer correspondiente y la absorbancia fue medida a 520 y 700 nm por espectrofotómetro UV-visible. La eficiencia de encapsulación (EE) fue calculada de acuerdo a la ecuación 4.

$$\text{EE (\%)} = \frac{(\text{TAC} - \text{SAC})}{\text{TAC}} \times 100 \dots (4)$$

3.4.21. Capacidad antioxidante

La actividad antioxidante fue determinada por método de captura del radical libre DPPH por parte de los antioxidantes presentes en la muestra y de acuerdo a Brand-Williams *et al.* (1995). Para ello, los extractos atomizados de mashua morada fueron reconstituídos por la adición de 3 mL de metanol al 70 por ciento a 30 mg de polvo y rápidamente las muestras fueron homogenizadas en un vortex y centrifugadas a 3 000 xg por 5 min a 4 °C.

Alícuotas de 100 µL del extracto reconstituido fueron adicionadas a 3,9 mL de una solución metanólica de DPPH (6×10^{-5} M) seguida de agitación en un vortex. La reacción fue llevada a cabo en oscuridad a temperatura ambiente por 60 min, luego la absorbancia fue medida a 515 nm. Para la determinación de la capacidad antioxidante se construyó una curva de calibración con soluciones metanólicas de Trolox, variando la concentración de 20 µM a 400 µM. Las muestras fueron analizadas por duplicado y los resultados fueron expresados como µmol Trolox Equivalente (TE) por gramo of extracto seco. Para ello, se preparó una solución patrón de Trolox de 0,4 mM o 400 µM (10 mg de Trolox en 100 mL de agua destilada $PM_{\text{Trolox}}=250,29$ g/mol). Así mismo, para la determinación de la capacidad antioxidante del extracto de mashua morada se utilizaron 100 µL de muestra y se siguió el mismo procedimiento descrito que para los atomizados.

3.4.22. Contenido de fenoles totales

El contenido total de fenoles fue analizado usando el método reportado por Singleton *et al.* (1999) y Heimler *et al.* (2005) basado en el método de Folin–Ciocalteu, que consiste en la reducción del reactivo por los compuestos fenólicos con el consecuente formación de un complejo color azul. Para la extracción de los fenoles totales, 30 mg de muestra atomizada fue homogenizada por 5 min con 3 mL de metanol al 70 por ciento) en un vortex y rápidamente la suspensión fue centrifugada a 3 000 xg por 5 min a 4 °C. Para la cuantificación de fenoles totales, 3 mL de agua destilada y 250 µL de reactivo de Folin–Ciocalteu (Sigma-Aldrich, Alemania) fueron adicionados a 100 µL de sobrenadante. Luego se adicionó 750 µL de una solución acuosa de carbonato de sodio al 7,5 por ciento y se dejó en oscuridad por 8 min. Posteriormente se ajustó el volumen final a 5 mL. Las muestras se dejaron en reposo por 2 h a temperatura ambiente en oscuridad y luego fueron medidas a 765 nm en un espectrofotómetro UV-visible.

El contenido de fenoles totales fue expresado en mg de ácido gálico equivalente por gramo de muestra, utilizando una curva de calibración de 20 a 500 µg de ácido gálico/mL. Para ello

se preparó una solución patrón de 2 000 µg/mL de ácido gálico (50 mg en 25 mL de agua destilada) y se realizaron diluciones de 20 a 50 µg/mL de ácido gálico. Así mismo, para la determinación del contenido de fenoles totales del extracto de mashua morada se utilizaron 100 µL de muestra y se siguió el mismo procedimiento descrito que para los atomizados.

3.4.23. Actividad de agua (a_w)

La actividad de agua (a_w) de los atomizados fue determinada en un medidor de actividad de agua (Aqualab series 4TE, Decagon devices Inc. WA, USA) a $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Se expresaron en valores comprendidos entre 0 y 1

3.4.24. Higroscopicidad

La higroscopicidad fue determinada a $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando 1 g de muestra atomizada, la cual fue colocada en una placa y puesta en un desecador conteniendo una solución saturada de NaCl (76 por ciento de humedad relativa). Después de 10 días, la muestra fue pesada y se la higroscopicidad se expresó en g de agua por g de sólidos secos (base seca) (Pires y Pena, 2017).

3.4.25. Solubilidad

La solubilidad de los atomizados fue determinado mediante el procedimiento descrito por Pires y Pena (2017) y Kuck y Noreña (2016). Para ello, 1 g de atomizado fue adicionado a 12 mL de agua a $25\text{ }^\circ\text{C}$ en un tubo de 15 mL. La mezcla fue intermitentemente agitada en un vortex durante 30 min y centrifugada a 3000 xg por 15 min, El sobrenadante fue cuidadosamente transferido dentro de una placa Petri y secada en $105\text{ }^\circ\text{C}$ hasta peso constante. La solubilidad en porcentaje fue determinada por diferencia de peso del residuo seco y peso utilizado en base seca.

3.4.26. Morfología de la muestra atomizada óptima

Para la captura de las microfotografías de los almidones se usó un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss EVO MA10, las muestras de atomizados fueron colocadas en una cinta de carbón; luego se colocaron en las celdas del microscopio. La lámpara fue de exabromuro de lantano y se trabajó a una potencia de 15 a 20 kV, las imágenes se procesaron utilizando el software Carl Zeiss Microscopy.

3.4.27. Distribución de tamaño de partícula

La distribución del tamaño de partícula se realizó por difracción de rayos laser utilizando el Mastersizer 3000, las muestras de atomizados fueron colocadas en el equipo con alcohol isopropilico como agente dispersante. Los tamaños fueron registrados de 0,02 a 1 000 µm.

La distribución de tamaño de los gránulos de los almidones se realizó mediante el porcentaje de volumen ocupado por los gránulos de almidón (equivalente a una esfera); las gráficas y diámetro promedio del gránulo de almidón se determinó utilizando el Software del equipo.

3.4.28. Determinación de isothermas de adsorción

Para la obtención de las isothermas de adsorción se siguió la metodología propuesta por Souza *et al.* (2013), para ello se pesó 1 g de la muestra atomizada y fue sometida a deshidratación complementaria en un desecador conteniendo silica gel a temperatura ambiente por un periodo de 24 h, seguidamente las muestras fueron colocadas en un desecador conteniendo agua en la base y se llevó a la temperatura de trabajo (25 °C). Las muestras fueron retiradas en tiempos crecientes (pseudo-equilibrio) para determinar la humedad por diferencia de masa y se determinó la actividad de agua utilizando un hidrómetro Aqualab 4TE.

3.4.29. Índice de emulsificación

El índice de emulsificación de las muestras fue expresado como el volumen de la emulsión formada relacionado al volumen total de la solución (Bello-Pérez *et al.*, 2015). En este trabajo, el área transversal de los tubos de vidrio fueron considerados constantes. El índice de emulsificación (EI) fue calculado utilizando la ecuación 5.

$$EI = \frac{\text{Altura de la capa crema}}{\text{Altura total de la emulsión}} \dots (5)$$

3.4.30. Microfotografías de las emulsiones

Las microfotografías de luz polarizada fueron determinadas tomando las muestras de la emulsión con una espátula y colocándolas directamente en una lámina porta objeto y se observó directamente a 4x y 10x en un microscopio óptico marca Nikon Eclipse 90i (Nikon Corporation, Tokyo, Japan).

3.4.31. Propiedades reológicas de emulsiones

Las emulsiones preparadas con 300 mg/kg of almidones nativos y OSA fueron colocados en un reómetro híbrido y mantenidos a 25 °C por 2 min. Después, Las muestras fueron agitadas en estado estacionario en un intervalo de corte de 0,01-100 s⁻¹ utilizando una geometría de cono-plato (40 mm de diámetro, 100 mm de separación de platos y 3° de ángulo). Las propiedades viscoelásticas fueron determinadas usando un barrido de tensión oscilatoria de 0,01 a 100 Pa y frecuencia de 1 Hz. Posteriormente, las mediciones de barridos de frecuencia fueron realizadas a 1 Pa de tensión oscilatoria (rango de viscosidad lineal) y la frecuencia

oscilatoria (ω) fue aplicada de 0,01 a 10 Hz utilizando la misma geometría y separación de platos para las propiedades de corte.

3.5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la Figura 5 se muestra el esquema experimental que se desarrolló durante el trabajo de investigación, la que se llevó a cabo en tres etapas. La primera consistió en extraer y caracterizar almidones nativos de tubérculos andinos de mashua amarilla, oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo. En una segunda etapa se seleccionaron los almidones nativos, teniendo en cuenta el mayor rendimiento de extracción y la menor viscosidad de formación de pasta. Luego, los almidones nativos seleccionados se modificaron y caracterizaron y se seleccionaron de acuerdo a las características para ser agentes encapsulantes. En la tercera etapa, se aplicaron los almidones modificados mediante la extracción de compuestos bioactivos de mashua morada, los cuales fueron microencapsulados en un proceso de atomización utilizando los almidones modificados seleccionados y se determinó la eficiencia de encapsulación, el contenido de fenoles totales, capacidad antioxidante, actividad de agua, higroscopicidad y solubilidad de polvos obtenidos. Así mismo, en esta etapa, se aplicaron los almidones modificados y se evaluaron las propiedades de formación de emulsión.

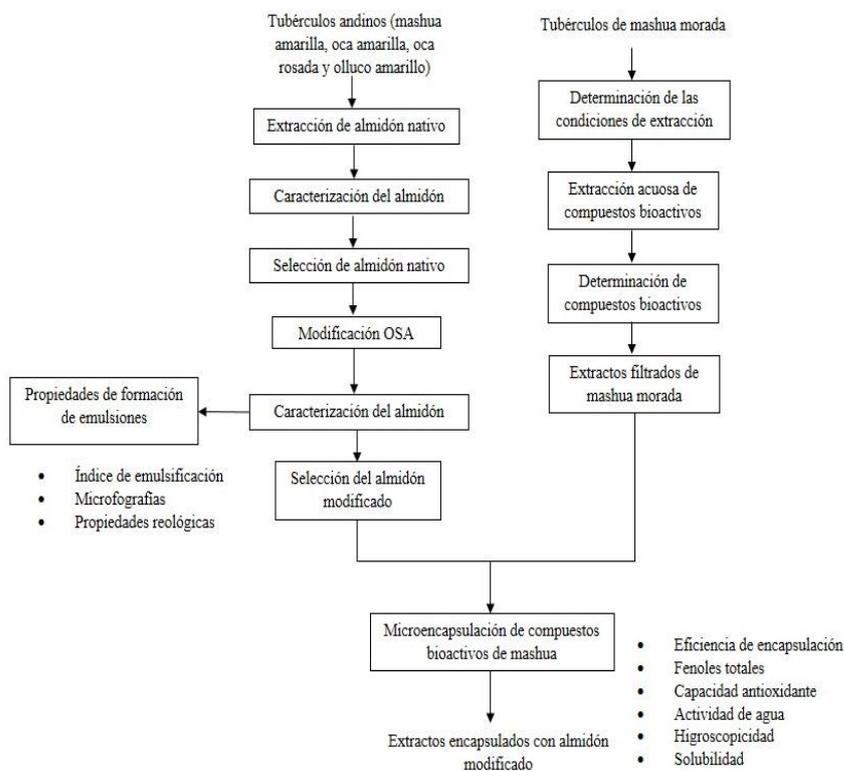


Figura 5. Esquema experimental del trabajo de investigación

3.5.1. Extracción de almidones nativos

Para la extracción de los almidones se utilizó la secuencia de la Figura 6. Previamente los tubérculos andinos fueron seleccionados y lavados con agua corriente. Se les redujo el tamaño utilizando una cortadora de papas en cubitos de 1 mm aproximadamente. Luego fueron filtrados utilizando un colador para separar la fibra. El líquido obtenido se dejó en reposo hasta la sedimentación del almidón, luego el agua residual fue removida. El almidón sedimentado fue lavado con agua corriente. Esta suspensión de almidón fue tamizada en un tamiz con tamaño de malla Tyler N° 100 (150 μm) y se dejó sedimentar, luego se realizó el lavado nuevamente. Esta operación se repitió dos veces o hasta la remoción de los residuos de fibra y partículas extrañas. Luego, se eliminó el agua de lavado y se secó a 40 °C por 48 h. Finalmente, el almidón seco se redujo de tamaño en un mortero y se almacenó en envases de vidrio a temperatura ambiente.

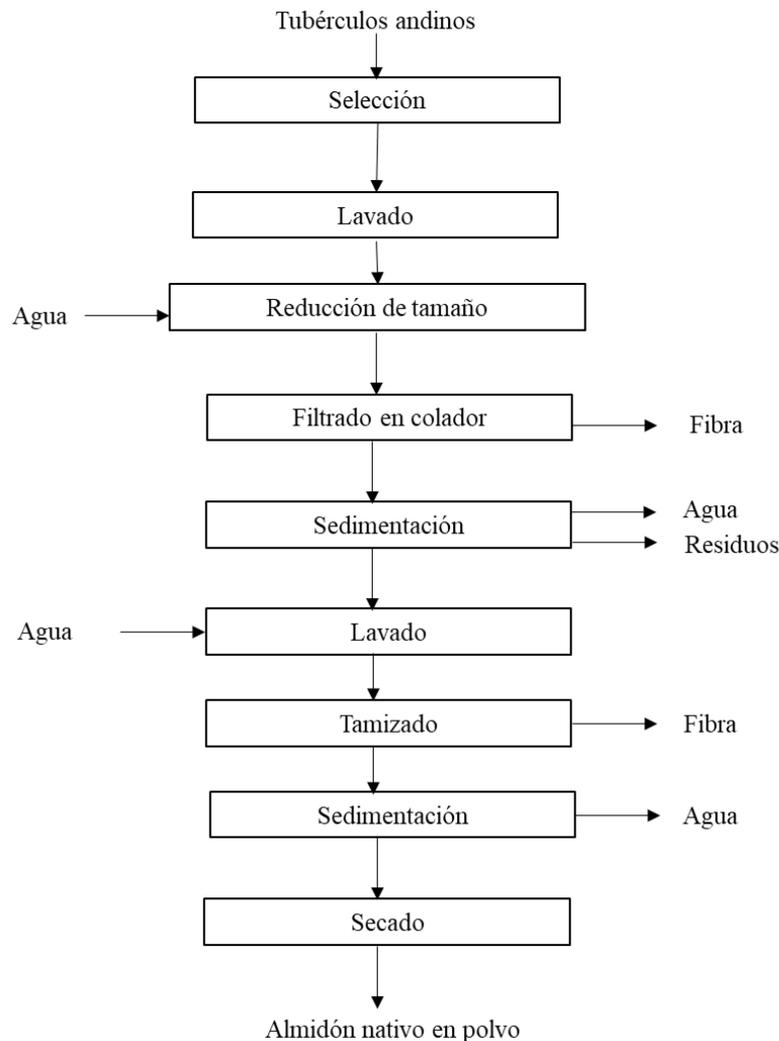


Figura 6. Flujo de extracción de almidón

3.5.2. Modificación de almidones: esterificación del almidón nativo por succinilización (OSA)

Los almidones nativos fueron seleccionados para la posterior modificación teniendo en cuenta el rendimiento de almidón extraído y la viscosidad máxima de las pastas. Puesto que durante la atomización los almidones pueden formar pastas a altas temperaturas de atomización y reducir el rendimiento y eficiencia de encapsulación. El proceso de modificación de los almidones seleccionados se llevó a cabo utilizando el método propuesto por Bello-Flores *et al.* (2014) con algunas modificaciones (Figura 7). Se preparó una suspensión mezclando 45 g de almidón en base seca con 100 mL de agua y con agitación magnética a 550 rpm. El pH se mantuvo entre 8,5 y 9,0 utilizando una solución acuosa de NaOH (5 g/100 mL). Se añadió 2 mL de anhídrido succínico n-octenil puro/50 g de almidón en base seca, gota a gota durante 2 h con agitación constante y la reacción se dejó en agitación durante un total de 6 h, manteniendo un pH entre 8, 5 y 9 utilizando una solución de NaOH (5 g/100 mL). A continuación, el pH fue llevado a $5,0 \pm 0,20$ con 5 por ciento (v/v) de solución acuosa de HCl y la suspensión se centrifugó durante 10 min a 6 000 rpm; el producto sólido se lavó tres veces con agua y una vez con acetona y se secó durante 24 h en un liofilizador a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Luego se molió y tamizó en una malla Tyler N° 100 (150 μm). Se eligieron los almidones de oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo que produjeron pastas con menores viscosidades y altos rendimiento de extracción de almidón nativo. El almidón de mashua amarilla no fue seleccionado para la modificación OSA debido a su bajo rendimiento y alta viscosidad de formación de pasta.

3.5.3. Microencapsulación de extractos de mashua morada

a. Preparación de los extractos de mashua

Para obtener los extractos de mashua morada fueron utilizados 3 kg de tubérculos de mashua morada limpios y sin daños físicos, los cuales fueron cortados en cubitos de 2 mm de arista aproximadamente y se colocaron en un recipiente oscuro. Luego, se les adicionó 4,5 L de agua destilada y la extracción por lixiviación fue realizada por remojo durante 24 horas a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posteriormente, los extractos fueron filtrados en gaza y tela organza y fueron centrifugados a 4 000 xg por 10 min para eliminar los residuos y material en suspensión. Seguidamente fueron nuevamente centrifugados a 4 000 xg por 10 min y el sobrenadante (extractos de mashua) fueron almacenados a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ en botellas de plástico de polietileno

tereftalato (PET) cubiertas con papel aluminio para su posterior uso. El contenido de sólidos solubles de los extractos fue aproximadamente de 2 grados Brix.

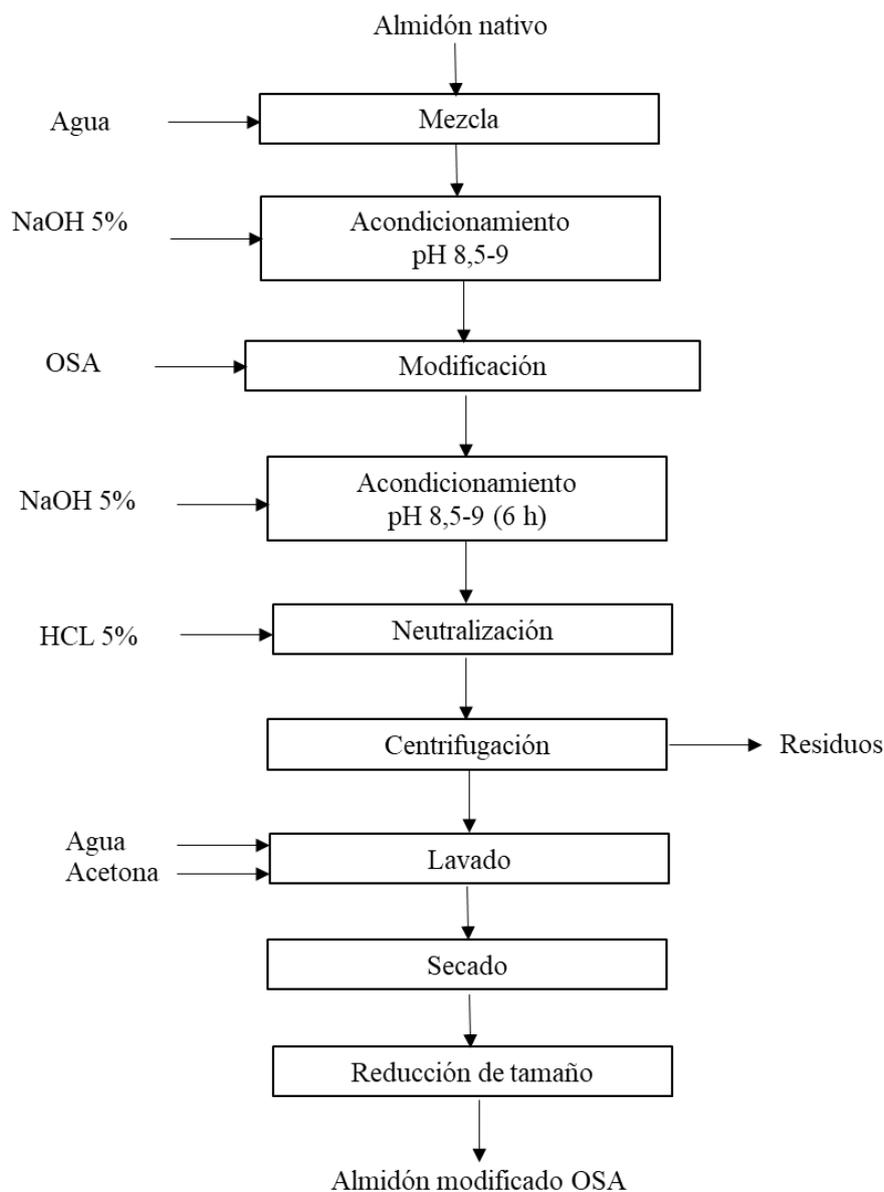


Figura 7. Flujo que describe la modificación de almidón OSA

b. Optimización de microencapsulación de los extractos de mashua morada

Para la selección del almidón modificado más apropiado para la microencapsulación, se realizó una atomización de extractos de mashua morada utilizando almidones nativos y modificados con OSA como agentes encapsulantes en una concentración al doble del Brix del extracto de mashua morada. Se seleccionó el almidón modificado que tuvo la mayor

eficiencia de encapsulación, contenido fenoles totales y capacidad antioxidante. El Almidón OSA seleccionado (base seca) fue adicionado a los extractos de mashua morada en los porcentajes de 2 a 12 por ciento (sección 3.5.) del total del volumen utilizado en la atomización (200 mL). Las suspensiones fueron homogenizadas a 4 000 rpm en un Ultraturrax (Heidolph, Germany) y atomizadas en un mini atomizador (B-290, BUCHI Labortechnik AG, Flawil, Switzerland) a las temperaturas de 120 °C a 160 °C de acuerdo al diseño experimental (Tabla 3 y Tabla 4). Las condiciones del proceso fueron 10 por ciento de alimentación, 35 m³/h (90 por ciento) de aspiración y 40 mm de flujo de aire. Posteriormente, las microcápsulas fueron colocadas en recipientes de vidrio con tapa y protegidas de la luz con papel aluminio y fueron almacenadas a temperatura ambiente hasta su posterior análisis.

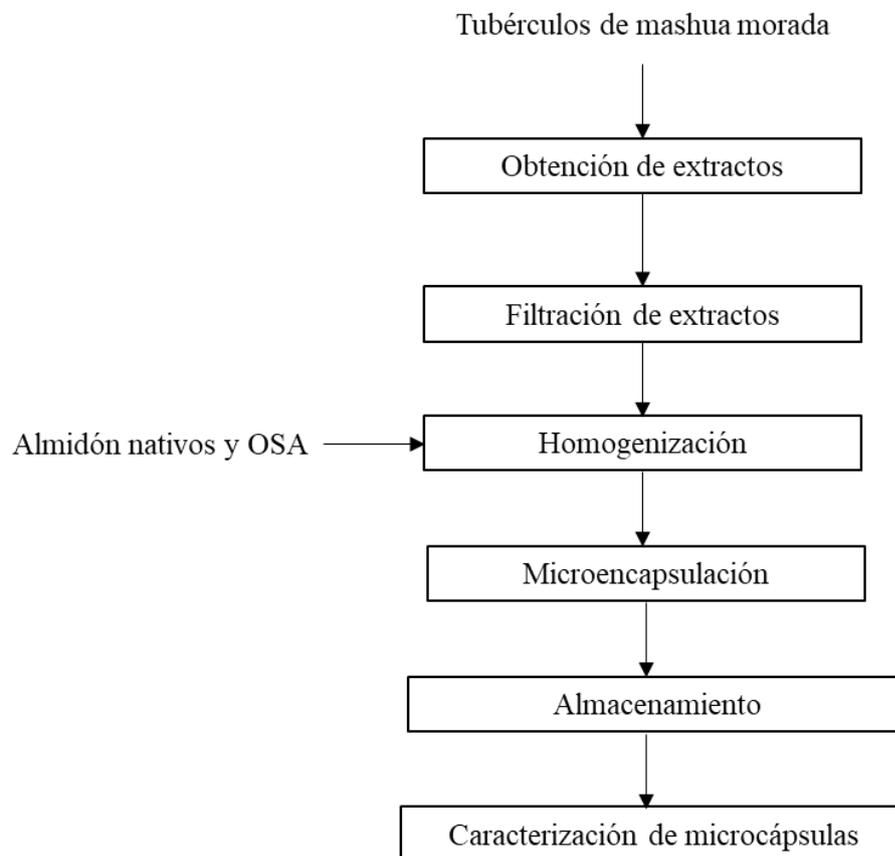


Figura 8. Esquema de microencapsulación de extractos

c. Caracterización del polvo atomizado óptimo

Al microencapsulado óptimo se le realizaron algunas pruebas como microfotografías por SEM, distribución de tamaño de partícula e isothermas de adsorción.

3.5.4. Emulsificación agua-aceite empleando almidones OSA

Las emulsiones fueron preparadas utilizando el método propuesto por Timgren *et al.* (2013) y Bello-Perez *et al.* (2015) con ciertas modificaciones. La fase continua de la emulsión fue hecha de 5 mmol/L de buffer fosfato a pH 7 y 0,2 mol/L NaCl, la fase dispersa fue aceite de soya. Cuatro mililitros de fase continua y concentraciones de almidón de 100, 150, 200, 250 y 300 mg/mL de aceite fueron mezclados en un vortex por 60 s. Después, 2 mL de la fase dispersa fue adicionada completamente y mezclada en un vortex por 60 s y la dispersión obtenida fue emulsificada en un homogenizador Ultraturrax (Heidolph, Germany) a 22 000 rpm por 60 s.

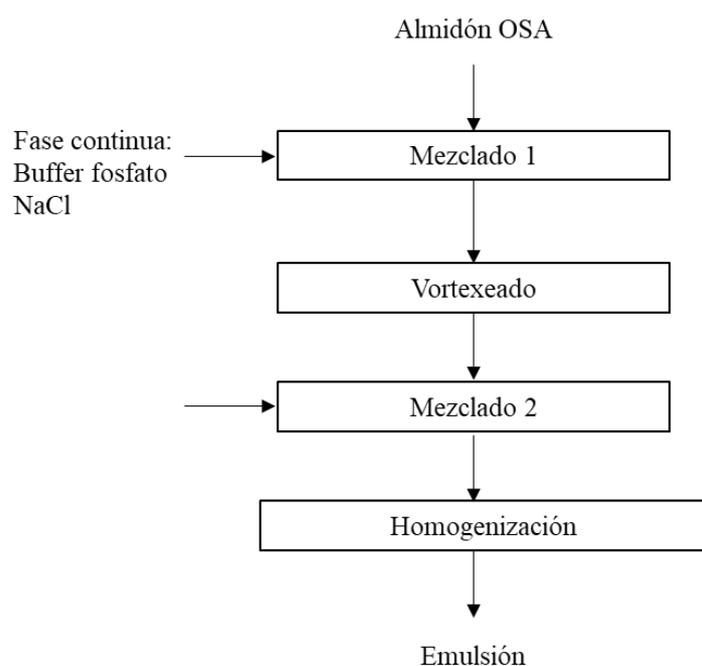


Figura 9. Diagrama de flujo para la formación de la emulsión.

3.6. DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO

En las dos primeras etapas se utilizó un diseño completamente al azar con tres repeticiones, donde los tratamientos fueron los almidones nativos de los tubérculos, almidones modificados, almidones para formación de emulsiones, etc. y se realizó en análisis de varianza para determinar si existió diferencia significativa entre las propiedades

fisicoquímicas y estructurales. Posteriormente, se realizó la comparación de medias de Tukey (Montgomery, 2011) de los datos obtenidos a fin de saber entre que medias de tratamientos existía diferencia significativa. Para ello, se utilizó el software SPSS 16,0.

Para la optimización de la microencapsulación se utilizó el Diseño DCCR (Diseño Central Compuesto Rotacional) con la Metodología de Superficie de Respuesta para de esta manera observar el efecto de la temperatura de atomización y la concentración de agente encapsulante (almidón modificado) en la eficiencia de encapsulación de antocianinas, contenido de fenoles totales, capacidad antioxidante, actividad de agua, higroscopicidad y solubilidad de los atomizados de extractos de mashua morada. El DCCR es un diseño factorial $2k$ y k es igual a 2, es decir 2 factores, 4 puntos centrales y $2k$ puntos axiales (4 puntos). El valor de alfa (α) para los puntos axiales se determinó mediante la ecuación 6.

$$\alpha = 2^{k/4} \dots\dots\dots (6)$$

Utilizando la ecuación 6, se calculó el valor codificado de los puntos axiales el cual fue de 1,41; la distribución de los niveles se muestra en el Tabla 3, estas temperaturas de entrada y las concentraciones de encapsulante se proponen tomando como referencia a Tonon *et al.* (2010). Se obtuvieron las combinaciones posibles para los factores, puntos centrales y puntos axiales y se trabajó con 12 ensayos que se muestran el Tabla 4.

Tabla 3. Variables y sus respectivos niveles para DCCR

Factores	Niveles				
	-1,41	-1	0	1	1,41
X1- Porcentaje de encapsulante (almidón modificado-OSA seleccionado)	2	3,5	7,0	10,5	12
X2- Temperatura (°C)	120	126	140	154	160

Las letras Y, Z, T, S, W, y V son el eficiencia de encapsulación de antocianinas, contenido de fenoles totales, capacidad antioxidante, actividad de agua, higroscopicidad y solubilidad.

Para la optimización se empleó la metodología RSM (Metodología de Superficie de Respuesta) de segundo orden (Montgomery, 2011). Se empleó el software Statistica 7,0 para realizar el análisis de varianza, la significancia de los coeficientes del modelo y la función deseabilidad para determinar los parámetros óptimos de las variables independientes (ecuación 7 y 8).

Tabla 4. Relación entre los niveles de las variables independientes y la variable de respuesta

Variables independientes			Variables respuesta					
Ensayos	X ₁	X ₂	(Y)	(Z)	(T)	(S)	(W)	(V)
1	-1	-1	Y ₁	Z ₁	T ₁	S ₁	W ₁	V ₁
2	1	-1	Y ₂	Z ₂	T ₂	S ₂	W ₂	V ₂
3	-1	1	Y ₃	Z ₃	T ₃	S ₃	W ₃	V ₃
4	1	1	Y ₄	Z ₄	T ₄	S ₄	W ₄	V ₄
5	-1,41	0	Y ₅	Z ₅	T ₅	S ₅	W ₅	V ₅
6	1,41	0	Y ₆	Z ₆	T ₆	S ₆	W ₆	V ₆
7	0	-1,41	Y ₇	Z ₇	T ₇	S ₇	W ₇	V ₇
8	0	1,41	Y ₈	Z ₈	T ₈	S ₈	W ₈	V ₈
9	0	0	Y ₉	Z ₉	T ₉	S ₉	W ₉	V ₉
10	0	0	Y ₁₀	Z ₁₀	T ₁₀	S ₁₀	W ₁₀	V ₁₀
11	0	0	Y ₁₁	Z ₁₁	T ₁₁	S ₁₁	W ₁₁	V ₁₁
12	0	0	Y ₁₂	Z ₁₂	T ₁₂	S ₁₂	W ₁₂	V ₁₂

$$D(x) = (d_1(x)^{w_1} x d_2(x)^{w_2} x \dots x d_r(x)^{w_r})^{1/\sum w_i} \dots \dots \dots (7)$$

$$d_i(x) = \begin{cases} 0, & \hat{y}_i(x) < LIE_i \text{ o } \hat{y}_i(x) > LSE_i \\ \left[\frac{\hat{y}_i(x) - LIE_i}{T_i - LIE_i} \right]^t, & LIE_i \leq \hat{y}_i(x) \leq T_i \\ \left[\frac{\hat{y}_i(x) - LSE_i}{T_i - LSE_i} \right]^u, & T_i < \hat{y}_i(x) \leq LSE_i \end{cases} \dots \dots \dots (8)$$

Donde:

D(x): Deseabilidad global de las variables de respuesta

d₁(x), d₂(x), ..., d_r(x): Deseabilidad individual de las variables de respuesta

w₁, w₂, ..., w_r: Pesos para las deseabilidades individuales

ŷ_i(x): Variable respuesta estimada

LIE_i: Límite de especificación inferior

LSE_i: Límite de especificación superior

T_i: Valor objetivo

t,u: Valores para la transformación

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. OBTENCIÓN DE LOS ALMIDONES NATIVOS

4.1.1. Composición química de los tubérculos andinos

La composición química de tubérculos de mashua amarilla, oca y olluco sin cáscara se muestran en el Tabla 5. Los tubérculos de mashua amarilla mostraron mayor contenido en humedad y proteínas. Tubérculos de oca rosada mostraron un mayor contenido en grasas, carbohidratos y cenizas. El mayor contenido en carbohidratos fue para tubérculos de oca amarilla, seguidos por oca rosada, olluco amarillo y mashua amarilla respectivamente. La diferencia en la composición química en los tubérculos andinos es debida a la especie vegetal. Resultados en composición química fueron similares a los obtenidos por Gross *et al.* (1989).

Tabla 5. Composición química de los tubérculos andinos

Características	Mashua amarilla	Oca rosada	Oca amarilla	Olluco amarillo
Humedad (g/100 g, bh)	88,43±0,45a	76,95±0,67b	74,70±0,38c	87,38±0,41a
Proteínas (g/100 g, bh)	0,98±0,004a	0,86±0,004c	0,73±0,008d	0,89±0,01b
Grasas (g/100 g, bh)	0,12±0,006b,c	0,16±0,004a	0,12±0,004c	0,14±0,004b
Carbohidratos (g/100 g, bh)*	9,84	21,34	23,90	10,94
Cenizas (g/100 g, bh)	0,52±0,007d	0,72±0,004a	0,68±0,005b	0,57±0,008c

Valores promedio de tres réplicas ± desviación estándar. *Se determinó por diferencia
Valores con la misma letra entre filas muestran que no existe diferencia significativa ($p < 0,05$).

4.1.2. Rendimiento en la extracción de almidón

El rendimiento de extracción de almidones fue mayor en tubérculos de olluco amarillo, seguido por tubérculos de oca amarilla, oca rosada y mashua (Tabla 6). Similares resultados fueron obtenidos por Valcarcel-Yamani *et al.* (2013) para tubérculos de mashua amarilla, oca amarilla y olluco amarillo. Sin embargo, estos rendimientos fueron menores a los obtenidos en otros almidones como tubérculos de papa (65-80 por ciento en peso seco), raíz de yuca (80 por ciento en peso seco), camote (55-69 por ciento en peso seco) (Rahman *et al.*, 2003; Ratnayake *et al.*, 2003). Estas diferencias pueden ser debido a las diversas fuentes de almidón que genéticamente se predisponen a un mayor contenido de este carbohidrato de reserva.

Un factor importante para la extracción del almidón es la facilidad con que este es separado de la pulpa y está relacionada principalmente con la distribución del tamaño del gránulo y cuanto menor tamaño tienen el gránulo más difícil es su sedimentación (Hoover, 2001) y esto se pudo apreciar al distribución de tamaño de los gránulos de almidón de los tubérculos andinos (Figura 10), donde los gránulos de mashua mostraron el menor diámetro promedio de gránulos. Este hecho puede estar relacionado con lo observado en el proceso de extracción de almidón de mashua que presentó menor capacidad de sedimentación con un mayor tiempo para completar este proceso. El procedimiento de extracción utilizado, permitió eliminar ciertos compuestos como pigmentos y fibra presentes en los tubérculos andinos y no afectó el rendimiento de extracción, debido a la facilidad de extracción del almidón de los tubérculos andinos y, por ello, normalmente se utiliza este método de extracción de almidón en raíces y tubérculos.

Tabla 6. Composición química y digestibilidad de almidones nativos de tubérculos andinos

Característica	Mashua	Oca	Oca	Olluco
	Amarilla	amarilla	rosada	amarillo
Rendimiento (%) bs	22,43±0,74d	29,87±1,88b,c	26,10±2,42c,d	46,63±2,81a
Humedad (g/100 g, bh)	6,27±0,12c	7,32±0,24a	6,17±0,10c	7,04±0,43b
Proteínas (g/100 g, bh)	0,40±0,08a	0,17±0,02c	0,35±0,04b	0,35±0,02b
Grasas (g/100 g, bh)	0,11±0,01a	0,01±0,001d	0,09±0,01b	0,04±0,01c
Carbohidratos (g/100 g, bh) ^x	93,1	92,37	93,27	92,43
Cenizas (g/100 g, bh)	0,10±0,01b	0,13±0,01a	0,12±0,01a,b	0,14±0,01a
Fibra (g/100 g, bh)	1,18±0,12c	1,46±0,16b	1,16±0,09c	1,72±0,11a
Transparencia (%)	23,44±0,11c	74,91±0,15c	71,74±0,24d	84,23±0,12a
Pureza (% , bs)	85,52±1,29c	94,64±0,49a	92,80±0,94b	93,24±0,63b
Amilosa (g/100 g, bs)	26,54±0,80a	24,38±1,29b	28,24±1,2a	23,92±0,10b
RDS (%) [*]	12,54±0,47c	23,37±0,20a	21,05±1,07b	20,00±0,54b
SDS (%) [*]	17,19±0,81a	8,93±0,94b	4,79±1,55c	4,28±1,34c
RS (%) [*]	70,26±1,28b	67,70±1,14c	74,16±0,47a	75,72±0,81a
RDS (%) ^{**}	66,70±0,74c	79,29±0,67a	70,36±0,67b	80,43±0,40a
SDS (%) ^{**}	9,93±1,55a	3,94±1,68b	10,12±1,28a	2,66±0,13b
RS (%) ^{**}	23,37±0,81a	16,77±1,01c	19,52±0,60b	16,91±0,27c

RDS, almidón rápidamente digerible; SDS, almidón lentamente digerible; RS, Almidón resistente.

bs: base seca y bh: base húmeda

Valores representan la media de tres determinaciones ± DS.

Valores con la misma letra entre filas muestran que no existe diferencia significativa ($p < 0,05$).

^{*}Almidón sin gelatinizar, ^{**}Almidón gelatinizado, ^xDeterminado por diferencia

4.1.3. Composición química y digestibilidad de los almidones nativos

La composición química de los almidones nativos de tubérculos andinos se muestra en la Tabla 6. La humedad fue baja en los cuatro almidones de tubérculos andinos. El almidón de oca amarilla presentó la mayor pureza seguidos por almidones de olluco amarillo, oca

rosada y mashua amarilla. El contenido de proteínas, grasa y cenizas fueron similares a los obtenidos por Valcarcel-Yamani *et al.* (2013) para almidones de mashua, oca y olluco. El contenido de fibra fue mayor en el almidón de olluco amarillo, seguido por el almidón de oca amarilla, mashua amarilla y oca rosada. Estas diferencias en el contenido de fibra se deben al método de extracción utilizado, que tuvo mayor efectividad en los almidones con menor contenido en fibra, como los almidones de mashua y oca rosada.

La transparencia de los geles fue mayor en almidones de oca y olluco y la más baja transparencia la presentó el almidón de mashua. Estos resultados difieren con los obtenidos por Valcarcel-Yamani *et al.* (2013), donde encontraron que los almidones de oca y mashua fueron más transparentes que los almidones de olluco amarillo. Estas diferencias fueron atribuidas a las zonas funcionales producidas por las moléculas de amilopectina que reflejan o dispersan una cantidad significativa de luz, factores de hinchamiento de almidón y la presencia de fragmentos de gránulos de almidón (Perera y Hoover, 1999; Válcarcel-Yamani *et al.*, 2013). El contenido de amilosa fue diferente en los cuatro almidones nativos, encontrándose mayores contenidos en almidones de mashua amarilla y oca rosada (Tabla 6). Estos valores son similares a los obtenidos por Válcarcel-Yamani *et al.* (2013), que obtuvieron 27,44 por ciento; 27,60 por ciento y 26,49 por ciento de contenido de amilosa para almidones de mashua amarilla, oca amarilla y olluco amarillo. Así mismo, Cruz *et al.* (2016) reportaron valores de contenido de amilosa de 22,4 y 20,4 por ciento para oca y olluco respectivamente. Estas diferencias en contenido de amilosa pueden ser atribuidas a la variación genética de los tubérculos andinos, origen geográfico, condiciones de cultivo (Gao *et al.*, 2014a; Zhu, 2014).

El RDS, SDS y RS de almidones gelatinizados y sin gelatinizar son presentados en el Tabla 6. El RDS de almidones gelatinizados fue mayor que el RDS de los almidones sin gelatinizar en los cuatro almidones nativos. Sin embargo, el RS fue mayor en los almidones sin gelatinizar que en los almidones gelatinizados, esto es debido a que los almidones gelatinizados están más expuestos a las enzimas digestivas y son más rápidamente transformados a azúcares simples, puesto que los enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares entre las cadenas de almidón están más disponibles, permitiendo al gránulo solubilizarse y desintegrarse, lo que conlleva a una más rápida hidrólisis (Chung *et al.*, 2006). El mayor RDS en almidones gelatinizados fue para olluco amarillo, seguido de oca amarilla, oca rosada y mashua amarilla respectivamente. El mayor RS en almidones sin

gelatinizar se presentó en almidones de olluco amarillo, seguido por oca rosada, mashua amarilla y oca amarilla, estas diferencias son probablemente debido a la influencia de la distribución de tamaño de cadenas de amilopectina, ya que la presencia de altos porcentajes de pequeñas cadenas de amilopectina han demostrado influencia en la resistencia de hidrólisis de almidón nativo (Zuh *et al.*, 2011).

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ALMIDONES NATIVOS

4.2.1. Morfología y distribución de tamaño de almidones nativos

La Figura 10 muestra la distribución volumen de gránulos de almidón de mashua amarilla, oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo, mostrándose que los gránulos de almidón de mashua amarilla presentaron el menor tamaño, seguido por almidones de olluco, oca amarilla y oca rosada respectivamente. Así mismo, gránulos de almidón de oca rosada, oca amarilla y olluco amarillo mostraron una distribución bimodal mostrando dos picos, el primer pico estuvo entre tamaños de gránulo de 0,5 μm a 10 μm y el segundo de 10 μm a 100 μm . Las distribuciones bimodales se presentan en almidones de diversas fuentes y los tamaños más pequeños de gránulos de almidón que se encuentran en el primer pico de distribución de tamaño se deben a que estos gránulos se encuentran en formación y crecimiento y normalmente este crecimiento continua varias semanas después de la floración de la planta (Li *et al.*, 2008). El diámetro equivalente de gránulos de almidón de mashua estuvo entre 5,36 μm y 62,34 μm , olluco entre 8,42 μm y 80,54 μm , oca amarilla entre 10 μm y 101 μm y oca rosada entre 10 μm y 100 μm . El promedio del diámetro equivalente de los gránulos de almidón fue más grande en almidones de oca rosada (33,56 μm), seguido por almidones de oca amarilla (33,56 μm), almidones de olluco (31,82 μm) y almidones de mashua amarilla (15,88 μm). Similares resultados en el promedio diámetro equivalente fueron reportados por Válcárcel-Yamani *et al.* (2013) para almidones de mashua amarilla, oca amarilla y olluco amarillo.

Las características de forma de los gránulos de almidones de mashua amarilla, oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo se muestran en la Figura 11. Gránulos de almidones de mashua presentan forma redondeada y los gránulos de almidones de oca amarilla, oca rosada y olluco muestran forma elipsoidal. Los cuatro tipos de almidones muestran gránulos con superficie lisa. Similares resultados fueron encontrados por Hernández-Lauzardo *et al.*, (2004), Santacruz *et al.*, (2002), y Valcárcel-Yamani *et al.* (2013) para almidones de mashua, oca y olluco. Estas diferencias en forma de los gránulos de almidones de tubérculos andinos son

debido a diferentes fuentes biológicas, química de cloroplastos y fisiología vegetal (Sing *et al.*, 2003). La cruz de malta fue observada en los cuatros almidones nativos.

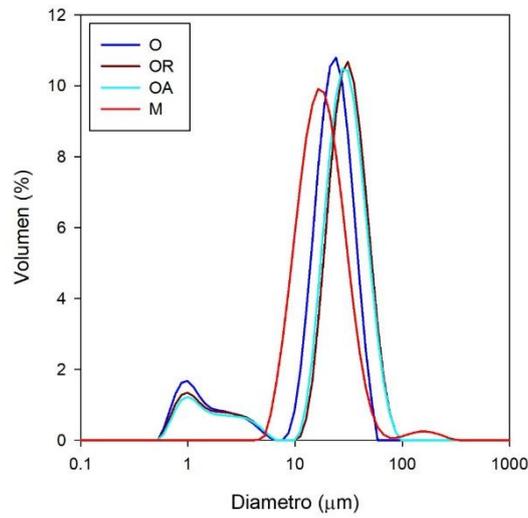


Figura 10. Distribución de tamaño de almidones nativos estimada por difracción de luz láser. M: mashua amarilla, OA: oca amarilla, OR: oca rosada y O: olluco amarillo

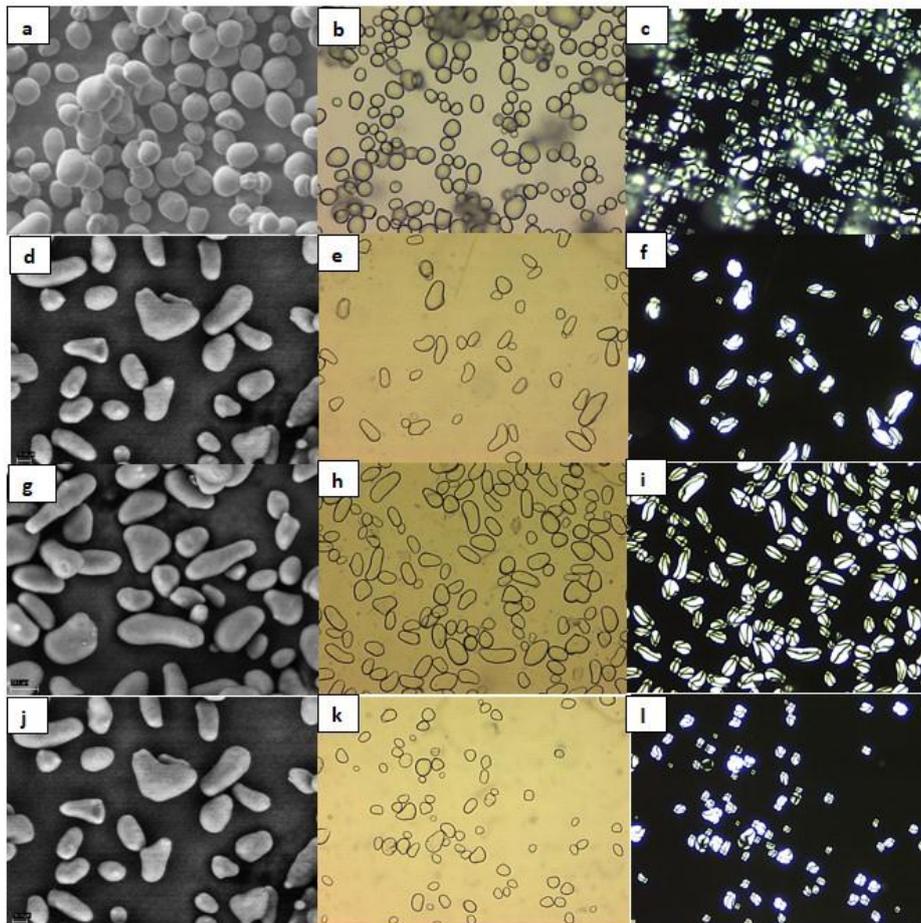


Figura 11. Morfología de gránulos de almidones mashua amarilla (a, b, c), oca amarilla (d, e, f), oca rosada (g, h, i) y olluco amarillo (j, k, l) observados por SEM, microscopía de luz 20X y microscopía de luz polarizada 20X respectivamente

4.2.2. Distribución de tamaño de cadenas de amilopectina

Las distribuciones de tamaños de las cadenas de amilopectina en los rangos de A, B1, B2 y B3+ de almidones de tubérculos andinos (Figura 12, Tabla 7) muestran similares comportamientos con dos picos de alto tamaño que pertenecen a los tamaños de cadenas de 14 y 15 unidades de glucosa (B1), similares comportamientos fueron observados en almidones de maíz, yuca, arroz y mango (Saeaurng y Kuakpetoon, 2018).

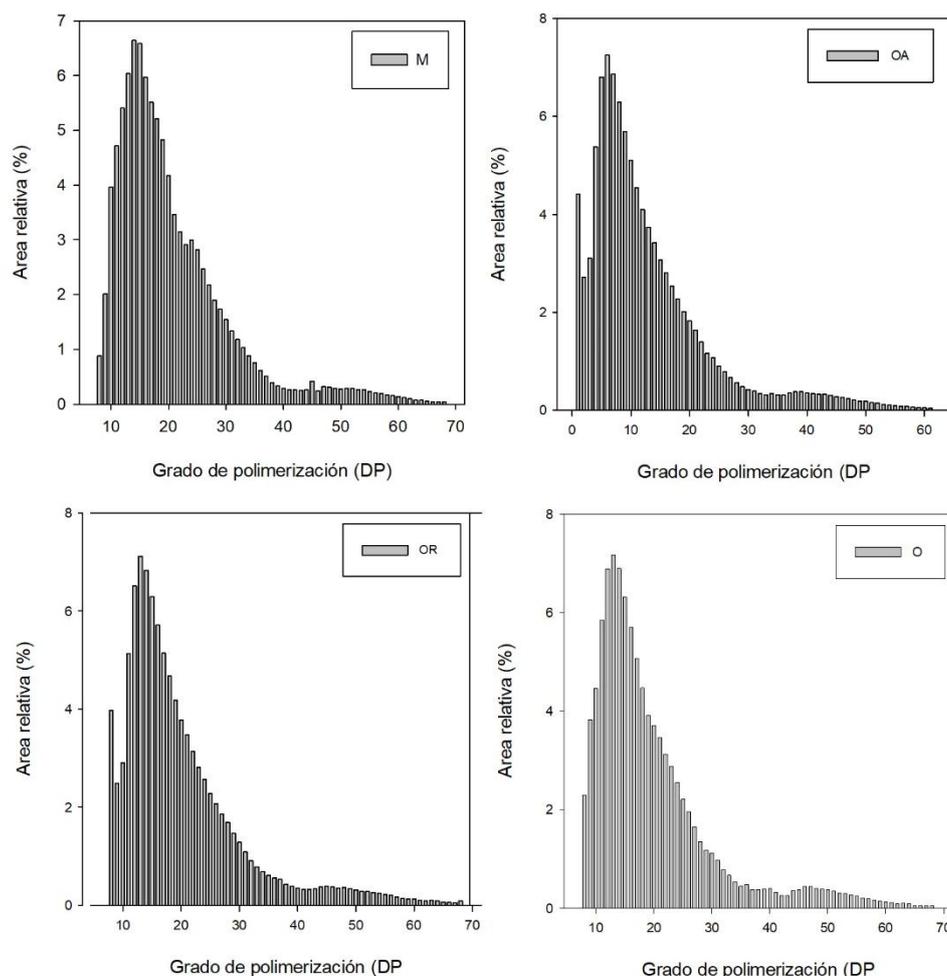


Figura 12. Distribución de tamaño de cadenas de amilopectina de almidones nativos. M: mashua amarilla, OA: oca amarilla, OR: oca rosada y O: olluco amarillo

Los porcentajes del grado de polimerización (DP) de cadenas de amilopectina de almidones de tubérculos andinos se muestran en la Tabla 7. Los cuatro almidones de tubérculos andinos muestran un alto porcentaje en longitudes de cadenas de amilopectina de 13 a 24 unidades, seguidos por longitudes de cadena de 25 a 36 unidades de glucosa. Almidón de olluco amarillo presentó el más alto porcentaje de tamaños de cadena de amilopectina de 6 a 12 unidades de glucosa, seguido por oca amarilla, oca rosada y mashua amarilla. En relación al tamaño de cadena de 13 a 24 (B1) y de 25 a 36 de glucosa (B2), el almidón de mashua

amarilla tuvo el mayor porcentaje, seguido por oca rosada, oca amarilla y olluco amarillo. Así mismo, el mayor porcentaje de B3+ ($dp > 37$) lo obtuvo el almidón de olluco amarillo, seguido por oca rosada, oca amarilla y mashua amarilla. Estas diferencias en los porcentajes de tamaño de cadenas de amilopectina tienen relación a la especie vegetal, ya que estas fueron estadísticamente diferentes (Tabla 7). Por otro lado, altos porcentajes de cadenas cortas de amilopectina pueden proporcionar una alta resistencia a la degradación por enzimas gástricas por el alto grado de empaquetamiento de estas cadenas de amilopectina y por ello los almidones con este arreglo presentan una baja digestibilidad (Ramadoss *et al.*, 2019). La proporción de tamaños de cadena cortas tienen relación a los resultados obtenidos en la digestibilidad, donde almidones de olluco sin gelatinizar tuvieron el mayor porcentaje de almidón resistente (Tabla 6). Estos resultados fueron corroborados con la cristalinidad de almidones de los tubérculos andinos.

4.2.3. Peso molecular de almidones nativos de tubérculos andinos

En la Tabla 7 se muestran los pesos moleculares promedio y radios de giro de los almidones de tubérculos andinos. Los pesos moleculares promedio de la amilopectina de almidones de tubérculos andinos fueron mayores que la amilosa. Amilosa de almidón de oca rosada presentó el mayor peso molecular promedio, seguido de amilosa de almidón oca amarilla, mashua amarilla y olluco amarillo, similares valores de peso molecular promedio fueron reportados para almidones de taro (Hoyos-Leyva *et al.*, 2017a). Así mismo, los pesos moleculares promedio de amilopectina de almidones de tubérculos andinos fueron menores a los obtenidos para almidones de taro y arroz y el radio de giro de amilosa y amilopectina fueron diferentes de a los de taro y arroz (Hoyos-Leyva *et al.*, 2017a; Yoo y Jane, 2002). Las diferencias entre el peso molecular promedio y radio de giro de amilosa y amilopectina de los almidones de tubérculos andinos con almidones de otras especies vegetales pueden ser atribuidas al tipo de solvente, el procedimiento utilizado en la solubilización, dispersión de los almidones y la estructura de los almidones (Yoo y Jane, 2002; Zhong *et al.*, 2006). El mayor peso molecular promedio de amilosa y amilopectina lo obtuvo el almidón de oca rosada y este tuvo relación con las propiedades de formación de pasta, ya que estas propiedades fueron más altas en las pastas de almidón de oca rosada. Similares valores de promedio de peso molecular de amilosa presentaron los almidones de las mismas fuentes vegetales como los almidones de oca amarilla y oca rosada, quizás debido a que genéticamente se predispone la longitud de las cadenas de amilosa con un determinado peso molecular.

Tabla 7. Longitud de cadenas de amilopectina, peso promedio de masa molecular y radio de giro de almidones de tubérculos andinos

Longitud de cadena de amilopectina						
Almidón	P ₁	P ₂	A (DP 6-12)	B1(DP 13-24)	B2(DP 25-36)	B3+(DP > 37)
Mashua amarilla	14	45	16,71±0,52d	58,14±0,51a	18,42±0,14a	6,73±0,16c
Oca amarilla	13	46	22,19±0,44b	55,93±0,40b,c	14,54±0,36b	7,33±0,39b,c
Oca rosada	13	45	21,15±0,05c	56,15±0,15b	15,04±0,49b	7,64±0,28a,b
Olluco amarillo	13	47	23,28±0,18a	55,32±0,24c	13,32±0,12c	8,07±0,54a

Peso promedio de masa molecular y radio de giro				
Almidón	Amilosa		Amilopectina	
	Mw (x10 ⁷ g/mol)	Rz	Mw (x10 ⁸ g/mol)	Rz
Mashua amarilla	2,5(±0,2)	102,9(±5,6)	2,1(±0,8)	256,3(±1,1)
Oca amarilla	4,1(±0,4)	109,1(±7,5)	4,1(±1,4)	290,4(±1,2)
Oca rosada	4,6(±0,4)	103,7(±2,4)	5,9(±3,9)	335,5(±1,3)
Olluco amarillo	2,1(±0,2)	105,9(±12,6)	1,9(±0,4)	224,7(±0,9)

Datos presentados en promedio ± desviación estándar para longitud de cadenas de amilopectina (±): Es la incertidumbre de la determinación de peso molecular
 Valores con la misma letra entre columnas muestran que no existe diferencia significativa (p<0,05).
 P₁: primer pico de alto tamaño; P₂: segundo pico de alto tamaño; Rz: radio de giro; Mw: masa molecular; DP: grado de polimerización

4.2.4. Espectro infrarrojo de almidones nativos

Los espectros infrarrojos de los almidones de tubérculos andinos en la región MID-IR (zona media del espectro infrarrojo) tuvieron perfiles similares (Figura 13). En particular, las regiones de huella dactilar muestran picos típicos de almidón a 1155, 1080, 1021 y 930 cm⁻¹ y estos picos pueden ser atribuidos a enlaces C-O. Otro pico típico fue observado a 1638 cm⁻¹ y presumiblemente indica la presencia de agua ligada a las moléculas de almidón (Hui *et al.*, 2009).

Las bandas a 1047 y 1022 cm⁻¹ están relacionadas al grado de cristalinidad de los gránulos de almidón, donde el primero está relacionado al orden de la estructura y el segundo a las regiones amorfas de los gránulos de almidón. La banda a 995 cm⁻¹ es sensible a la interacción agua-almidón (Hoyos-Leyva *et al.*, 2017b). En la Tabla 8 se muestran las relaciones de absorbancia a 1047 cm⁻¹/1022 cm⁻¹ y 995 cm⁻¹/1022 cm⁻¹ que se utilizaron para evaluar el orden molecular de corto alcance de los gránulos de almidones de tubérculos andinos. Altas relaciones de absorbancias en los ratios de a 1047 cm⁻¹/1022 cm⁻¹ y 995 cm⁻¹/1022 cm⁻¹ fueron observadas en almidones de oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo en

comparación con los almidones de mashua amarilla, lo que sugiere estructuras de doble hélices más ordenadas dentro de las láminas cristalinas de los gránulos de almidón (Warren *et al.*, 2016).

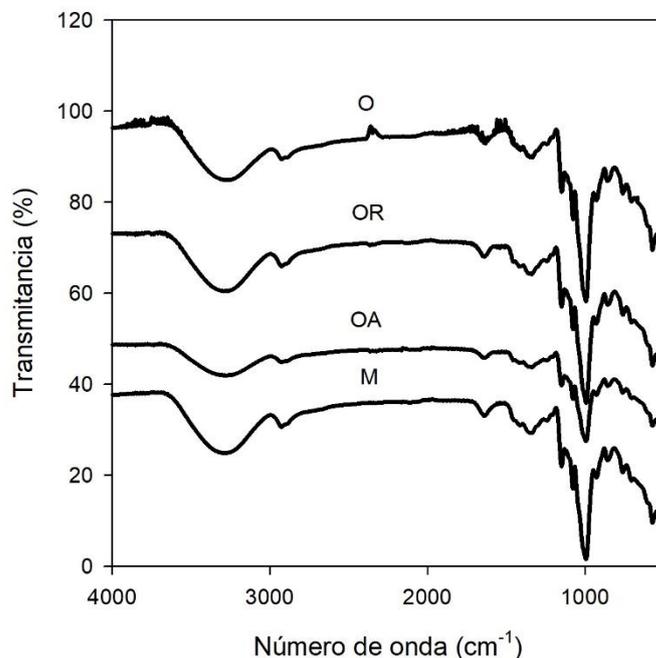


Figura 13. Espectro infrarrojo de almidones nativos en la región MID-IR. M: mashua amarilla, OA: oca amarilla, OR: oca rosada y O: olluco amarillo

Tabla 8. Relación de absorbancias del espectro IR de almidones nativos andinos

Almidón	R ₁ (1047/1022) cm ⁻¹	R ₂ (995/1022) cm ⁻¹
Mashua amarilla	0,685±0,008b	1,19±0,017b
Oca amarilla	0,701±0,005a,b	1,22±0,013a
Oca rosada	0,704 ± 0,002a	1,21 ± 0,002a,b
Olluco amarillo	0,705 ± 0,009a	1,19 ± 0,008a,b

Datos presentados en promedio ± desviación estándar
 Datos con diferente letra en la misma columna muestran que existe diferencia significativa (p<0,05).

4.2.5. Difracción de rayos X de almidones nativos

Los difractogramas de los almidones de tubérculos andinos (Figura 14) revelan un patrón de difracción típico B con picos a ángulos 2θ de 5,6°; 15°; 17°; 19,6°; 22°; 24° y 26° propios de los tubérculos (Singh *et al.*, 2003). Los almidones de tubérculos andinos presentaron una alta cristalinidad. La mayor cristalinidad la presentaron los almidones de olluco amarillo, seguidos por los almidones de oca amarilla, mashua amarilla y oca rosada respectivamente.

Esta cristalinidad que presentaron los almidones nativos de tubérculos andinos tiene relación al contenido de amilopectina que fue mayor en almidones de olluco, oca amarilla y mashua amarilla (Tabla 6). Estas diferencias en cristalinidad pueden ser atribuidas al contenido de amilopectina y al empaquetamiento de las cadenas de amilopectina (Tester *et al.*, 2004).

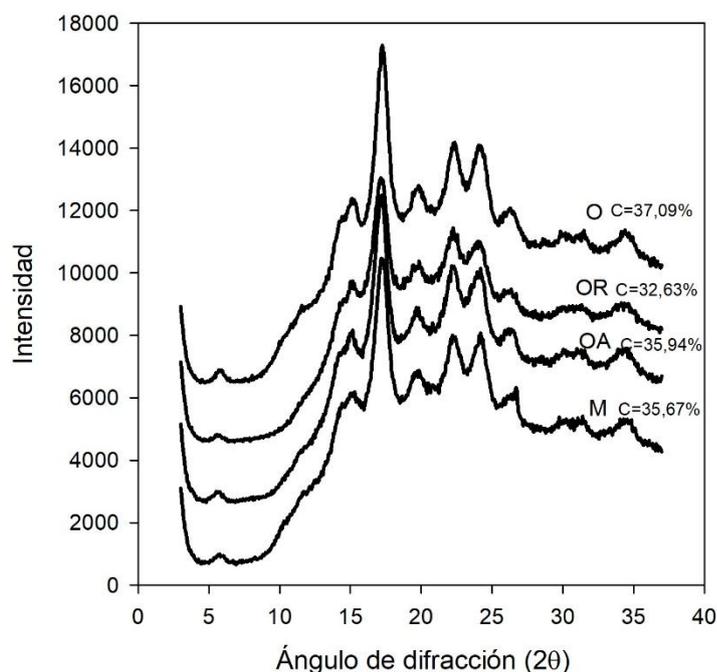


Figura 14. Difracción de rayos X de almidones nativos. M: mashua amarilla, OA: oca amarilla, OR: oca rosada y O: olluco amarillo

4.2.6. Propiedades térmicas

Los termogramas de almidones de mashua amarilla, oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo mostraron similares comportamientos durante la gelatinización (Figura 15). Almidones de mashua, oca amarilla, oca rosada y olluco presentaron bajas temperaturas de gelatinización y altas entalpías de gelatinización en comparación con almidones de maíz y yuca (Hoyos-Leyva *et al.*, 2017a y Utrilla-Coello *et al.*, 2014). Diferentes temperatura de gelatinización fueron encontradas por Valcarcel-Yamani *et al.* (2013) quienes obtuvieron temperaturas de gelatinización de 56,92 °C, 55,17 °C, y 58,93 °C para almidones mashua amarilla, oca y olluco respectivamente. Las entalpías de gelatinización fueron mayores para almidones de mashua amarilla en comparación con almidones de oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo y fueron similares con los almidones de oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo (Tabla 9). Sin embargo, Valcarcel-Yamani *et al.* (2013) encontraron entalpías de gelatinización de 9,78 J/g, 9,66 J/g, y 10,23 J/g para almidones de mashua, oca, y olluco respectivamente, las cuales fueron menores a las obtenidas en este trabajo (Tabla 9). Estas

diferencias entre temperaturas y entalpías de gelatinización quizá sean debido a la diferente proporción de amilosa y amilopectina en los almidones que pudieron afectar estas propiedades. Así mismo, Singh *et al.* (2007) mencionan que la temperatura y entalpía de gelatinización de los almidones pueden ser afectadas por el contenido de amilosa y amilopectina, contenido de fósforo, forma del gránulo de almidón, etc.

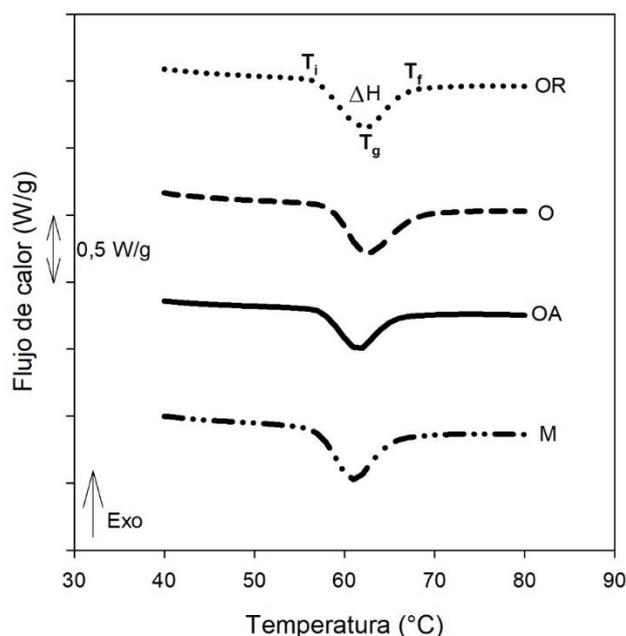


Figura 15. Termogramas de almidones nativos. M: mashua amarilla, OA: oca amarilla, OR: oca rosada y O: olluco amarillo

Las temperaturas y entalpías de retrogradación de almidones de tubérculos andinos, que fueron almacenados bajo refrigeración después del proceso de gelatinización, fueron más bajas que las temperaturas y entalpías de gelatinización después de la gelatinización (Tabla 9). Las temperaturas y entalpías de retrogradación de almidones de tubérculos andinos fueron mayores conforme se incrementó el tiempo de almacenamiento bajo refrigeración (7 y 14 días). Después de la gelatinización las cadenas de amilosa y amilopectina pueden reorganizarse y enlazarse formando puentes de hidrógeno, los cuales pueden incrementar la entalpía de gelatinización por la formación de pequeños cristales imperfectos. Almidones de mashua amarilla mostraron altas entalpías de retrogradación en comparación con los almidones de oca y olluco y este comportamiento puede estar relacionado con el contenido de amilosa (Paredes-López *et al.*, 1994).

Tabla 9. Efecto del almacenamiento en las propiedades térmicas almidones nativos de tubérculos andinos

Almidón	Propiedades térmicas			
Tiempo (0 días)	T _i (°C)	T _g (°C)	T _r (°C)	ΔH (J/g)
Mashua amarilla	57,35±0,20a	61,02±0,08b	72,98±0,15a	14,31±0,08a
Oca amarilla	57,44±0,60a	61,47±0,39b	68,64±0,28b	12,93±0,69b
Oca rosada	57,81±0,57a	62,48±0,23a	69,12±0,36b	12,99±0,31b
Olluco amarillo	58,02±0,94a	61,90±0,60a,b	67,24±0,21c	13,26±0,53b
Almacenamiento por 7 días	T _i (°C)	T _g (°C)	T _r (°C)	ΔH _r (J/g)
Mashua amarilla	46,07±0,04b,c	64,13±0,51a	77,94±0,13a	5,25±0,02a
Oca amarilla	48,35±0,24a	62,18±0,61a	71,01±0,15b	1,78±0,08b
Oca rosada	45,85±0,10c	60,10±0,37b	69,94±0,13b	2,40±0,05b
Olluco amarillo	46,38±0,38b,c	57,86±0,45c	68,38±0,57c	1,61±0,63b
Almacenamiento por 14 días	T _i (°C)	T _g (°C)	T _r (°C)	ΔH _r (J/g)
Mashua amarilla	47,66±0,21a	64,09±0,16a	76,06±0,61a	6,01±0,02a
Oca amarilla	45,63±0,18a	60,00±0,68b	71,96±0,13b	2,91±0,09c
Oca rosada	45,62±0,77a	59,96±0,88b	72,26±0,80b	2,92±0,50c
Olluco amarillo	46,75±0,81a	62,91±0,70a	75,51±0,84a	4,41±0,04b

T_i, temperatura inicial de gelatinización; T_g, temperatura de gelatinización; T_r, temperatura final de gelatinización; ΔH, entalpía de gelatinización, ΔH_r, entalpía de retrogradación.

Datos presentados en promedio ± desviación estándar

Datos con diferente letra en la misma columna muestran que existe diferencia significativa (p<0,05).

4.2.7. Propiedades de formación de pasta de los almidones nativos

Las curvas de formación de pasta fueron similares para los almidones de mashua amarilla, oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo (Figura 16). Similares comportamientos en las curvas de formación de pasta fueron reportados para almidones de mashua, oca y olluco (Valcarcel-Yamani *et al.*, 2013). Las propiedades de formación de pasta obtenidas (Tabla 10) fueron menores a las reportadas por Valcarcel-Yamani *et al.*, (2013) debido a algunos posibles factores como la velocidad de agitación de las pastas, ya que en este trabajo se realizó la medición de estas propiedades utilizando un reómetro, el cual requirió de mayores velocidades de agitación en comparación a cuando se utiliza un analizador rápido de viscosidad (RVA), lo que quizá redujo estas propiedades de formación de pasta.

Pastas de almidones de mashua amarilla y oca rosada mostraron una alta viscosidad pico, viscosidad mínima que pastas de almidones de oca amarilla y olluco amarillo (Tabla 10). La viscosidad final fue mayor en pastas de almidones de olluco amarillo y mashua amarilla.

Estas diferencias en las propiedades de formación de pasta pueden ser atribuidas a diferentes contenidos de amilosa, tamaño de cadenas de amilopectina y el peso molecular de las moléculas de amilosa y amilopectina. Almidones de mashua amarilla y oca rosada que tuvieron altos contenidos de amilosa mostraron altas propiedades de formación de pasta. Las temperaturas de formación de pasta fueron similares a las temperaturas de gelatinización obtenidas por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

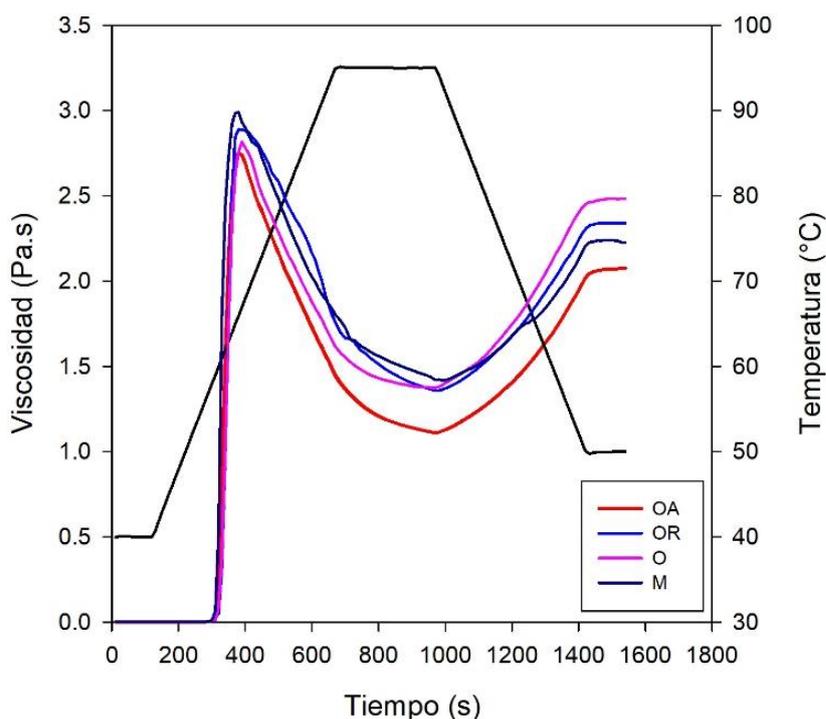


Figura 16. Comportamiento de formación de pasta de almidones nativos. M: mashua amarilla, OA: oca amarilla, OR: oca rosada y O: olluco amarillo

Tabla 10. Propiedades de formación de pasta de almidones nativos

Almidón	Viscosidad pico (Pa.s)	Viscosidad mínima (Pa.s)	Viscosidad final (Pa.s)	Temperatura de formación de pasta (°C)	Viscosidad Breakdown (Pa.s)	Viscosidad Setback (Pa.s)
Mashua amarilla	2,98±0,02a	1,41±0,01a	2,23±0,02b,c	57,96±0,009b	1,57±0,007a,c	0,82±0,007c
Oca amarilla	2,79±0,05b	1,14±0,01b	2,02±0,08c	57,99±0,007a,b	1,68±0,06a	0,92±0,07b,c
Oca rosada	2,88±0,01a,b	1,38±0,03a	2,37±0,04a,b	56,99±0,007c	1,50±0,01b	0,99±0,02a,b
Olluco amarillo	2,83±0,02b	1,42±0,06a	2,55±0,09a	57,99±0,007a	1,41±0,04c,b	1,13±0,04a

Datos presentados en promedio ± desviación estándar

Datos con diferente letra en la misma columna muestran que existe diferencia significativa ($p < 0,05$).

4.2.8. Influencia del tiempo sobre el comportamiento reológico

Una disminución del esfuerzo cortante en función al tiempo para las pastas de almidones de mashua amarilla, oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo se muestran en la Figura 17 y

este comportamiento es característico de los fluidos tixotrópicos (Cruz *et al.*, 2016). Este comportamiento tiene la tendencia a hacerse constante con el tiempo hasta llegar a un esfuerzo cortante de equilibrio (σ_e), ya que va perdiendo la resistencia a fluir a la velocidad de corte aplicada (300 s^{-1}); debido al rompimiento de la estructura de la red formada por la amilosa, amilopectina y las moléculas de agua. Esta red formada es gobernada por las fuerzas intermoleculares que controlan su movimiento y se pierden durante la cizalladura, lo que ocasiona la disminución del esfuerzo de corte y por consiguiente la disminución de la viscosidad (Javanmard *et al.*, 2012).

Los comportamientos a cizalladura constante para las pastas de los almidones fueron similares para los almidones de mashua amarilla, oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo. Sin embargo, se pudo apreciar mayores esfuerzos cortantes para las dispersiones de almidones de mashua amarilla y olluco amarillo, debido a que estos almidones producen pastas más viscosas. Así mismo, el comportamiento de las pastas fue influenciado por el contenido de amilosa, a mayor contenido de amilosa mayor esfuerzo de corte y, por lo tanto, mayor viscosidad de la pasta y esto concuerda con los resultados obtenidos; no obstante, pudieron haber influenciado otros factores como el contenido de fósforo, tamaño de las cadenas de amilosa y amilopectina y la ramificación de la amilopectina (Nadia, 2014).

En la Figura 17 se aprecia que el esfuerzo de corte tiene una tendencia al estado de equilibrio a través del tiempo a la velocidad de corte constante aplicada, esto debido a que la estructura formada por la amilosa, amilopectina y agua durante la cizalladura se rompe (Bhandari *et al.*, 2002; Nguyen *et al.*, 1998) y hay un reordenamiento de la estructura que ocasiona que la viscosidad puede llegar a ser constante en el tiempo. Las pastas de almidones que alcanzaron más rápido el estado de equilibrio fueron las dispersiones de almidón de oca y olluco amarillo. No obstante, esto no ocurrió con las pastas de almidones de mashua amarilla debido a la alta viscosidad inicial de pasta y que se vio favorecida con el contenido de amilosa, pero podría haber alcanzado el estado de equilibrio si se aumentaba el tiempo de cizalla (Nguyen *et al.*, 1998).

En la Tabla 11 se muestran los parámetros de los modelos aplicados; donde los parámetros B (modelo de Weltman) y a (modelo de Hahn) muestran la cantidad de estructura degradada durante la cizalladura (Choi y Yoo, 2004) y este es mucho mayor para las pastas de almidones de mashua amarilla. Esto indica que ha perdido mayor estructura inicial que las pastas de almidones de oca y olluco amarillo. Los parámetros A y P indican que la velocidad

de degradación de la estructura, es mayor en pastas de almidones de oca y olluco e indica que estas pastas perdieron su estructura más rápidamente que las pasta de almidón de mashua amarilla. El parámetro k muestra la destrucción estructural al igual que el parámetro A y este fue mayor en pastas de almidones de oca y olluco e indica que estas pastas perdieron su estructura más rápidamente. Al comparar la diferencia entre σ_{\max} y σ_e , muestra que la mayor diferencia fue para las pastas de almidones de mashua amarilla seguida de oca y olluco amarillo; este parámetro indica el rompimiento de estructura y la cantidad de estructura que ha sido destruida durante la cizalladura mostrándose que fue mayor para pastas de almidones de mashua amarilla (Tabla 8).

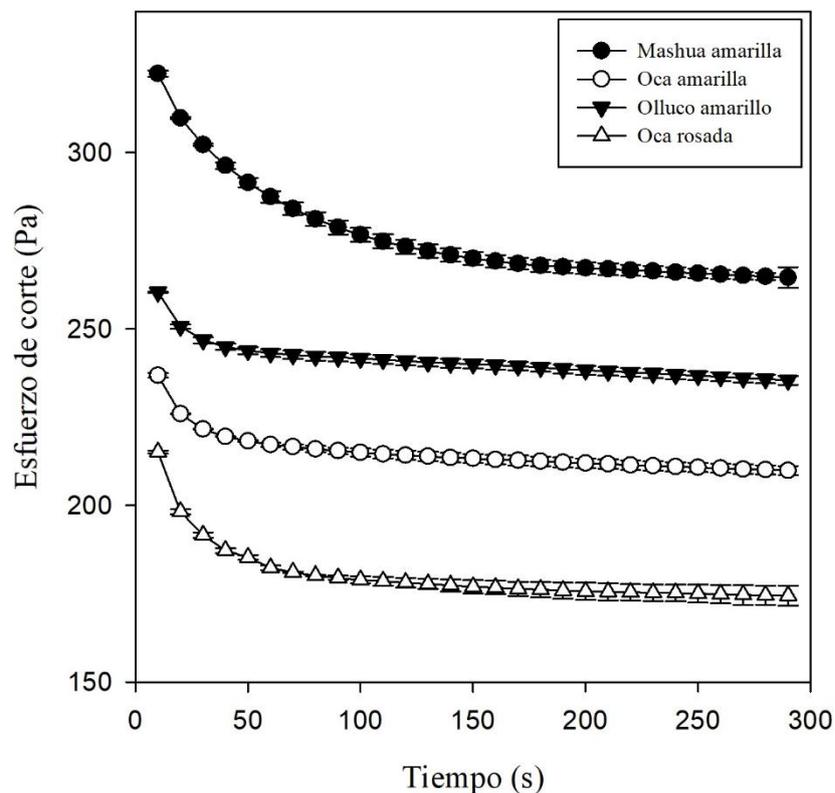


Figura 17. Influencia del tiempo en el comportamiento reológico de pastas de almidones nativos a 4 por ciento de almidón y a una velocidad de corte de 300 s^{-1}

Figoni-Shoemaker ajustó bien para pastas de cuatros almidones nativos debido a que presentó el más bajo cuadrado medio del error en comparación con los modelos de Weltman y Hahn. Así mismo, normalmente el modelo de dependencia del tiempo de Weltman es recomendado porque ajusta muy bien al comportamiento tixotrópico de las suspensiones alimentarias (Choi y Yoo, 2004), no obstante esto no se pudo apreciar en las pastas de los cuatro almidones nativos estudiados.

Tabla 11. Parámetros de los modelos aplicados a pastas de almidones nativos

		Mashua	Oca	Oca	Olluco amarillo
Modelo		Amarilla	amarilla	rosada	
Weltman	A	359,25±3,98a	245,23±1,90c	225,72±4,92d	308,58±0,13b
	B	17,34±1,69a	6,38±0,61c	9,57±1,32b	5,46±0,98c
	R ²	99,00	92,93	92,96	93,77
	CME	1,45	2,37	9,52	1,51
Hahn	σ_e	265,07±3,96b	211,88±1,45c	176,01±2,41d	279,47±4,51a
	P	1,81±0,07a	1,47±0,02c	1,72±0,02b	1,32±0,14c
	a	0,0076±0,0012c	0,0127±0,001b	0,0164±0,004a	0,0092±0,003b,c
	R ²	99,44	94,66	98,88	87,63
	CME	1,69	1,89	1,67	2,33
Figoni-Shoemaker	σ_e	265,07±3,96b	211,88±1,45c	176,01±2,41d	279,42±4,44a
	σ_{max}	330,78±6,58a	241,25±0,18c	229,34±4,89d	300,97±2,13b
	k	0,0018±0,0029c	0,0292±0,002a,b	0,0377±0,0092a	0,0211±0,0065b
	R ²	99,43	94,66	98,88	87,63
	CME	1,68	1,89	1,67	2,32
Herschel-Bulkley	σ_0	11,52±0,22a	6,70±0,44d	9,25±0,15c	9,29±0,50b
	K	11,01±0,60a	7,18±0,24c	4,94±0,08d	8,66±0,24b
	n	0,58±0,008b	0,60±0,002a	0,60±0,000a	0,60±0,005a
	R ²	99,51	99,83	99,99	99,75
CME	0,51	0,17	0,12	0,11	

Datos presentados en promedio \pm desviación estándar. R²: Coeficiente de determinación. CME: Cuadrado medio del error (cuadro de la sumas de la diferencia entre valores predichos y reales).

Datos con diferente letra en la misma fila para el parámetro del mismo modelo muestran que existe diferencia significativa ($p < 0,05$).

4.2.9. Propiedades de corte en estado estacionario

En la Tabla 11, se muestran los valores de σ_0 , K y n (modelo de Herschel-Bulkley) que corresponden a pastas de almidones de mashua amarilla, oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo a una concentración de 4 por ciento (p/p). Los valores de n fueron menores a 1, lo que indica que los almidones estudiados mostraron un comportamiento pseudoplástico y tixotrópico (Tabla 11, Figura 18 y Figura 17). Este comportamiento pseudoplástico de la pasta de almidón puede ser atribuido al mecanismo de rompimiento de la estructura de la pasta de almidón durante la cizalladura, ya que la velocidad de rompimiento de la pasta de almidón es mayor que la del reordenamiento de las moléculas de almidón a altas velocidades de cizalla (Bhandari *et al.*, 2002); lo que conlleva a la disminución del esfuerzo cortante y la

viscosidad y esto concuerda con lo reportado por Nguyen *et al.* (1998), que mencionan que la viscosidad disminuye por el rompimiento de los puentes de hidrógeno formados en la estructura amilosa-amilopectina-agua que se da durante la cizalladura.

Las pastas de almidones de mashua amarilla, oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo necesitaron un esfuerzo inicial (σ_0) para poder fluir y fue mayor para pastas de almidones de mashua amarilla, seguido por olluco y oca rosada; esto muestra que las pastas de almidones de mashua amarilla necesitan mayor esfuerzo inicial para poder fluir porque la red de almidón formada es más fuerte y esto tiene relación al contenido de amilosa obtenido que fue mayor para los almidones de mashua amarilla; así mismo, las pastas de almidones de oca rosada y olluco tuvieron similares esfuerzos iniciales y estos fueron mayores al esfuerzo inicial de pastas de almidones de oca amarilla. El mayor el índice de consistencia (K) fue para las pastas de almidones de mashua amarilla, seguidos por las pastas de olluco amarillo, oca amarilla y oca rosada respectivamente.

El modelo de Herschel-Bulkley ajustó muy bien en las pastas de los cuatro almidones nativos debido a sus bajos cuadrados medios del error y a sus altos coeficiente de determinación (Tabla 11).

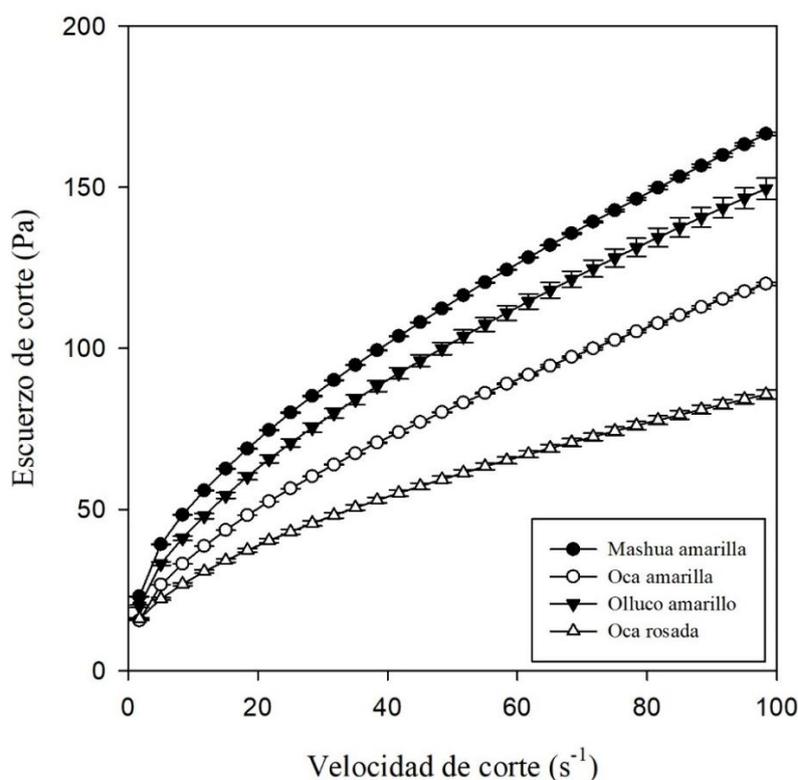


Figura 18. Propiedades de corte en estado estacionario para almidones nativos

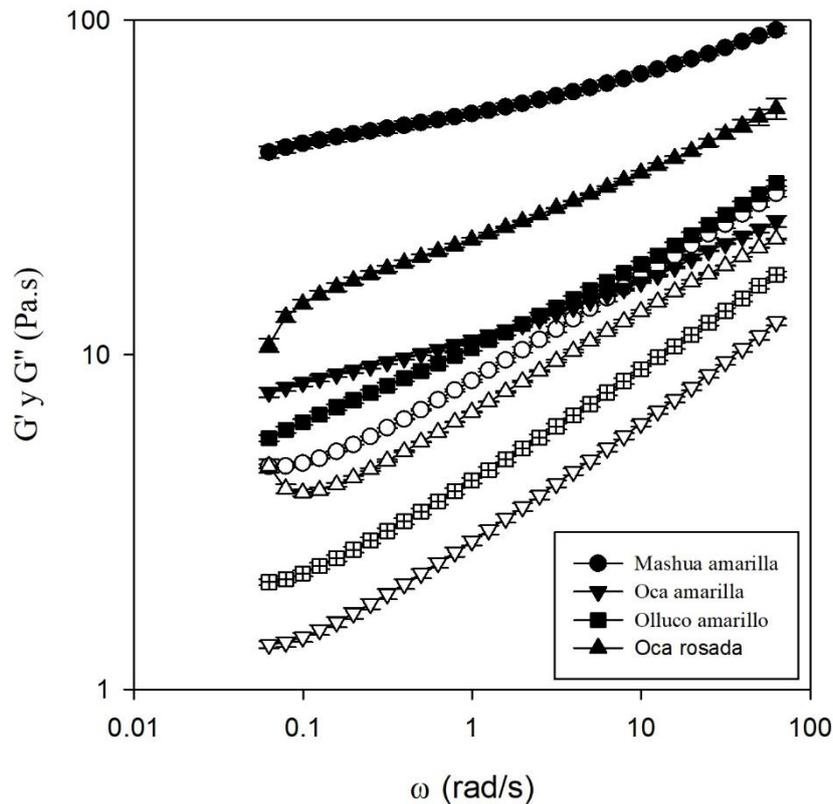


Figura 19. Barrido de frecuencia a 1 Pa en pastas de almidones nativos. G' , viñeta con relleno y G'' , viñeta sin relleno

4.2.10. Propiedades viscoelásticas

En la Figura 19 se aprecian los valores del módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') en función a la frecuencia para las pastas de los almidones mashua amarilla, oca y olluco, las que muestran un comportamiento de un semisólido en todo el rango de frecuencia estudiada y donde predomina el carácter elástico sobre el viscoso ($G' > G''$). En general, pastas de almidones de mashua amarilla mostraron mayores módulos de almacenamiento y pérdida en comparación con pastas de almidones de oca y olluco amarillo.

En la Tabla 12, se aprecia que G' fue mayor a G'' , por lo tanto predomina el comportamiento elástico sobre el viscoso; similares comportamientos fueron reportados Cruz *et al.* (2016) en pastas de almidones de oca y olluco; Glorio *et al.* (2009) en pastas de almidones de oca, y Hernández-Lauzardo *et al.* (2004) para pastas de almidones de oca. Como G' y G'' fueron mayores en las pastas de almidones de mashua amarilla y oca rosada, entonces estas pastas mostraron un comportamiento más elástico que las pastas de almidones de oca amarilla y olluco amarillo.

Tabla 12. Propiedades viscoelásticas de las pastas de almidones nativos (1 Hz)

Parámetro	Mashua amarilla	Oca amarilla	Oca rosada	Olluco amarillo
G' (Pa)	64,64±1,28a	17,41±4,08c	31,64±0,29b	17,49±4,44c
G''(Pa)	14,76±0,35a	5,45±0,35d	11,74±0,12b	7,95±0,83c
Tan (δ)	0,22±0,01d	0,32±0,04c	0,37±0,00b	0,46±0,06a
η* (Pa.s)	10,55±0,18a	2,90±0,63c	5,37±0,05b	3,06±0,69c

η* :Viscosidad compleja. Datos presentados en promedio ± desviación estándar
 Datos con diferente letra en la misma fila muestran que existe diferencia significativa (p<0,05).

La Tan δ es una medida adimensional que compara la cantidad de energía perdida durante un ensayo oscilatorio con la cantidad de energía almacenada durante este periodo e indica si predomina la propiedad elástica o viscosa (Cruz *et al.*, 2016; Kyung y Yoo, 2014). Al comparar las tangentes obtenidas durante los ensayos oscilatorios para pastas de almidones de mashua amarilla, oca y olluco (Tabla 12), la menor tangente del ángulo de fase la tuvieron las pastas de almidones de mashua amarilla, oca amarilla y oca rosada lo que confirma que predominan las propiedades elásticas sobre las viscosas. Esta característica elástica la proporciona la amilosa y esta varía de acuerdo con el contenido de la misma, a mayores contenidos de amilosa es mayor la propiedad elástica (Kyung y Yoo, 2014; Paredes-Lopez *et al.*, 1994), lo cual tiene relación con estos resultados, ya que los almidones de mashua amarilla y oca rosada tuvieron mayores contenidos en amilosa.

4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS ALMIDONES MODIFICADOS POR OSA

4.3.1. Características fisicoquímicas

Las características fisicoquímicas de almidones modificados de oca amarilla (OAM), oca rosada (ORM) y olluco amarillo (OM) modificados con OSA se muestran en la Tabla 13. Almidones de oca amarilla mostraron mayor contenido en humedad en base húmeda en comparación con los almidones de oca rosada y olluco. El grado de sustitución fue mayor en almidones modificados de oca rosada seguida por olluco amarillo y oca amarilla (Tabla 13), esto indica que almidones de oca rosada tuvieron una mayor capacidad de esterificaron de los grupos OSA durante el proceso de modificación, a diferencia de los almidones de olluco amarillo y oca amarilla. Bello Flores *et al.* (2014) reportaron valores de grado de sustitución cercanos a 0,014 esterificados con 3 por ciento de reactivo OSA indicando similares arreglos de estructura cristalina (B-type).

Tabla 13. Características de los almidones modificados de oca y olluco

	Oca amarilla	Oca rosada	Olluco amarillo
Muestras de almidón	OSA	OSA	OSA
Humedad (g/100 g, bh)	8,21±0,19a	6,17±0,10c	7,81±0,14b
Grado de sustitución	0,0135±0,0005c	0,0162±0,0005a	0,015±0,0001b

Datos presentados en promedio ± desviación estándar

Datos con diferente letra en la misma fila muestran que existe diferencia significativa ($p < 0,05$).

4.3.2. Morfología y distribución de tamaño

Los diámetros de los almidones OAM y ORM mostraron un ligero incremento (Figura 20) que sus respectivos almidones nativos (Figura 10), lo contrario ocurrió con los almidones OM que redujeron su tamaño (Figura 20) en comparación con los almidones nativos (Figura 10). El diámetro medio de los almidones nativos de oca amarilla (OA), oca rosada (OR) y olluco (O) fue de 33,56 μm ; 33,56 μm y 31,82 μm y para almidones de OAM, ORM y OM fue 35,1; 35,3 μm y 27,46 μm respectivamente. Estos resultados concuerdan con los encontrados con Bello-Flores *et al.* (2014) que reportaron un incremento en tamaño de los gránulos de almidones modificados OSA pero este no fue significativo. Este aumento del tamaño de los gránulos de almidón se debe probablemente a que los gránulos de almidones OSA se agregaron por el incremento de la hidrofobicidad que ocurrió por la adición de los grupos OSA (Timgren *et al.*, 2013).

Las microfotografías por SEM (Figura 21) muestran los gránulos de almidones OSA con ligeras superficies rugosas y con bordes que perdieron algo de definición en comparación con los gránulos de almidones nativos. Los lados de estos gránulos fueron porosos y algunas cavidades fueron observadas. Las fotografías de luz polarizada (Figura 21) muestran que los gránulos de almidones ORM y OM fueron más dañados que almidones de OAM. Así mismo, algunos gránulos perdieron la capacidad de formación de la cruz de malta. Tratamientos con OSA causaron cambios en la estructura de los gránulos de almidón comparados con los almidones nativos, esto fue probablemente causado por los grupos OSA que ataca primero la superficie y luego se lixivía formando poros o pelando la superficie (Hui *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2013; Ovando-Martínez *et al.*, 2017). Las microfotografías por SEM mostraron que las modificaciones de los almidones con OSA alteraron la estructura superficial de almidones de oca amarilla, oca rosada y olluco.

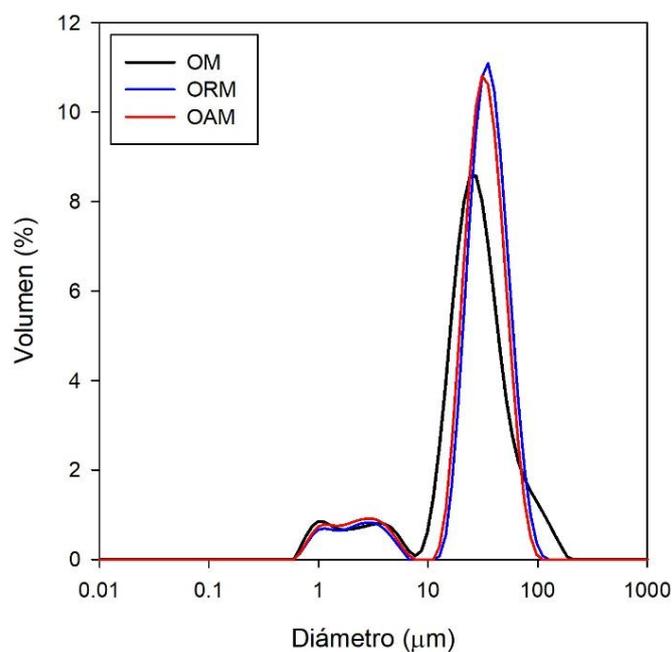


Figura 20. Distribución de tamaño de gránulos de almidones modificados estimada por difracción de luz láser. OAM: oca amarilla OSA, ORM: oca rosada OSA y OM: olluco amarillo OSA

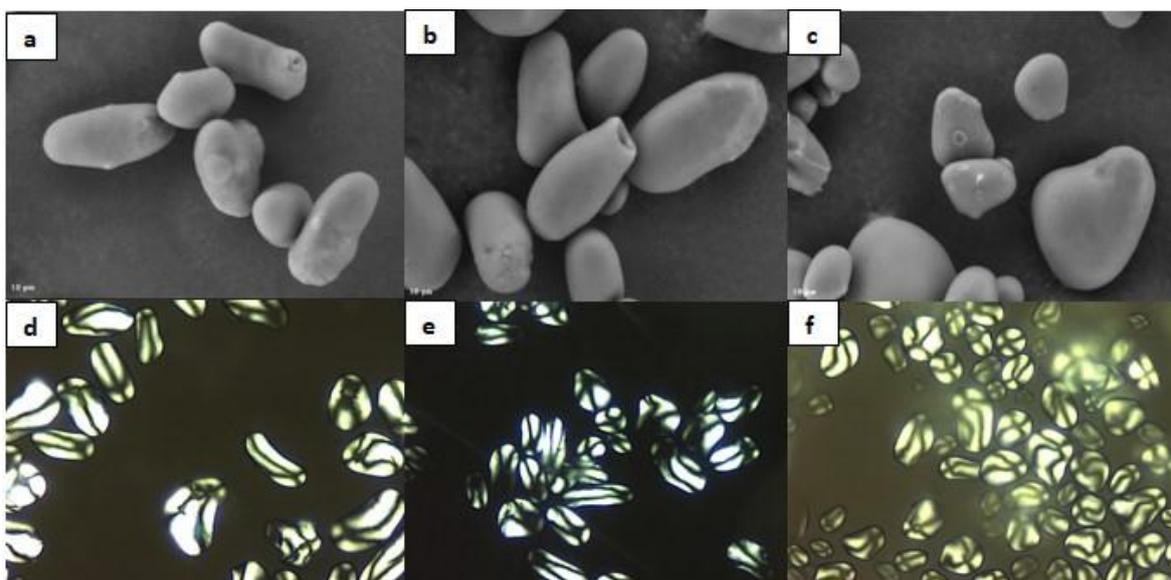


Figura 21. Morfología de almidones de oca amarilla (a), oca rosada (b) y olluco (c) modificados con OSA observados por SEM. Almidones modificados de oca amarilla (d), oca rosada (e) y olluco amarillo (f) observados por luz polarizada a 20x

4.3.3. Espectro infrarrojo de almidones modificados

El espectro IR de almidones nativos y modificados con OSA se muestra en la Figura 22. Almidones nativos y modificados tuvieron similares perfiles. En la región de huella dactilar se muestran diferentes absorancias a $1\ 155$, $1\ 080$, $1\ 021$ y $930\ \text{cm}^{-1}$, estos se atribuyen a los enlaces de estiramiento C-O. Otro pico típico ocurre a $1\ 638\ \text{cm}^{-1}$, presumiblemente

originado por el agua presente enlazada al almidón (Hui *et al.*, 2009). Los almidones OSA muestran un nuevo pico a 1724 cm^{-1} que se refiere a la formación de éster de grupos carbonilo. Otro nuevo pico ocurre a 1572 cm^{-1} que se atribuye a los estiramientos asimétricos de las vibraciones del carboxilato (RCOO_2). Similares resultados fueron reportados por Song *et al.* (2006), Hui *et al.* (2009) y Sweedman *et al.* (2013), lo que confirma la inclusión de grupos OSA.

El orden molecular de corto alcance fue evaluado por la intensidad relacionada a los números de onda de 1047 cm^{-1} , 1022 cm^{-1} y 995 cm^{-1} . La relación de absorbancias R_1 y R_2 del espectro IR de almidones de tubérculos andinos se obtuvieron relacionando $1047\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ y $1022\text{ cm}^{-1}/995\text{ cm}^{-1}$ respectivamente (Tabla 14). Los almidones OSA mostraron un bajo R_2 que los almidones nativos, esta diferencia es debido a la alteración del orden de la estructura de doble hélice por los grupos OSA (Capron *et al.*, 2007). La relación R_2 mostró diferencia significativa entre los almidones modificados y estos ratios fueron similares a los obtenidos por almidones nativos, lo que indica que la formación de hélices o el empaquetamiento de las hélices no ocurrió durante el proceso de modificación (Warren *et al.*, 2016). La pérdida del orden de doble hélice en almidones modificados con OSA puede estar relacionado a la reducción de la temperatura de gelatinización, entalpia de gelatinización y al incremento de las propiedades de comportamiento de las pastas de almidones modificados (Bello-Pérez *et al.*, 2015).

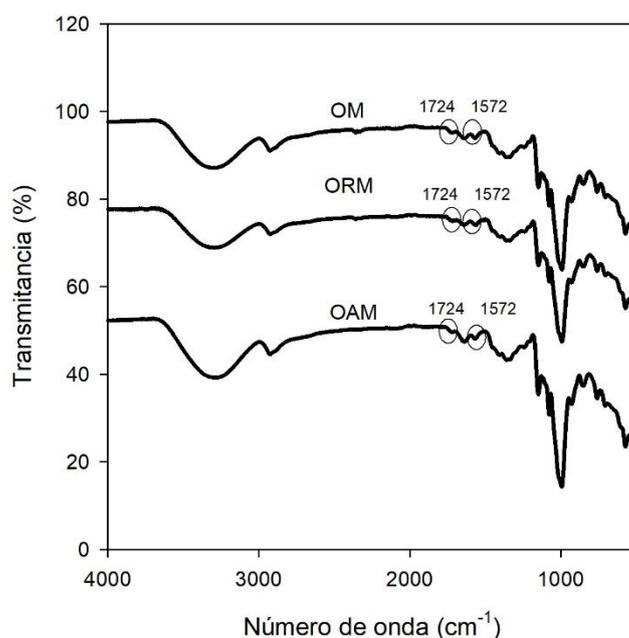


Figura 22. Espectro infrarrojo de almidones modificados por OSA. OAM: oca amarilla OSA, ORM: oca rosada OSA y OM: olluco amarillo OSA

Tabla 14. Relación de absorbancias del espectro IR de almidones modificados de oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo.

Almidón	R ₁ (1047/1022) cm ⁻¹	R ₂ (995/1022) cm ⁻¹
Oca amarilla OSA	0,700±0,005a	1,22±0,013a
Oca rosada OSA	0,704±0,0006a	1,14±0,013a
Olluco amarillo OSA	0,696±0,005a	1,14±0,014a

Datos presentados en promedio ± desviación estándar
 Datos con diferente letra en la misma columna muestran que existe diferencia significativa (p<0,05).

4.3.4. Difracción de rayos X

La estructura de cristal de almidones modificados se muestra en la Figura 23. Esta indica que los almidones de OAM, ORM y OM muestran un patrón típico de difracción tipo B, con fuerte reflexión en el ángulo 2θ de 5,6°; 15°; 17°; 19,6°; 22,2°; 24° y 26° (Cairns *et al.*, 1997). Los almidones OSA mostraron ciertos cambios en los mencionados picos con una reducción en los picos a valores del ángulo de difracción de 5,6°; 15° y 26° y una fusión de los picos en ángulos de 22° y 24°. Este efecto está relacionado a la introducción de los grupos OSA en la lámina cristalina, así como, a la desorganización de las dobles hélices de la amilopectina producidos durante la modificación química. Diferentes resultados fueron reportados por Won *et al.* (2017), Gao *et al.* (2014b) y Hui *et al.* (2009) para diferentes fuentes botánicas, donde mencionan que la esterificación con grupos OSA ocurre principalmente en la región amorfa y no cambia el patrón cristalino de los almidones. No obstante, la cristalinidad de los almidones modificados fue menor (Figura 23) a los almidones nativos (Figura 14), lo que indica que la inclusión de los grupos OSA alteró la cristalinidad de los almidones.

4.3.5. Propiedades térmicas

En la Figura 24 y Tabla 15 se muestran los datos de gelatinización obtenidos por DSC para los almidones modificados, donde se muestran que las temperaturas de gelatinización de los almidones OAM, ORM, OM son menores a las temperaturas de gelatinización de los almidones nativos (Figura 15). Así mismo, la entalpía de gelatinización de los almidones modificados con OSA son menores en comparación a los almidones nativos de OA, OR y O (Tabla 9). La disminución de la temperatura y entalpía de gelatinización en almidones OSA, se debe a al efecto de la disrupción de la estructura cristalina de los almidones nativos durante el proceso de modificación (Bhosale y Singhal, 2007). Así mismo, los grupos OSA tienden a debilitar las interacciones entre moléculas de almidón, ocasionando que los gránulos

hinchon más rápido y gelatinicen a temperaturas más bajas (Sweedman *et al.*, 2013, Carlos-Amaya *et al.*, 2011).

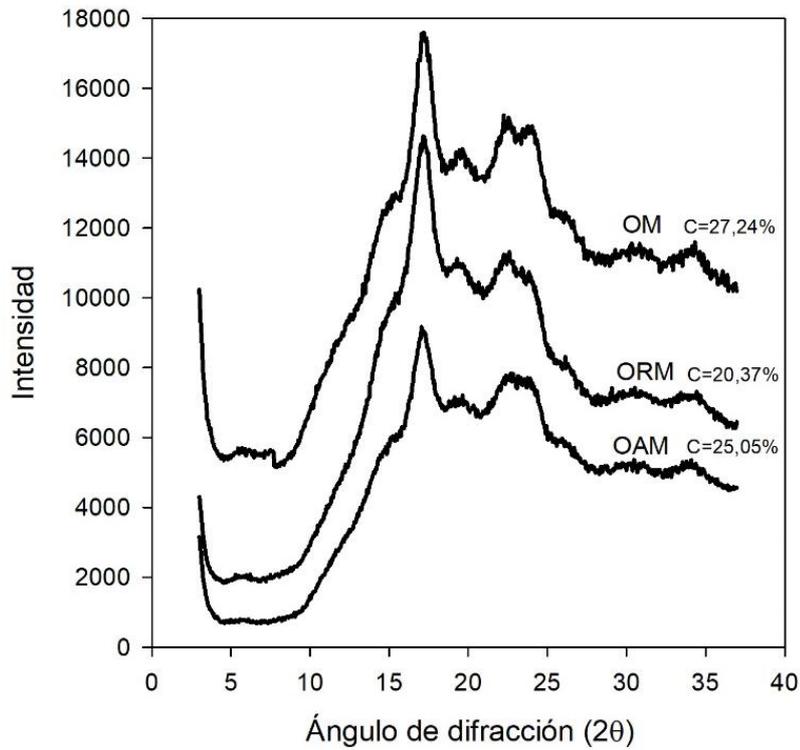


Figura 23. Diffractogramas de almidones modificados por OSA. OAM: oca amarilla OSA, ORM: oca rosada OSA y OM: olluco amarillo OSA

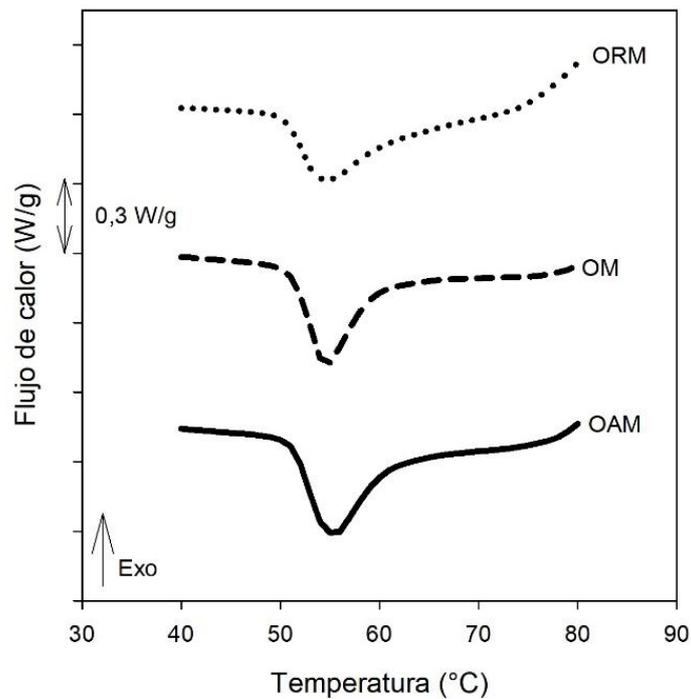


Figura 24. Termogramas de DSC de almidones modificados por OSA. OAM: oca amarilla OSA, ORM: oca rosada OSA y OM: olluco amarillo OSA

Tabla 15. Propiedades térmicas de gelatinización de almidones modificados por OSA

Almidón	T _i (°C)	T _g (°C)	T _f (°C)	ΔH (J/g)
Oca amarilla OSA	49,34±0,19b	54,67±0,16a,b	61,46±0,01b	7,53±0,15b
Oca rosada OSA	50,79±0,26a	54,59±0,10b	67,32±0,30a	8,60±0,13b
Olluco amarillo OSA	51,49±0,14a	55,50±0,16a	66,51±0,01a	10,17±0,45a

T_i, temperatura inicial de gelatinización; T_g, temperatura de gelatinización; T_f, temperatura final de gelatinización; ΔH, entalpía de gelatinización.

Datos presentados en promedio ± desviación estándar

Datos diferente letra en la misma columna muestran que existe diferencia significativa (p<0,05).

4.3.6. Propiedades de formación de pasta

Las curvas de formación de pasta de almidones nativos y modificados de OA, OR y O se muestran en la Figura 16 y 25. Los datos de las propiedades de formación de pasta de las pastas de almidones modificados se muestran en la Tabla 16, donde se aprecia que las temperaturas de formación de pasta de los almidones modificados con OSA son menores a las de los almidones nativos. La viscosidad pico y viscosidad mínima de los almidones OAM, ORM y OM son mayores que sus respectivos almidones nativos. Sin embargo, no se mostró diferencias significativas en la viscosidad final entre almidones OAM y OM (Tabla 16). El incremento en las viscosidades y disminución de las temperaturas de formación de pasta de los almidones es debido a la incorporación de esteres de OSA en los almidones modificados, ya que estos grupos afectan la interacción entre cadenas de almidón, que alteran el enlazamiento de los hidrógenos y dando como resultado una disminución de la temperatura de gelatinización y un gran hinchamiento de los gránulos (Bhosale y Singhal, 2007; Han y BeMiller, 2007; Hui *et al.*, 2009; Ovando-Martínez *et al.* 2017).

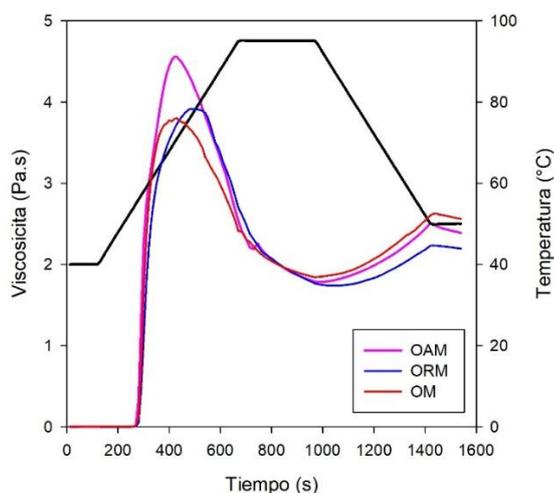


Figura 25. Comportamiento de formación de pasta de almidones modificados por OSA. OAM: oca amarilla OSA, ORM: oca rosada OSA y OM: olluco amarillo OSA

Tabla 16: Propiedades de pasta de almidones modificados por OSA

Almidón	Viscosidad pico (Pa.s)	Viscosidad mínima (Pa.s)	Viscosidad final (Pa.s)	Temperatura de formación de pasta (°C)	Viscosidad Breakdown (Pa.s)	Viscosidad Setback (Pa.s)
OAM	4,92±0,52a	1,85±0,11a	2,50±0,15a	53,94±0,007b	3,06±0,42a	0,64±0,05a
ORM	3,81±0,15a	1,73±0,01a	2,25±0,08a	54,99±0,007a	2,07±0,14a,b	0,52±0,09a
OM	3,65±0,22a	1,79±0,07a	2,46±0,15a	53,93±0,007b	1,84±0,15b	0,67±0,07a

OAM: oca amarilla OSA, ORM: oca rosada OSA, OM: olluco amarillo OSA.

Datos presentados en promedio ± desviación estándar

Datos con diferente letra letra en la misma columna muestran que existe diferencia significativa ($p < 0,05$).

4.4. SELECCIÓN DEL ALMIDÓN MODIFICADO Y OPTIMIZACIÓN DE LA MICROENCAPSULACIÓN

4.4.1. Caracterización del extracto de mashua morada y selección del almidón modificado

a. Caracterización del extracto vegetal de mashua

Los parámetros de los extractos de mashua morada utilizada para el proceso de atomización se muestran en la Tabla 17. Estos extractos tuvieron una menor capacidad antioxidante y contenido fenoles totales que los reportados por Chirinos *et al.* (2007b) debido a que no se utilizó el zumo del tubérculo; sino se utilizó agua como agente de extracción para obtener la los antioxidante como compuestos fenólicos y antocianinas de los tubérculos de mashua morada.

Tabla 17. Parámetros del extracto de mashua morada.

Componente	Parámetro
Sólidos solubles (Brix)	1,96±0,001
pH	5,8±0,001
Antocianinas (mg/L)	38,05±3,59
Capacidad antioxidante (μ Trolox/100 mL)	100,29±0,13
Fenoles totales (mg ácido gálico/100 mL)	80,7±0,58

Datos presentados en promedio ± desviación estándar, n=3

b. Selección de almidones modificados

La Tabla 18 muestra la eficiencia de encapsulación, contenido de fenoles totales y capacidad antioxidante de los extractos de mashua morada atomizados utilizando diferentes almidones nativos y modificados con OSA de tubérculos andinos. La mayor eficiencia de encapsulación de antocianinas monoméricas la mostraron los almidones OSA en comparación con los almidones nativos. Así mismo, el almidón OSA de oca rosada mostró la mayor eficiencia de

encapsulación, seguidos por los almidones OSA de olluco amarillo y de oca amarilla. Por otro lado, en general almidones nativos de olluco y oca amarilla mostraron un mayor contenido en fenoles totales retenidos después de la atomización. La capacidad antioxidante fue mayor en los atomizados que tuvieron almidón de oca rosada OSA como agente encapsulante. Las altas eficiencias de encapsulación mostradas por almidones modificados con OSA son debido a que su estructura fue alterada durante el proceso de encapsulación lo que permitió el ingreso de las antocianinas a la parte central o próxima del gránulo de almidón en la que lograron una mayor retención de antocianinas; y este mismo comportamiento fue apreciado en el almidón de oca rosada OSA. Las más altas eficiencias de encapsulación y de capacidad antioxidante del almidón de oca rosada OSA como agente encapsulante puede deberse al mayor grado de sustitución, que permitió un mayor contenido en grupos de OSA que pudieron interaccionar con la antocianinas y otros compuestos activos hidrofóbicos presentes en los extractos de mashua morada.

Por otro lado, los almidones de oca rosada OSA tuvieron una mayor pérdida en la cristalinidad, lo que indica una alteración de las moléculas de amilopectina, que posiblemente permitió un mayor ingreso y retención de compuestos bioactivos de los extractos de mashua morada en los atomizados obtenidos. Teniendo en cuenta que los encapsulados de almidón de oca rosada OSA tuvieron la mayor eficiencia de encapsulación de antocianinas y capacidad antioxidante, este almidón fue seleccionado para utilizarlo como agente encapsulante para la optimización del proceso de atomización.

Tabla 18. Eficiencia de encapsulación, contenido de fenoles totales y capacidad antioxidante de extractos de mashua morada atomizados utilizando los almidones de tubérculos andinos

Almidón	Eficiencia de encapsulación (%)	Fenoles totales (mg/g)	Capacidad antioxidante ($\mu\text{mol trolox/g}$)
Oca amarilla nativo	65,51 \pm 0,71c	40,10 \pm 0,84b	392,85 \pm 1,68c
Oca amarilla OSA	67,18 \pm 0,64b	38,29 \pm 0,45c	414,57 \pm 1,42b
Oca rosada nativo	65,05 \pm 0,82c	37,29 \pm 1,27c	418,66 \pm 2,78b
Oca rosada OSA	72,85 \pm 0,70a	38,69 \pm 0,67b,c	429,25 \pm 2,13a
Olluco amarillo nativo	64,41 \pm 0,93c	47,28 \pm 0,94a	377,59 \pm 2,51d
Olluco amarillo OSA	68,81 \pm 1,05b	45,67 \pm 1,01a	360,30 \pm 4,27e

Datos presentados en promedio \pm desviación estándar

Datos con diferente letra en la misma columna muestran que existe diferencia significativa ($p < 0,05$).

La atomización se realizó a 140 °C y 4 por ciento de almidón como agente encapsulante

4.4.2. Optimización de la microencapsulación por atomización utilizando el almidón osa de oca rosada seleccionado

En la Tabla 19 se observan los valores de las variables de respuesta: eficiencia de encapsulación, fenoles totales, capacidad antioxidante, actividad de agua (a_w), higroscopicidad y solubilidad para las diferentes combinaciones de porcentaje de encapsulante (almidón de oca rosada modificado por OSA) y temperatura de atomización de los extractos de mashua morada.

a. Eficiencia de encapsulación

La eficiencia de encapsulación varió entre 35,29 a 84,31 por ciento (Tabla 19); donde la retención de antocianinas fue mayor a temperaturas de 140 °C y porcentaje de encapsulante de 2 por ciento. Sin embargo, la eficiencia disminuyó a temperaturas menores a 140 °C y porcentajes de encapsulante mayores a 3,5 por ciento. Los bajos valores de eficiencia de encapsulación a alta temperatura y bajos porcentajes de encapsulante, pueden ser atribuidos a la formación de una capa sobre la superficie de las partículas de polvo, lo cual crea una costra (almidón gelatinizado) que limita la migración de las antocianinas de la corteza de la partícula a la superficie (Pires y Pena, 2017; Rascón *et al.*, 2011). Así mismo, el incremento de la eficiencia de encapsulación con almidón OSA de oca rosada confirma la eficiencia de almidón OSA para retener la concentración de antocianinas.

Tabla 19. Valores de las variables de respuestas de los extractos atomizados

Corrida	X ₁	X ₂	Eficiencia de encapsulación (%)	Fenoles totales (mg/g)	Capacidad antioxidante (μmol trolox/g)	a_w	Higroscopicidad (%)	Solubilidad (%)
1	3,5	126	72,73	30,85	285,40	0,44	4,71	6,90
2	10,5	126	51,72	24,24	225,89	0,39	5,17	5,08
3	3,5	154	80,33	78,42	478,25	0,27	1,29	9,12
4	10,5	154	35,29	22,91	180,81	0,30	9,82	4,73
5	2	140	84,31	41,68	402,20	0,31	5,69	8,61
6	12	140	53,33	19,63	180,70	0,34	8,80	4,34
7	7	120	59,18	32,07	305,61	0,38	7,59	4,34
8	7	160	60,61	20,88	210,57	0,29	9,93	6,54
9	7	140	71,74	31,75	303,21	0,35	6,23	7,12
10	7	140	69,57	32,27	310,18	0,35	6,36	8,09
11	7	140	70,83	30,20	319,63	0,34	6,40	7,68
12	7	140	69,81	31,96	310,61	0,35	6,12	7,39

X₁- Porcentaje de encapsulante (almidón modificado-OSA seleccionado)

X₂- Temperatura de atomización

b. Fenoles totales

El rango del contenido de fenoles totales estuvo entre 19,63 y 78,42 mg/g en los extractos atomizados de mashua morada (Tabla 19); estas diferencias se deben a los diferentes efectos de las variables evaluadas mostrándose que a temperaturas mayores a 154 °C y porcentajes de encapsulante de 3,5 por ciento se incrementó el contenido de fenoles totales. Además, tratamientos realizados a temperaturas menores a 140 °C y porcentajes de encapsulante mayores a 3,5 por ciento redujeron el contenido de fenoles totales de los extractos atomizados. Esto indica que los polifenoles fueron protegidos a alta temperatura por efecto de la gelatinización de los almidones modificados; así mismo, el incremento de agente encapsulante trae como consecuencia la reducción del contenido de fenoles totales por un efecto probable de dilución. Por otro lado, los almidones modificados con OSA incrementaron el tamaño de almidones y su capacidad de hinchamiento y ello pudo haber influenciado en la captación de mayores contenidos de fenoles totales a altas temperaturas. Estos compuestos fenólicos pudieron haber ingresado a la corteza de las partículas y por las altas temperaturas de atomización hubo un efecto de formación de corteza por la gelatinización de los almidones, lo cual podría estar relacionado con la solubilidad de los almidones.

c. Capacidad antioxidante

Los resultados promedio de la capacidad antioxidante, medidas por el método DPPH para los tratamientos de los extractos de mashua morada se presentan en la Tabla 19; La capacidad antioxidante estuvo en el rango de 180,70 a 478,25 $\mu\text{mol trolox/g}$. Donde se aprecia que la capacidad antioxidante fue mayor en tratamientos realizados a temperaturas de 160 °C y porcentajes de encapsulante de 2 por ciento; sin embargo, temperaturas de pasteurización menores 140 °C redujeron la capacidad antioxidante de los tratamientos. Esto supone que la capacidad antioxidante de los extractos de mashua pudo haberse incrementado por efecto de las altas temperaturas y bajos porcentajes de encapsulantes. Algunos estudios han mostrado que el incremento de la capacidad antioxidante durante el tratamiento térmico quizá sea debido a la formación de los productos de la reacción de Maillard (Wen-qiong *et al.*, 2013; Yilmaz y Toledo, 2005; Zhang *et al.*, 2018). Por otro lado, temperaturas de secado menores a 140 °C y los porcentajes de encapsulante mayores a 3,5 por ciento redujeron la capacidad antioxidante de los extractos atomizados de mashua morada quizá por un efecto de dilución de las muestras (Tabla 18).

d. Actividad de agua (a_w)

La actividad de agua de los extractos atomizados de mashua morada fue de 0,27 a 0,44 (Tabla 19). Esto sugiere que bajo, en todas las condiciones de trabajo de este experimento se asegura la estabilidad microbiológica de los atomizados ($a_w < 0,6$) y a estas actividades de agua, el producto sería menos susceptible a reacciones de deterioro químico y enzimático durante el almacenamiento a bajas actividades de agua (Pires y Pena, 2017; Nelson y Cox, 2012). Las Altas temperaturas de atomización y los bajos porcentajes de encapsulante redujeron la actividad de agua de los atomizados.

e. Higroscopicidad

En la Tabla 19 se presentan los valores promedio de higroscopicidad de los atomizados en polvo (1,29 a 9,82 por ciento), se observa que altas temperaturas de atomización y bajos porcentajes de almidón OSA utilizado como agente encapsulante produjeron atomizados con baja higroscopicidad, debido probablemente al efecto de formación de corteza de los atomizados por la gelatinización del almidón, que no permitió que los polvos atomizados captaran agua en forma de vapor.

f. Solubilidad

Los extractos atomizados de mashua morada presentaron una solubilidad de 4,73 a 9,12 por ciento (Tabla 19). La solubilidad de los atomizados en polvo fue mayor a altas temperaturas de atomización y bajos porcentajes de encapsulante. El incremento de temperatura permite la formación de una capa porosa en la superficie de las partículas sólidas del atomizado, por lo tanto, incrementan la humectabilidad y disolución, lo cual justifica el incremento de la solubilidad (Chegini y Ghobadian 2005; Pires y Pena, 2017). Sin embargo, la reducción de la solubilidad es debido a la baja gelatinización del almidón de oca OSA y porque los grupos OSA presentes en el almidón redujeron la capacidad de captar moléculas de agua por efecto de la hidrofobicidad.

g. Optimización de las variables respuesta

En la Tabla 20 y Tabla 21 se muestran el análisis de varianza y los coeficientes de regresión de los modelos cuadráticos para la eficiencia de encapsulación, capacidad antioxidante, contenido de fenoles totales, actividad de agua, higroscopicidad y solubilidad de los extractos atomizados en polvo de mashua morada. Se puede apreciar efectos cuadráticos para las variables eficiencia de encapsulación y solubilidad de los extractos atomizados

(Tabla 20), sin embargo, no se mostraron efectos de interacción de las variables temperatura y tiempo de pasteurización sobre el contenido de fenoles totales, actividad de agua e higroscopicidad. Los modelos cuadráticos no tuvieron efecto significativo sobre la eficiencia de encapsulación, capacidad antioxidante, a_w y solubilidad de los atomizados (Valor $P \leq 0,05$). Así mismo, se mostró una falta de ajuste significativa (Valor $P \leq 0,05$) en las variables respuesta evaluadas, lo que indica que el modelo propuesto fue insuficientemente exacto para predecir estas variables.

Por otro lado, se presentaron altos valores de coeficiente de determinación en las variables de eficiencia de encapsulación, capacidad antioxidante, actividad de agua y solubilidad ($R^2 > 0,8$), excepto para fenoles totales (0,68) e higroscopicidad (0,70), y estos resultados sugieren que altas variaciones de las respuestas pueden ser explicadas por los modelos de superficie de respuesta. De Oliveira *et al.* (2009) reportan que coeficiente de determinación mayores a 0,8 y Loh *et al.* (2005) sugirió que coeficientes de determinación de 0,75 son adecuados para propósitos de predicción. Además, el análisis de los residuales realizada a los datos predichos no superaron el 10 por ciento de error (datos no mostrados), lo que indica que los modelos cuadráticos propuestos ajustan muy bien a los datos experimentales.

Tabla 20. Análisis de varianza de los extractos atomizados

Parámetro	Eficiencia	Capacidad antioxidante	Fenoles totales	Actividad de agua	Higroscopicidad	Solubilidad
X ₁	1505,252*	56107,07*	1084,528*	0,000053	22,35862*	18,75648*
X ₂	5,717	17,80	113,3032	0,019079*	2,58025	3,11291*
X ₁₁	23,423	194,35	28,446	0,000512	0,21357	1,18222*
X ₂₂	258,133*	3124,09	0,006	0,000025	2,09652	5,71590*
X ₁₂	144,368*	14153,31*	597,898	0,001219	16,27111	1,65123*
Valor p del modelo	0,001	0,012	0,134	0,016	0,118	0,0003
Valor p de la falta de ajuste	0,006	0,002	0,0003	0,005	0,002	0,432
R ²	0,9395	0,8700	0,6765	0,8564	0,7045	0,9623
R ² ajustado	0,8892	0,7617	0,4252	0,7368	0,4583	0,9308
CV	6,98	35,64	14,60	7,05	26,92	6,60

X₁- Porcentaje de encapsulante (almidón modificado-OSA seleccionado), X₂- Temperatura de atomización, X₁₂- interacción de variables, CV-coeficiente de variación

*Significancia al nivel de 0,05

Tabla 21. Coeficientes de la ecuación de regresión de superficie de respuesta de los extractos atomizados de mashua morada

Coeficiente de regresión	Eficiencia	Capacidad antioxidante	Fenoles totales	Actividad de agua	Higroscopicidad	Solubilidad
β_0	-647,654*	-2926,67	-215,826	0,945	93,315	-103,298*
β_1	15,421	152,36	29,246	-0,039	-5,081	1,885*
β_{11}	-0,154	-0,44	0,170	$-7,0 \times 10^{-4}$	-0,015	-0,035*
β_2	9,743*	39,72	1,971	$-3,2 \times 10^{-3}$	-1,054	1,467*
β_{22}	-0,032*	-0,11	0,000	$-1,0 \times 10^{-5}$	0,003	-0,005*
β_{12}	-0,123*	-1,21*	-0,250	$3,56 \times 10^{-5}$	0,041	-0,013*

1= Porcentaje de encapsulante, 2=Temperatura de atomización

*Significancia al nivel de 0,05

La función de deseabilidad permitió determinar los óptimos de las variables respuesta: eficiencia de encapsulación, capacidad antioxidante, contenido de fenoles totales, actividad de agua, higroscopicidad y solubilidad, y las variables independientes: porcentaje de encapsulante de y temperatura (Tabla 22 y Figura 26). Esta función evaluó diferentes porcentajes de encapsulantes y temperaturas de atomización para optimizar las variables de respuesta, por ello utilizando esta función se obtuvieron óptimos a porcentajes de encapsulante de 2 por ciento y temperatura de atomización de 140 °C (Anexo 3) y con estos valores de variables independientes se obtuvieron los valores óptimos de las variables de respuesta (Tabla 22). Los valores óptimos de las variables independientes permitieron obtener atomizados con alto contenido de los compuestos antioxidantes de los extractos de mashua morada y mantener la estabilidad de los atomizados a bajas actividades de agua e higroscopicidad.

Tabla 22. Parámetros óptimos de las variables de respuesta de los extractos atomizados de mashua morada utilizando la función de deseabilidad

Variable	Variable	Valor óptimo	Deseabilidad
Variable independiente	Porcentaje de encapsulante (%)	2	0,5825
	Temperatura (° C)	140	
Variable respuesta	Eficiencia de encapsulación (%)	84,37	
	Capacidad antioxidante ($\mu\text{mol trolox/g}$)	498,09	
	Fenoles totales (mg/g)	82,80	
	Actividad de agua	0,429	
	Higroscopicidad (%)	14,33	
	Solubilidad (%)	9,18	

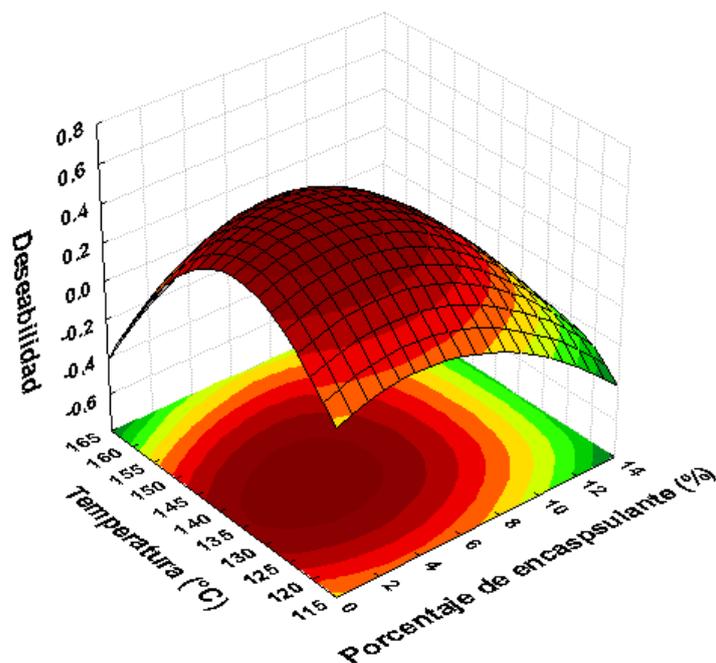


Figura 26. Superficie de respuesta para la deseabilidad de las variables respuesta en función al porcentaje de almidón OSA de oca rosada y la temperatura de atomización

4.4.3. Caracterización del extracto atomizado a las condiciones óptimas

a. Microfotografías del atomizado óptimo

La Figura 27 muestra las microfotografías por SEM de los extractos de mashua morada secados por atomización utilizando almidones OSA de oca rosada. Los extractos en polvo atomizados a la temperatura de 126 °C y 3,5 por ciento de encapsulante (a) no se vieron afectados por la temperatura de secado; sin embargo, la temperatura de 154 °C y 3,5 por ciento de encapsulante (b) gelatinizaron y se disgregaron parcialmente; una menor gelatinización y disgregación ocurrió a temperaturas de 140 °C y 2 por ciento de encapsulante (c) correspondiente a la condición óptima.

b. Distribución del tamaño del atomizado óptimo

En la Figura 28 se muestra la distribución de tamaño de los extractos de mashua morada secados por atomización a la condición óptima de 140 °C y 2 por ciento de encapsulado con almidón de oca rosada OSA, la cual muestra un comportamiento muy similar a la distribución de tamaño del almidón modificado de oca rosada. Se muestra que los gránulos de almidón modificado no fueron muy afectados por el secado de atomización en las microfotografías de SEM, ya que, mostraron gránulos con baja gelatinización y

disgregación, así mismo, el diámetro medio ($35,3 \mu\text{m}$) fue similar al de los gránulos de almidón de oca rosada OSA.

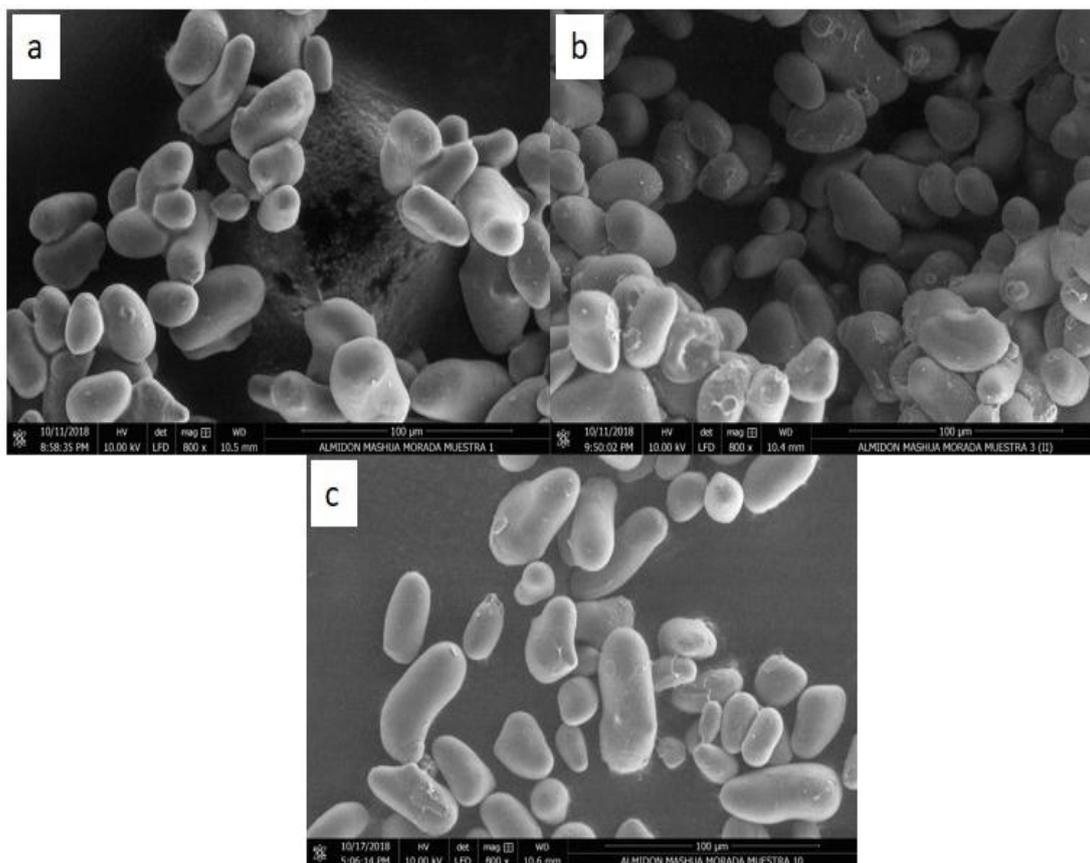


Figura 27. Microfotografías de SEM de los atomizados de extractos de mashua morada secados por atomización. a (Corrida 1: 126°C y 3,5 por ciento), b (Corrida 3: 154°C y 3,5 por ciento) c (Corrida 5 (óptimo): 140°C y 2 por ciento)

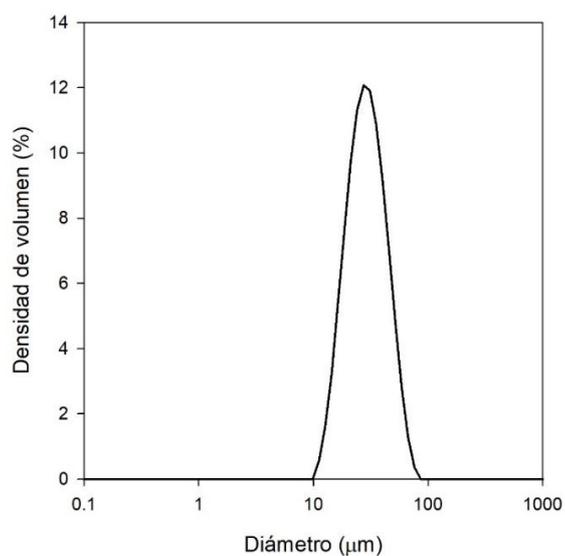


Figura 28. Distribución del tamaño de partícula de los extractos de mashua morada secados por atomización a la condición óptima (140°C y 2 por ciento de encapsulado de almidón de oca rosada)

c. Isotermas de adsorción del atomizado óptimo

El comportamiento de las isotermas de adsorción del atomizado óptimo de extractos de mashua morada secado por atomización utilizando almidón OSA de oca rosada a la condición óptima se muestra en la Figura 29, donde se aprecia que el contenido de humedad de equilibrio de los atomizados en polvo se incrementa conforme aumenta la actividad de agua, ya que, el producto seco debe alcanzar equilibrio termodinámico. Las isotermas de adsorción obtenidas (Figura 29) son de tipo III de acuerdo con IUPAQ (1985) y este comportamiento de las isotermas es característico de productos ricos en carbohidratos, lo cual concuerda con los atomizados obtenidos. Así mismo, Pires y Pena (2017) mencionan que la adsorción del agua del atomizado puede aumentar debido a la presencia de azúcares, ácidos orgánicos y altos contenidos de maltodextrinas. No obstante, no se observó alta adsorción de agua por parte del atomizado óptimo debido a la baja presencia de azúcares de los extractos de mashua morada, ya que estos fueron con agua como agente de extracción y fueron utilizados tubérculos recién cosechados donde la mayor presencia del polímero de reserva es de almidón y no de azúcares, con lo cual se muestra que la capacidad de adsorción de agua de los atomizados está relacionado al contenido de compuestos bioactivos. Estos resultados tienen relación la hidrosopicidad de los extractos atomizados (Tabla 18).

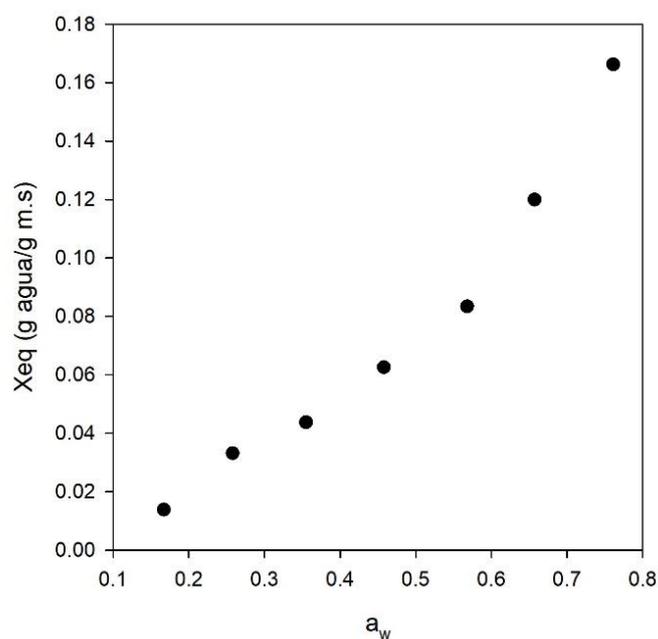


Figura 29. Isotermas de adsorción de los extractos de mashua morada secados por atomización a la condición óptima (140 °C y 2 por ciento de encapsulado de almidón de oca rosada)

4.5. FORMACIÓN DE EMULSIONES DE ALMIDONES NATIVOS Y MODIFICADOS

4.5.1. Índice de formación de emulsión

En la Tabla 23 se muestran los resultados del índice de emulsificación de almidones nativos y modificados de tubérculos andinos a diferentes concentraciones. Sin tomar en cuenta el grado de sustitución, el incremento en la concentración de almidón favorece la formación de un alto índice de emulsificación. La incorporación de OSA grupo dentro del almidón nativo incrementó el carácter hidrofóbico (Bello-Pérez *et al.*, 2015; Timgren *et al.*, 2013). Los almidones OSA pueden adsorber las interfaces, lo cual resulta en la formación de una capa compuesta de gránulos y aglomerados localizados en la periferia de las gotas de aceite, favoreciendo la estabilidad de la emulsión formada (Tesch *et al.*, 2002; Torres *et al.*, 2007).

Tabla 23. Índice de emulsificación de almidones OSA y nativos de oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo a diferentes concentraciones

Concentración de almidón (mg/g)	Índice de emulsificación		
	Oca amarilla	Oca rosada	Olluco amarillo
100 (OSA)	0.394±0.019b	0.461±0.012a	0.350±0.013c
150 (OSA)	0.450±0.021a	0.479±0.015a	0.461±0.015a
200 (OSA)	0.582±0.028a	0.565±0.010a	0.558±0.018a
250 (OSA)	0.613±0.029a	0.623±0.010a	0.636±0.015a
300 (OSA)	0.719±0.034b	0.789±0.013a	0.768±0.011a
300 (nativo)	0.306±0.021a	0.338±0.015a	0.329±0.016a

Datos presentados en promedio ± desviación estándar

Datos con diferente letra en la misma fila muestran que existe diferencia significativa ($p < 0,05$).

Almidones nativos de oca amarilla exhibieron limitada capacidad de emulsificación de aceite debido a su bajo índice de emulsificación y limitada solubilidad en agua. Sin embargo, almidones nativos de oca rosada y olluco mostraron un mayor índice de emulsificación en comparación con el almidón nativo de oca amarilla. Al modificar los almidones con el reactivo OSA incrementan la hidrofobicidad de los gránulos de almidones nativos que permiten el incremento del índice de emulsificación para los tres almidones nativos y esto se puede observar a bajas concentraciones de almidón OSA (100 mg/mL) que tuvieron un mayor índice de emulsificación que los almidones nativos a 300 mg/mL (Tabla 22). Los resultados muestran la estabilidad de la emulsión incrementa con el grado de sustitución. Emulsiones con 300 mg/mL de oca rosada OSA y grado de sustitución de 0,016 tuvo un índice de emulsificación mayor que almidones OSA de olluco y oca amarilla y nativos. Este

es un efecto causado por el incremento de los grupos hidrofóbicos incorporados en el almidón, el cual incrementa la cantidad de interacciones entre el almidón y la fase dispersa que causa la el entrapamiento de las gotas de aceite (Bello-Pérez *et al.*, 2015; Ruiz-Roso, 1999).

4.5.2. Microfotografías de emulsiones con almidones modificados

En la Figura 30 se muestran las microfotografías de luz polarizada a 4x y 10x de almidones OSA de oca amarilla, oca rosada y olluco en soluciones de 300 mg/mL, donde se aprecia la formación de la interface entre los gránulos de almidón OSA con la interface agua/aceite. Esta formación de la interface indica que se realizó la formación la emulsión y esto tiene relación a los resultados obtenidos para el índice de emulsificación que fue alto a esta concentración de almidón OSA utilizada.

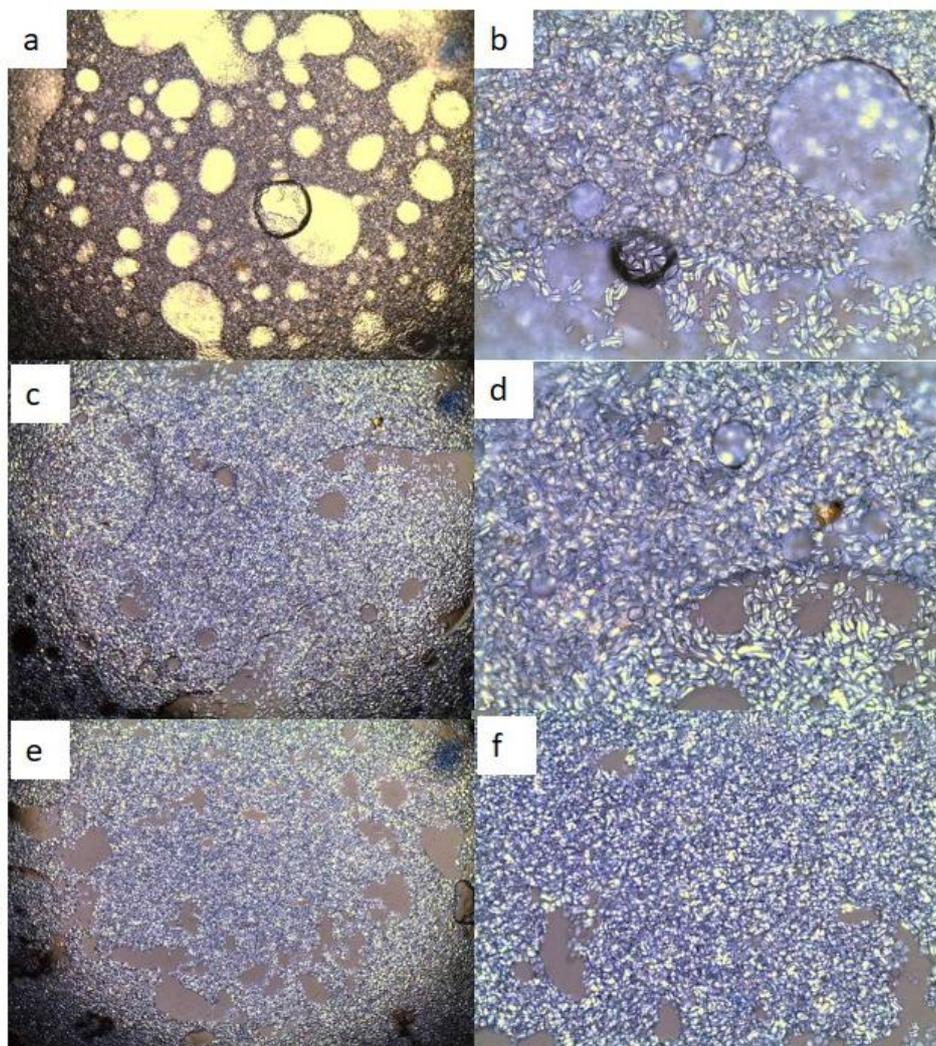


Figura 30. Fotografías de luz polarizada a 4x (a, c, e) y 10x (b, d, f) de emulsiones para almidones OSA de oca amarilla (a, b), oca rosada (c, d) y olluco (e, f) a 300 mg/mL

4.5.3. Comportamiento de flujo de emulsiones

El esfuerzo de corte de las emulsiones durante el cizallamiento en estado estacionario fue mayor en almidones OSA en comparación con los almidones nativos (Figura 31). Esto indica que las emulsiones pueden formarse con almidones OSA de oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo pero no pueden formarse con el almidón nativo porque los grupos OSA adicionados a los almidones nativos incrementan el contacto superficial entre el almidón OSA y el aceite. Las emulsiones de almidones nativos y OSA mostraron un comportamiento pseudoplástico. Similares resultados fueron reportados por Dokic *et al.* (2012) para emulsiones estabilizadas con almidones OSA de maíz ceroso. Emulsiones formadas con los almidones OSA de oca amarilla, oca rosada y olluco amarillo mostraron similar comportamiento reológico durante la cizalladura.

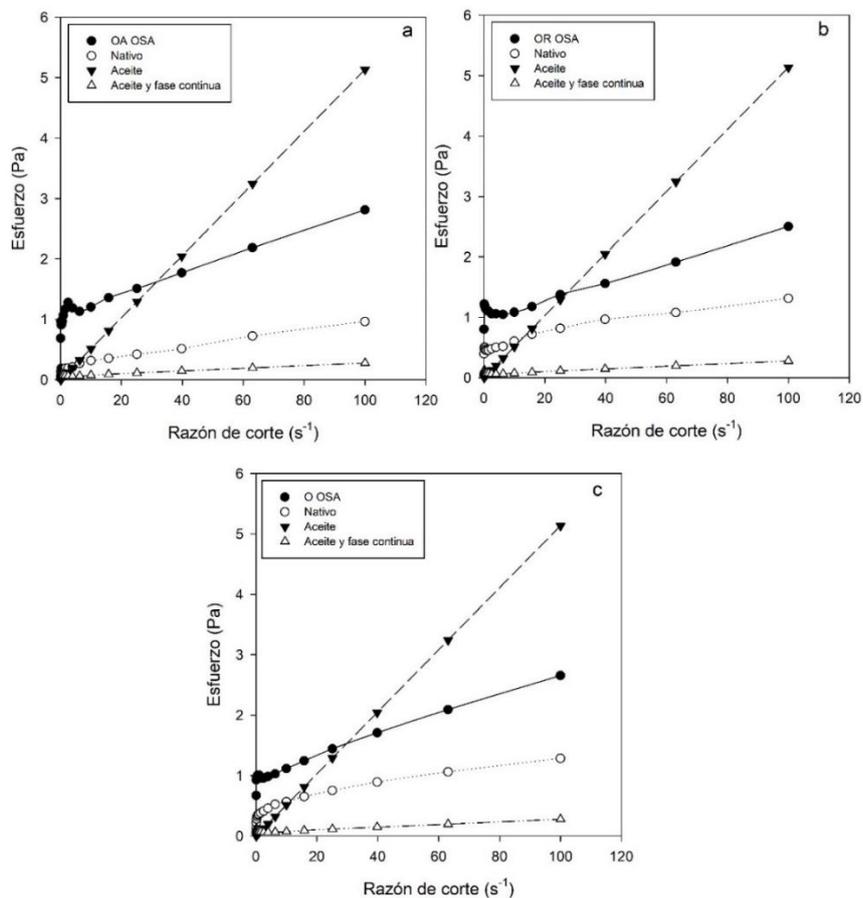


Figura 31. Comportamiento de flujo de las emulsiones de almidones modificados de: a) oca amarilla, b) oca rosada y c) olluco amarillo a 300 mg/mL

4.5.4. Barrido de frecuencia de emulsiones

Un comportamiento viscoso ($G'' > G'$) se observó en las muestras con almidones nativos de oca amarilla (Figura 32). El comportamiento viscoso puede ser atribuido a la pérdida de

estabilidad causada por la interacciones entre el almidón nativo y la interface aceite/agua (Bello-Perez *et al.*, 2015). Emulsiones con almidones nativos de oca rosada y olluco mostraron una respuesta elástica durante el corte ($G' > G''$). Sin embargo, esta respuesta elástica de emulsiones de almidones nativos fue menor que a la encontrada para las emulsiones de almidones OSA de oca amarilla, oca rosada y olluco, debido a que la interacción de los gránulos de almidón OSA con la interface aceite/agua proporcionan un mecanismo de estabilización que forma una densa capa alrededor de las gotas y previene la separación (Torres *et al.*, 2007; Fonseca-Florido *et al.*, 2018), permitiendo un incremento en G' en las muestras como una consecuencia de la alta estructura elástica formada (Chen *et al.*, 2011). De acuerdo al criterio propuesto por Torres *et al.* (2007), las emulsiones con almidón OSA son físicamente estables debido a su respuesta reológica. Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos durante la caracterización visual (Figura 30) de las emulsiones y el índice de emulsificación obtenido a una concentración de almidón OSA de 300 mg de almidón/mL de aceite.

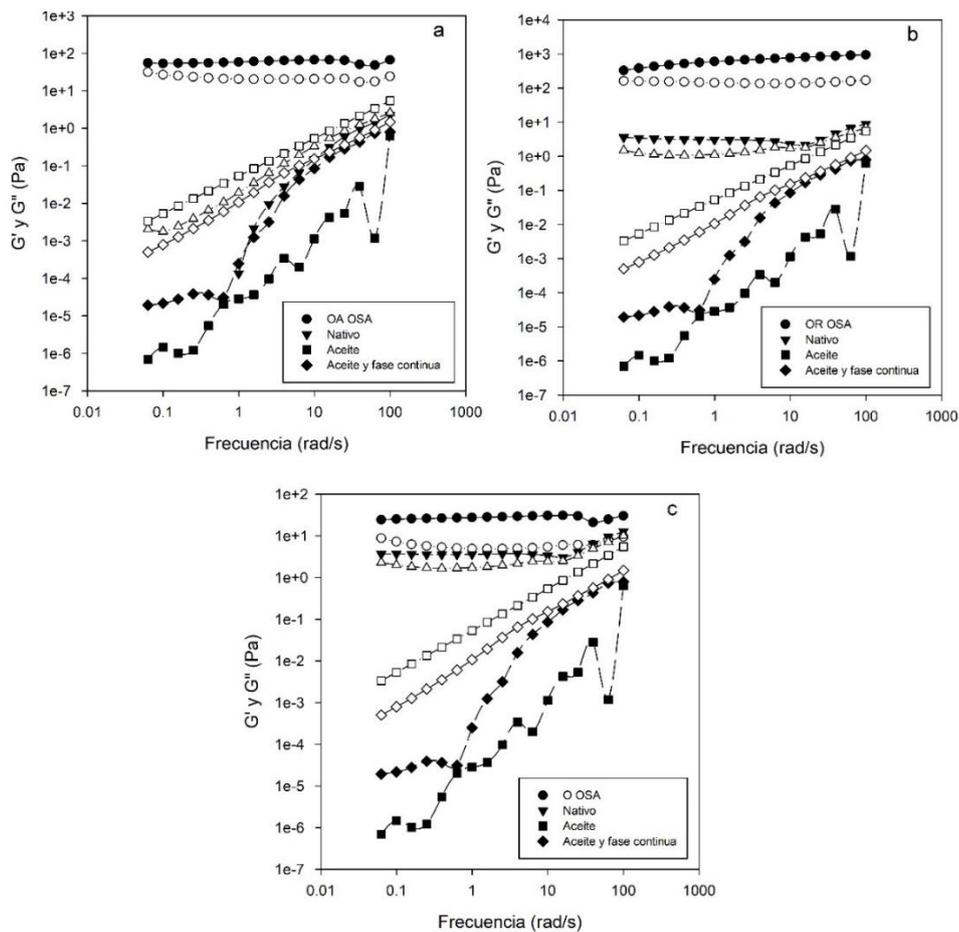


Figura 32. Barrido de frecuencia de las emulsiones de almidones modificados de a) oca amarilla, b) oca rosada y c) olluco amarillo a 300 mg/mL. G' , viñeta con relleno y G'' , viñeta sin relleno

V. CONCLUSIONES

1. Se logró caracterizar las propiedades fisicoquímicas y moleculares de almidones nativos de mashua, oca y olluco. Se encontraron bajos rendimientos de extracción de almidones nativos de mashua, los cuales mostraron los menores tamaños de gránulos, mayor viscosidad pico, viscosidad final y mayores parámetros de los modelos reológicos y viscoelásticos. Por otro lado, los almidones de oca mostraron las más bajas viscosidades en la formación de pasta. El almidón de oca rosada mostró el mayor peso molecular de amilosa y los almidones de mashua presentaron mayores porcentajes de cadenas de amilopectina de 13 a 24 y 25 a 36 unidades de glucosa.
2. Los almidones OSA de oca rosada mostraron mayor grado de sustitución seguido por almidones de olluco y oca amarilla. La viscosidad pico y la viscosidad final de los almidones OSA durante la formación de pasta fueron altos en comparación con los almidones nativos y se redujeron las temperaturas y entalpías de gelatinización en los tres almidones modificados. La cristalinidad de los gránulos de almidón fueron afectadas por el proceso de modificación con OSA y esto fue corroborado por FT-IR y difracción de rayos de X. Los gránulos de almidones OSA de oca amarilla y oca rosada mostraron un incremento en el tamaño de los gránulos en comparación a los gránulos de almidón de olluco, en los cuales se redujo el tamaño del gránulo por efecto de la modificación con el reactivo OSA.
3. Almidón OSA de oca rosada fue seleccionado para utilizarlo como agente encapsulante en la optimización de la microencapsulación por atomización de los extractos de mashua morada debido a que presentó la mayor eficiencia de encapsulación de antocianinas monoméricas y capacidad antioxidante de extractos de mashua morada a temperaturas de 140 °C y 4% de almidón OSA de oca rosada.
4. La eficiencia de encapsulación, capacidad antioxidante, contenido de fenoles totales y solubilidad fueron altas a temperaturas 140 °C y porcentaje de encapsulante de 2 por ciento. La menor a_w fue optimizada a temperaturas de 120 °C y porcentaje de encapsulante de 2 por ciento y la menor higroscopicidad fue a temperaturas de 160 °C y una concentración de encapsulante de 2 por ciento. La función de deseabilidad permitió

determinar las condiciones óptimas de atomización: de 140 °C de temperatura de secado de atomización y concentración de encapsulante de 2 por ciento, que maximizan eficiencia de encapsulación, capacidad antioxidante, fenoles totales y solubilidad y minimizar las variables a_w e higroscopicidad, para reducir la degradación de los compuestos antioxidantes de los extractos atomizados de mashua morada.

5. Los almidones modificados con OSA mostraron mayores índices de emulsificación que los almidones nativos. Esto fue demostrado por las microfotografías de luz polarizada. La mejor formación de emulsión, evaluada por el aumento de la viscoelasticidad fue obtenida con almidones OSA de oca rosada y olluco amarillo, debido a su mayor grado de substitución. Los almidones OSA de tubérculos andinos podrían ser utilizados como estabilizantes de emulsiones.

VI. RECOMENDACIONES

- Estudiar el efecto de los almidones OSA como agentes encapsulantes de compuestos específicos de extractos de mashua morada como ácidos fenólicos y antocianinas y evaluar la estabilidad de los encapsulados durante el almacenamiento.
- Realizar otros tipos de modificación de los almidones de tubérculos andinos que permitan la reducción de tamaño de almidones y el incremento de la solubilidad de los almidones.
- Estudiar la estabilidad de emulsiones y evolución de la concentración de los ácidos grasos insaturados durante el almacenamiento de la emulsión.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AACC (Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists). 2000. Approved Methods of the AACC. 9 ed. Saint Paul, Minnesota, Estados Unidos de América. s. p.
- Agama-Acevedo, E; Bello-Perez, LA. 2017. Starch as an emulsions stability: the case of octenyl succinic anhydride (OSA) starch. *Current Opinion in Food Science* 13:78-83.
- Aguilar-Tuesta, S; Mamani-Navarro, W; Espinoza-Silva, C; Basilio-Atencio, J; Condezo-Hoyos, L. 2018. Microencapsulated betacyanin from colored organic quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.): optimization, physicochemical characterization and accelerated storage stability. *Journal of Science and Agriculture* 8(15):5873-5883.
- Akhavan, S; Mahdi, S; Assadpoora, E; Dehnad, D. 2016. Microencapsulation optimization of natural anthocyanins with maltodextrin, gum arabic and gelatin. *International Journal of Biological Macromolecules* 85:379-385.
- Alvarez, MD; Fuentes, R; Guerrero, G; Canet, W. 2017. Characterization of commercial Spanish hummus formulation: Nutritional composition, rheology, and structure. *International Journal of Food Properties* 20(4):845–863.
- AOAC (Association of Official Analytical Chemistry). 1995. Official methods of analysis of AOAC International. 16 ed. Washington, Estados Unidos de América. 1025 p.
- Arbizu, C; Tapia, M. 1994. Andean tubers. *In* Bermejo, HJE; León, J (eds.). *Neglected crops: 1492 from a different perspective*. Roma, Italia, FAO. p. 149-163.
- Aveyard, R; Binks, BP; Clint, JH. 2003. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advance in Colloid and Interface Science* 100–102:503–546.
- Barrera, V; Espinosa, P; Tapia, C; Monteros, A; Valverde, F. 2004. Caracterización de las raíces y los tubérculos andinos en la ecoregión andina del Ecuador. *In* Barrera, V; Tapia, C; Monteros, A (eds.). *Raíces y Tubérculos Andinos: Alternativas para la conservación y uso sostenible en el Ecuador*- Quito, Ecuador, Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias, Centro Internacional de la Papa, Agencia Suiza para el Desarrollo y la Cooperación. p. 3-30.

- Bellido-Valencia, O; Huanca-Zúñiga, PK; Medina-Marroquín, LA. 2017. Determination of the morphology of the starch granules and the optimum internal cooking temperature of four andean crops: oca (*Oxalis tuberosa* Molina), olluco (*Ullucus tuberosus* Loz), isaño (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavon) and arracacha (*Arracacia xanthorrhiza* Bancroft). *Acta Universitatis Cibiniensis. Series E: Food Technology* 21(2):33-42.
- Bello-Flores, CA; Nuñez-Santiago, MC; San Martín-Gonzalez, MF; BeMiller, JN; Bello-Pérez, LA. 2014. Preparation and characterization of octenylsuccinylated plantain starch. *International Journal of Biological Macromolecules* 70:334–339.
- Bello-Pérez, LA; Bello-Flores, CA; Nuñez-Santiago, MC; Coronel-Aguilera, CP; Alvarez-Ramirez, J. 2015. Effect of the degree of substitution of octenyl succinic anhydride-banana starch on emulsion stability. *Carbohydrate Polymer* 132:17–24.
- Bhandari, PN; Singhal, RS; Kale, DD. 2002. Effect of succinylation on the rheological profile of starch pastes. *Carbohydrate Polymers* 47:365–371.
- Bhosale, R; Singhal, R. 2007. Effect of octenylsuccinylation on physicochemical and functional properties of waxy maize and amaranth starches. *Carbohydrate Polymers* 68:447–456.
- Brand-Williams, W; Cuvelier, ME; Berset, C. 1995. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT – Food Science and Technology* 28:25–30.
- Buléon, A; Colonna, P; Planchot, V; Ball, S. 1998. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules* 23(2):85-112.
- Cai, C; Wei, C. 2013. In situ observation of crystallinity disruption patterns during starch gelatinization. *Carbohydrate polymers* 92(1):469-478.
- Cairns, P; Bogracheva, TY; Ring, SG; Hedley, CL; Morris, VJ. 1997. Determination of the polymorphic composition of smooth pea starch. *Carbohydrate Polymers* 32(3-4):275-282.
- Camarena, DEM. 2016. Produção e caracterização de amidos e farinhas de Tubérculos Andinos: mashua (*Tropaeolum tuberosum*) e olluco (*Ullucus tuberosus*). Tesis de Mg., São Paulo, Brasil, Universidade de São Paulo. s. p.
- Capron, I; Robert, P; Colonna, P; Brogly, M; Planchot, V. 2007. Starch in rubbery and glassy states by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers* 68:249–259.

- Carlos-Amaya, F; Osorio-Diaz, P; Agama-Acevedo, E; Yee-Madeira, H; Bello-Pérez, LA. 2011. Physicochemical and digestibility properties of double modified banana (*Musa paradisiaca* L.) starches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59:1376–1382.
- Chase, M; Reveal, J. 2009. A phylogenetic classification of the land plants to accompany APG III. *Botanical Journal of the Linnean Society* 161(2):122-127.
- Chávez-Murillo, CE; Wang, Y-J; Bello-Pérez, LA. 2008. Morphological, physicochemical and structural characteristics of oxidized barley and corn starches. *Starch/Stärke* 60:634–645.
- Chegini, RG; Ghobadian, B. 2005. Effect of spray-drying conditions on physical properties of orange juice powder. *Dry Technology* 23(3):657–668.
- Chen, J; Vofel, R; Werner, S; Heinrich, G; Clause, D; Dutschk, V. 2011. Influence of the particle type on the rheological behavior of Pickering emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 382:238–245.
- Chirinos, R; Campos, D; Betalleluz, I; Giusti, MM; Schwartz, SJ; Tian, Q; Pedreschi, R; Larondelle, Y. 2006. High- Performance liquid chromatography with photodiode array detection (HPLC- DAD)/ HPLC Mass Spectrometry (MS) profiling of anthocyanins from Andean mashua tubers (*Tropaeolum tuberosum* Ruíz y Pavón) and their contribution to the overall antioxidant activity. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 54:7089-7097.
- Chirinos, R; Campos, D; Arbizu, C; Rees, JF; Roetz, H; Larondelle, Y. 2007a. Effect of genotype, maturity stage and post- harvest storage on phenolic compounds, carotenoid content and antioxidant capacity of Andean Mashua tubers (*Tropaeolum tuberosum* Ruíz and Pavón). *Journal of the Science of Food and Agriculture* 87:437-446.
- Chirinos, R; Campos, D; Arbizu, C; Rogez, H; Rees, J-F; Larondelle, Y; Noratto, G; Cisneros-Zevallos, L. 2007b. Effect of genotype, maturity stage and post-harvest storage on phenolic compounds, carotenoid content and antioxidant capacity, of Andean Mashua tubers (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón). *Journal of the Science of Food and Agriculture* 87:437–446.
- Chirinos, R; Campos, D; Costa, N; Arbizu, C; Pedreschi, R; Larondelle, Y. 2008. Phenolic profiles of Andean mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruíz y Pavón) tubers: Identification by HPLC DAD and evaluation of their antioxidant activity. *Food Chemistry* 106:1285-1298.

- Choi, YH; Yoo, B. 2004. Characterization of time-dependent flow properties of food suspensions. *International Journal of Food Science and Technology* 39:801–805.
- Chung, HJ; Lim, HS; Lim, ST. 2006. Effect of partial gelatinization and retrogradation on the enzymatic digestion of waxy rice starch. *Journal of Cereal Science* 43:353–359.
- Coultate, TP. 2009. Polysaccharides. *In Food: the chemistry of its components*. 5 ed. Londres, Inglaterra, Royal Society of Chemistry. p 49-96.
- Cronquist, A. 1988. The evolution and classification of flowering plants. ed. 2. Nueva York, Estados Unidos de América, New York Botanical Garden. 555 p.
- Cruz, G; Ribotta, P; Ferrero, C; Iturriaga, L. 2016. Physicochemical and rheological characterization of Andean tuber starches: Potato (*Solanum tuberosum* ssp. Andigenum), Oca (*Oxalis tuberosa* Molina) and Papalisa (*Ullucus tuberosus* Caldas). *Starch – Stärke* 68(11-12):1084–1094.
- Da Silva, FC; Da Fonseca, CR; De Alencar, SV; Thomazini, M; Balieiro, JC; Pittia, P; Favaro-Trindade, CS. 2013. Assessment of production efficiency, physicochemical properties and storage stability of spray-dried propolis, a natural food additive, using gum Arabic and OSA starch-based carrier systems. *Food and Bioproducts Processing* 91:28–36.
- De Oliveira, MA; Maia, GA; De Figueiredo, RW; De Souza, ACR; De Brito, ES; De Azeredo, HMC. 2009. Addition of cashew tree gum to maltodextrin-based carriers for spray drying of cashew apple juice. *International Journal of Food Science and Technology* 44:641–645.
- Denardin, CC; Silva, LP. 2009. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. *Ciência Rural* 39(3):945-954.
- Dickinson, E. 2009. Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food Hydrocolloids* 23:1473–1482.
- Dickinson, E. 2010. Food emulsions and foams: stabilization by particles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 15:40-49.
- Dokiic, L; Krstonosic, V; Nikolic, I. 2015. Physicochemical characteristics and stability of oil-in-water emulsions stabilized by OSA starch. *Food Hydrocolloids* 29:185-192.
- Eliasson, A; Gudmundsson, M. 2006. Carbohydrates in Food. 2 ed. Nueva York, Estados Unidos de América, Taylor and Francis. 526 p.

- Eliasson, AC. 2004. Starch in food: Structure, function and applications. Nueva York, Estados Unidos de América, CRC Press. 624p.
- Emshwiller, EA. 1999. Origins of domestication and polyploidy in the Andean Tuber Crop *Oxalis tuberosa* Molina (Oxalidaceae). Tesis PhD. Michigan, USA, Cornell University. 345 p.
- Englyst, HN; Kingman, SM; Cummings, J. 1992. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. *European Journal of Clinical Nutrition* 46:33–50.
- Enujiugha, V; Talabi, J; Malomo, S; Olagunju, A. 2012. DPPH radical scavenging capacity of phenolic extracts from African yam bean (*Sphenostylis stenocarpa*). *Food and Nutrition Sciences* 3:7-13.
- Fletcher, RJ; Fletcher, JD. 2001. In vitro virus elimination in three Andean root crops: oca (*Oxalis tuberosa*), ulluco (*Ullucus tuberosus*), and arracacha (*Arracacia xanthorrhiza*). *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science* 29:23-27.
- Fonseca-Florido, HA; Vázquez-García, HG; Méndez-Montevalvo, G; Basilio-Cortés, UA; Navarro-Cortés, R; Rodríguez-Marín, ML; Castro-Rosas, J; Gómez-Aldapa, CA. 2018. Effect of acid hydrolysis and OSA esterification of waxy cassava starch on emulsifying properties in Pickering-type emulsions. *LWT - Food Science and Technology* 91:258–264
- Fossen, T; Slimestad, R; Andersen, OM. 2001. Anthocyanins from maize (*Zea mays*) and reed canary grass (*Phalaris arundinacea*). *Journal of Agricultural Food Chemistry* 49:2318-2321.
- Fredriksson, H; Silverio, J; Andersson, R; Eliasson, A-C; Aman, P. 1998. The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. *Carbohydrate polymers* 35(3-4):119-134.
- Galliard, T; Bowler, P. 1987. Morphology and composition of starch. In Galliard, DT (ed.). *Starch: properties and potential*. Nueva York, Estados Unidos de América, Wiley. p. 55-78.
- Gao, Y; Wang, L; Yue, X; Xiong, G; Wu, W; Qiao, Y; Liao, L. 2014a. Physicochemical properties of lipase-catalyzed laurylation of corn starch. *Starch-Stärke* 66:450–456
- Gao, H; Cai, J; Han, W; Huai, H; Chen, Y; Wei, C. 2014b. Comparison of starches isolated from three different *Trapa* species. *Food Hydrocolloids* 37:174-181.

- García-Tejeda, Y; Salinas-Moreno, Y; Martínez-Bustos, F. 2015. Acetylation of normal and waxy maize starches as encapsulating agents for maize anthocyanins microencapsulation. *Food and Bioproducts Processing* 94:717-726.
- Giusti, MM; Wrolstad, RE. 2001. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry* 1:1-13.
- Glorio, P; Bello-Perez, LA; Salas, F; Buleje, E. 2009. Características viscoelásticas y estimaciones de masas moleculares en almidón de oca (*Oxalis tuberosum*). *Revista de la Sociedad Química Peru* 75(2):266-276.
- Gross, R; Koch, F; Malga, I; Miranda, A; Schoeneberger, H; Trugo, L. 1989. Chemical composition and protein quality of some local Andean food sources. *Food Chemistry* 34:25-34.
- Guerra-DellaValle, D; Bello-Pérez, LA; González-Soto, R; Solorza-Feria, J; Arámbula-Villa, G. 2008. Efecto del tiempo de reacción en la acetilación del almidón de plátano. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 7(3):283-291.
- Hall, DM; Sayre, JG. 1971. A Scanning Electron-Microscope Study of Starches Part III: Miscellaneous Starches. *Textile Research Journal* 41(11): 880-894.
- Han, JA; BeMiller, JN. 2007. Preparation and physical characteristics of slowly digesting modified food starches. *Carbohydrate Polymers* 67:366-374.
- Heimler, D; Vignolini, P; Dini, MG; Romani, A. 2005. Rapid tests to assess the antioxidant activity of *Phaseolus vulgaris* L. dry beans. *Journal Agriculture and Food Chemistry* 53:3053-3056.
- Heinonen, J; Farahmandazad, H; Vuorinen, A; Kallio, H; Yang, B; Sainio, T. 2016. Extraction and purification of anthocyanins from purple-fleshed potato. *Food and Bioproducts Processing* 99:136:146.
- Hernández-Lauzardo, AN; Méndez-Montealvo, G; Velázquez del Valle, MG; Solorza-Feria, J; Bello-Pérez, LA. 2004. Isolation and partial characterization of Mexican *Oxalis tuberosa* starch. *Starch-Stärke* 56:357-363.
- Hernández-Medina, M; Torruco-Uco, JG; Chel-Guerrero, L; Betnacur-Ancona, D. 2008. Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. *Ciencia e Tecnología de Alimentos* 28(3):718-726.

- Hoover, R. 2001. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: A review. *Carbohydrate Polymers* 45:253-267.
- Hoover, R; Hughes, T; Chung, J; Liu, Q. 2010. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. *Food research international* 43(2):399-413.
- Hoyos-Leyva, JD; Alonso-Gomez, L; Rueda-Enciso, J; Yee-Madeira, H; Bello-Pérez, LA; Alvarez-Ramirez, J. 2017a. Morphological, physicochemical and functional characteristics of starch from *Marantha ruiziana* Koern. *LWT-Food Science and Technology* 83:150–156.
- Hoyos-Leyva, JD; Bello-Pérez, LA; Yee-Madeira, H; Rodriguez-Garcia, ME; Aguirre-Cruz, A. 2017b. Characterization of the flour and starch of aroid cultivars grown in Mexico. *Starch-Stärke* 69 (9-10). DOI:10.1002/star.201600370.
- Hoyos-Leyva, JD; Bello-Perez, LA; Alvarez-Ramirez, J.; Agama-Acevedo, E. 2017c. Structural characterization of aroid starches by means of chromatographic techniques. *Food Hydrocolloids* 69:97-102.
- Hui, R; Qi-He, C; Ming-Liang, F; Qiong, X; Guo-Qing, H. 2009. Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified potato starch. *Food Chemistry* 114:81–86.
- Hurtado, JJ. 1997. Valorización de las amiláceas “no-cereales” cultivadas en los países andinos: estudio de las propiedades fisicoquímicas y funcionales de sus almidones y de la resistencia a diferentes tratamientos estresantes. Tesis Ing., Bogotá, Colombia, Universidad Jorge Tadeo Lozano. 164 p.
- Idham, Z; Muhamad, II; Sarmidi, MR. 2012. Degradation kinetics and color stability of spray-dried encapsulated anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa* L. *Journal of Food Processing Engineering* 35(4):522-542.
- INIA (Instituto Nacional de Investigación Agrarias). 2009. Acciones Promisorias, Banco de Germoplasma de la SUDIRGEB – INIA. Lima, Perú. 98 p.
- Inostroza, LA; Castro, AJ; Hernández, EM; Carhuapoma, M; Yuli, RA; Collado, A; Córdova, JS. 2015. Actividad antioxidante de *Tropaeolum tuberosum* Ruiz y Pavón (mashua) y su aplicación como colorante para yogur. *Ciencia e Investigación* 18(2):83-89.

- IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 57:603-619.
- Jacobs, H; Delcour, JA. 1998. Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46(8):2895-2905.
- Jacobsen, SE; Mujica, A; Ortiz, R. 2003. La importancia de los cultivos andinos. *Fermentum* 13(36):14-24.
- Jane, JL; Kasemsuwan, T; Leas, S; Zobel, H; Robyt, JF; 1994. Anthology of starch granule morphology by scanning electron microscopy. *Starch- Stärke* 46(4):121-129.
- Javanmard, M; Chin, NL; Yusof, YA; Endan, J. 2012. Application of sago starch as a gelling agent in jam. *CyTA - Journal of Food* 10(4):275-286.
- Jeon, Y; Viswanathan, A; Gross, R. 1999. Studies of starch esterification: reactions with alkenyl-succinates in aqueous slurry systems. *Starch/Stärke* 51(2-3):90-93.
- Kossmann, J; Lloyd, J. 2000. Understanding and influencing starch biochemistry. *Critical Reviews in Plant Sciences* 19(3):171-226.
- Kuck, LS; Noreña, CPZ. 2016. Microencapsulation of grape (*Vitis labrusca* var. Bordo) skin phenolic extract using gum Arabic, polydextrose, and partially hydrolyzed guar gum as encapsulating agents. *Food Chemistry* 194:569–576.
- Kyung, J-S; Yoo, B. 2014. Rheological properties of azuki bean starch pastes in steady and dynamic shear. *Starch/Stärke* 66:802–808.
- Lacerda, ECQ; Calado, VMA; Monteiro, M; Finotelli, PV; Torres, AG; Perrone, D. 2016. Starch, inulin and maltodextrin as encapsulating agents affect the quality and stability of jussara pulp microparticles. *Carbohydrate Polymers* 151:500-510.
- Lee, J; Durst, RW; Wrolstad, RE. 2005. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study. *Journal AOAC International* 88:1269-1278.
- Li, W-Y; Yan, S-H; Yin, Y-P; Li, Y; Liang, T-B; Gu, F; Dai, Z-M; Wang, Z-L. 2008. Comparison of starch granule size distribution between hard and soft wheat cultivars in Eastern China. *Agricultural Sciences in China* 7(8):907-914.

- Loh, SK; Man, YBCh; Tan, CP; Osman, A; Hamid, NS. 2005. Process optimisation of encapsulated pandan (*Pandanus amaryllifolius*) powder using spray-drying method. *Journal of the Science of and Food Agriculture* 85:1999–2004.
- Loksuwan, J. 2007. Characteristics of microencapsulated β -carotene formed by spray drying with modified tapioca starch, native tapioca starch and maltodextrin. *Food Hydrocolloids* 21:928-935.
- Manners, DJ. 1989. Recent developments in our understanding of amylopectin structure. *Carbohydrate Polymers* 11(2):87-112.
- Marefati, A; Wiege, B; Haase, NU; Matos, M; Rayner, M. 2017. Pickering emulsifiers based on hydrophobically modified small granular starches—Part I: Manufacturing and /physico-chemical characterization. *Carbohydrate Polymers* 175:473-483.
- Marku, D; Wahlgren, M; Rayner, M; Sjöo, M; Timgren, A. 2012. Characterization of starch Pickering emulsions for potential applications in topical formulations. *International Journal of Pharmaceutics* 428:1-7.
- Megazyme International Ireland. 2011. Amylose/amylopectin kit for the measurement of the amylose and amylopectin contents of starch. Wicklow, Ireland, Megazyme Co. 12 p.
- Meza, G; Cortes, B; Zela, C; Gonza, C. 1997. Cultivo de mashua. Resúmenes del Congreso del IX Congreso Internacional de Cultivos Andinos (9, 2005, Cusco, Perú). Cusco, Perú. p. 42-50.
- Montgomery, D. 2011. *Diseño y análisis de experimentos*. 2 ed. Balderas, México, Editorial Limusa. 687 p.
- Murúa-Pagola, B; Beristain-Guevara, C; Martínez-Bustos, F. 2009. Preparation of starch derivatives using reactive extrusion and evaluation of modified starches as shell materials for encapsulation of flavoring agents by spray drying. *Journal of Food Engineering* 91:380-386.
- Nadia, L; Wirakartakusumah, AM; Andarwulan, N; Purnomo, EH; Koaze, H; Noda, T. 2014. Characterization of physicochemical and functional properties of starch from five yam (*Dioscorea Alata*) cultivars in Indonesia. *International Journal of Chemical Engineering and Applications* 5(6):489-496.
- Nelson, DL; Cox, MM. 2012. *Lehninger—principles of biochemistry*. 6 ed. Nueva York, Estados Unidos de América, W.H. Freeman. 1328 p.

- Nguyen, QD; Jensen, CTB; Kristensen, PG. 1998. Experimental and modelling studies of the flow properties of maize and waxy maize starch pastes. *Chemical Engineering Journal* 70:165-171.
- Nilsson, L; Bergenstahl, B. 2006. Adsorption of hydrophobically modified starch at the oil/water interface during emulsification. *Langmuir* 22:8770-8776.
- NRC (National Research Council). 1989. Lost crops of the Incas. Little-known plants of the Andes with promise for worldwide cultivation. Washington, Estados Unidos de América, National Academy Press. 428 p.
- Oates, CG. 1997. Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. *Trends in Food Science & Technology* 8(11):375-382.
- Ovando-Martinez, M; Whitney, K; Ozsisli, B; Simsek, S. 2017. Physicochemical properties of octenyl succinic esters of cereal, tuber and root starches. *Journal of Food Processing and Preservation* 41:1-9.
- Pacheco, I. 2009. Las Comunidades Campesinas-Huancavelica. Lima, Perú, Editorial ALLPA. 36 p.
- Pacheco, TM; Moreno, FJ; Moreno, R; Villamiel, M; Oswaldo Hernandez-Hernandez, O. 2019. Morphological, technological and nutritional properties of flours and starches from mashua (*Tropaeolum tuberosum*) and melloco (*Ullucus tuberosus*) cultivated in Ecuador. *Food Chemistry* 301:1-8.
- Paredes- López, O; Bello- Pérez, LA; López, MG. 1994. Amylopectin-structural, gelatinization and retrogradation studies. *Food Chemistry* 50:411-417.
- Parker, R; Ring, SG. 2001. Aspects of the physical chemistry of starch. *Journal of Cereal Science* 34(1):1-17.
- Perera, C; Hoover, R. 1999. Influence of hydroxypropylation on retrogradation properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches. *Food Chemistry* 64:361- 375.
- Pérez, S; Bertoft, E. 2010. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch-Stärke* 62(8):389-420.
- Pérez- Gallardo, A; Bello- Pérez, LA; García- Almendárez, B; Montejano- Gaitán, G; Barbosa- Cánovas, G; Regalado, C. 2012. Effect of structural characteristics of

- modified waxy corn starches on rheological properties, film-forming solutions, and on water vapor permeability, solubility, and opacity of films. *Starch/Stärke* 64:27-36.
- Pires, FCS; Pena, RS. 2017. Optimization of spray drying process parameters for tucupi powder using the response surface methodology. *Journal of Food Science and Technology* 54(11):3459–3472.
- Pycia, K; Gałkowska, D; Juszczak, L; Fortuna, T; Witczak, T. 2015. Physicochemical, thermal and rheological properties of starches isolated from malting barley varieties. *Journal Food Science and Technology* 52(8):4797–4807.
- Rahman, SM; Wheatley, C; Rakshit, SK. 2003. Selection of sweet potato variety for high starch extraction. *Journal International of Food Properties* 6(3):419-430.
- Ramadoss, BR; Gangola, MP; Agasimani, S; Jaiswal, S; Venkatesan, T; Sundaram, GR; Chibbar, RN. 2019. Starch granule size and amylopectin chain length influence starch in vitro enzymatic digestibility in selected rice mutants with similar amylose concentration. *Journal of Food Science and Technology* 56:391-400.
- Ramakrishnan, Y; Adzahan, NM; Yusof, YA; Muhammad, K. 2018. Effect of wall materials on the spray drying efficiency, powder properties and stability of bioactive compounds in tamarillo juice microencapsulation. *Powder Technology* 328:406–414.
- Ramirez, DP; Morais, CC; Ramirez, E; Carvalho, CW; Ramírez, JL. 2014. Characterization of starch extracted from the roots of *Cissus simsiana* Roem. & Schult. *Ciências Agrárias* 35(2):787-800.
- Rascón, MP; Beristain, C; Garcia, H; Salgado, M. 2011. Carotenoid retention and storage stability of spray-dried encapsulated paprika oleoresin using gum arabic and soy protein isolate as wall materials. *Food Science and Technology* 44(2):549–557.
- Ratnayake, WS; Jackson, DS. 2003. Starch: sources and processing. *In* Caballero, B; Finglas, P; Toldra, F (eds.). *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. 2 ed. Amsterdam, Holanda, Academic Press. p. 5567-5572.
- Rayner, M; Sjøo, M; Timgren, A; Dejmeek, P. 2012. Quinoa starch granules as stabilizing particles for production of Pickering emulsions. *Faraday Discussions* 158:139-155.
- Ré, MI. 1998. Microencapsulation by spray drying. *Drying Technology* 16(6):1195-1236.
- Repo, R; Kameko, J. 2004. Procesamiento. *In* López, G; Hermann, M (eds.). *El Cultivo del Ulluco en la Sierra Central del Perú*. Lima, Perú, Centro Internacional de la Papa,

- Universidad Nacional del Centro, Instituto Vida en los Andes, Universidad Nacional Agraria La Molina, Agencia Suiza para el Desarrollo y la Cooperación. p. 119-133.
- Riley, CK; Wheatley, AO; Asemota, HN. 2006. Isolation and characterization of starches from eight *Dioscorea alata* cultivars grown in Jamaica. *African Journal of Biotechnology* 5(17):1528-1536.
- Ruiz-Roso, B. 1999. Efecto de la fibra natural de algarrobas (FNA) y otras fibras dietéticas sobre la digestibilidad de grasa y nitrógeno en ratas. *In* Lajolo, M; Saura-Calixto, F; Wittig de Penna, E; Menezes, E (eds.). *Fibra dietética eniberoamerica: Tecnología y salud. Obtencion, caracterización, efecto fisiológico y aplicación en alimentos.* Sao Paulo, Brasil, Varela. p. 360–361.
- Saeaurng, K; Kuakpetoon, D. 2018. A comparative study of mango seed kernel starches and other commercial starches: the contribution of chemical fine structure to granule crystallinity, gelatinization, retrogradation, and pasting properties. *Journal of Food Measurement and Characterization* 12(4):2444-2452.
- Samakradhamrongthai, R; Thakeow, P; Kopermsub; P; Utama-Ang, N. 2016. Microencapsulation of white champaca (*Michelia alba* D.C.) extract using octenyl succinic anhydride (OSA) starch for controlled release aroma. *Journal of Microencapsulation* 33(8):773-784.
- Sánchez-Rivera, MM; García-Suárez, FJL; Velázquez-del Valle, M; Gutiérrez-Meraz, F; Bello-Pérez, LA. 2005. Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers* 62:50-66.
- Santacruz, S; Koch, K; Svensson, E; Ruales, J; Eliasson, AC. 2002 Three underutilised sources of starch from the Andean region in Ecuador Part I. Physico-chemical characterisation. *Carbohydrate Polymers* 49:63–70.
- Santayanon, R; Wootthikanokkhan, J. 2003. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. *Carbohydrate Polymers* 51:17-24.
- Seminario, J; Seminario, A. 1995. Colección regional de germoplasma de raíces andinas. *Boletín de Lima* 98:27-47.

- Singh, J; Kaur, L; McCarthy, OJ. 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.
- Singh, N; Singh, J; Kaur, L; Sodhi, NS; Gill, BS. 2003. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources: A review. *Food Chemistry* 81:219–231.
- Singh, N; Kaur, L; Sandhu, KS; Kaur, J; Nishinari, K. 2006. Relationships between physicochemical, morphological, thermal, rheological properties of rice starches. *Food Hydrocolloids* 20:532-542.
- Singleton, VL; Orthofer, R; Lamuela-Raventos, RM. 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of the Folin-Ciocalteu reagent. *Methods Enzymology* 299:152–178.
- Slatery, CJ; Kavakli, H; Okita, TW. 2000. Engineering starch for increased quantity and quality. *Trends in Plant Science* 5(7):291-298.
- Smith, AM; Denyer, K; Martin, C. 1997. The synthesis of the starch granule. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* 48:67-87.
- Song, X; He, G; Ruan, H; Chen, Q. 2006. Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified early *Indica* rice starch. *Starch-Stärke* 58:109-117.
- Souza, ALR; Hidalgo-Chávez, DW; Pontes, SM; Gomes, FS; Cabral, LMC; Tonon, RV. 2018. Microencapsulation by spray drying of a lycopene-rich tomato concentrate: Characterization and stability. *LWT-Food Science and Technology* 91:286-292.
- Souza, TC; Souza, HA; Pena, R. 2013. A rapid method to obtaining moisture sorption isotherms of a starchy product. *Starch-Stärke* 65: 433–436.
- Sperling, CR; King, SR. 1990. Andean tubers crops: worldwide potential. In Janick, J; Simon, JE (eds.). *Advances in new crops*. Portland, Oregon, Estados Unidos de América, Timber Press. p. 428-435.
- Sukhija, S; Singh, S; Riar, C. 2016. Physicochemical, crystalline, morphological, pasting and thermal properties of modified lotus rhizome (*Nelumbo nucifera*) starch. *Food Hydrocolloids* 60:50-58

- Sweedman, MC; Morgan, J; Tizzotti, MJ; Schafer, C; Gilbert, RG. 2013. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. *Carbohydrate Polymers* 92:905-920.
- Tesch, S; Gerhards, C; Schubert, H. 2002. Stabilization of emulsions by OSA starches. *Journal of Food Engineering* 54:167–174.
- Tester, RF; Karkalas, J; Qi, X. 2004. Starch composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science* 39(2):151-165.
- Tester, RF; Morrison, WR. 1990. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose and lipids. *Cereal Chemistry* 67(6):551-557.
- Timgren, A; Rayner, M; Dejmeek, P; Marku, D; Sjöo, M. 2013. Emulsion stabilizing capacity of intact starch granules modified by heat treatment or octenyl succinic anhydride. *Food Science & Nutrition* 1(2):157-171
- Tonon, R; Brabet, C; Hubinger, M. 2010. Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried acai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice produced with different carrier agents. *Food Research International* 43:907-914.
- Torres, FG; Roncoso, OP; Díaz, DA; Amaya, E. 2011. Morphological and thermal characterization of native starches from Andean crops. *Starch-Stärke* 63(6):381-389.
- Torres, LG; Iturbe, R; Snowden, MJ; Chowdhry, BZ; Leharne, SA. 2007. Preparation of w/w emulsions stabilized by solid particles and their characterization by oscillatory rheology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects* 302:439-448.
- Utrilla-Coello, RG; Hernandez-Jaimes, C; Carrillo-Navas, H; González, F; Rodríguez, E; Bello-Perez, LA; Vernon-Carter, EJ; Alvarez-Ramirez, J. 2014. Acid hydrolysis of native cornstarch: Morphology, crystallinity, rheological and thermal properties. *Carbohydrate Polymers* 103:596-602.
- Valcárcel-Yamani, BM; Rondán-Sanabria, G; Finardi-Filho, F. 2013. The physical, chemical and functional characterization of starches from Andean tubers: Oca (*Oxalis tuberosa* Molina), olluco (*Ullucus tuberosus* Caldas) and mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón). *Brazilian Journal of Pharmaceutical Science* 49(3):553-464.
- Vian, A. 1994. Introducción a la química industrial. 2 ed. Barcelona, España, Editorial Reverté. 636 p.

- Wang, C; He, X; Huang, Q; Fu, X; Luo, F; Li, L. 2013. Distribution of octenylsuccinic substituents in modified A and B polymorph starch granules. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61:12492–12498.
- Wang, LZ; White, PJ. 1994. Structure and physicochemical properties of starches from oats with different lipid content. *Cereal Chemistry* 71(5):443-450.
- Wang, S; Yu, J; Zhu, Q; Yu, J; Jin, F. 2009. Granular structure and allomorph position in C-type Chinese yam starch granule revealed by SEM 13C CP/MAS NMR and XRD. *Food Hydrocolloids* 23:426-433.
- Wang, TL; Bogracheva, TY; Hedley, CL. 1998. Starch: as simple as A, B, C?. *Journal of Experimental Botany* 49(320):481-502.
- Warren, FJ; Gidley, MJ; Flanagan, BM. 2016. Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure - A joint FTIR-ATR, NMR, XRD and DSC study. *Carbohydrate Polymers* 139:35–42.
- Wen-Qiong, W; Yi-Hong, B; Ying, C. 2013. Characteristics and antioxidant activity of water-soluble Maillard reaction products from interactions in a whey protein isolate and sugars system. *Food Chemistry* 139:355–361.
- Won, C; Jin, Y-I; Kim, M; Lee, Y; Chang, YH. 2017. Structural and rheological properties of potato starch affected by degree of substitution by octenyl succinic anhydride. *International Journal of Food Properties* 20(12):3076–3089.
- Wurzburg, OB. 1995. Modified starches. *In* Stephen, AM (ed.). *Food polysaccharides and their applications*. Nueva York, Estados Unidos de América, Marcel Dekker Inc. p. 67–98.
- Yilmaz, Y; Toledo, R. 2005. Antioxidant activity of water-soluble Maillard reaction products. *Food Chemistry* 93:273–278.
- Yoo, SH; Jane, JL. 2002. Molecular weights and gyration radii of amylopectins determined by high-performance size-exclusion chromatography equipped with multi-angle laser-light scattering and refractive index detectors. *Carbohydrate Polymers* 49:307-314.
- Yungán, A. 2015. Efecto del método de extracción del almidón de mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz y Pavón) en las características fisicoquímicas y reológicas. Tesis de Ingeniero de Alimentos. Ambato, Ecuador. Universidad Técnica de Ambato. 70 p.

- Zambrano, F; Camargo, C. 2001. Otimização das condições de hidrólise ácida de amido de mandioca para obtenção de substituto de gordura. *Brazilian Journal Food Technology* 4:147-154.
- Zeeman, SC; Smith, SM; Smith, AM. 2004. Tansley review: the breakdown of starch in leaves. *New Phytologist* 163:247-261.
- Zhang, Q; Wu, C; Fan, G; Li, T; Wen, X. 2018. Characteristics and enhanced antioxidant activity of glycated *Morchella esculenta* protein isolate. *Food Science and Technology Campinas* 38(1):126-133.
- Zhong, F; Yokoyama, W; Wang, Q; Shoemaker, CF. 2006. Rice starch, amylopectin, and amylose: molecular weight and solubility in dimethyl sulfoxide based solvents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54:2320–2326.
- Zhongmin, D; Yanping, Y; Zhenlin, W. 2009. Starch granule size distribution from seven wheat cultivars under different water regimes. *Cereal Chemistry* 86(1):82-87.
- Zhu, F. 2014. Structure, physicochemical properties, modifications, and uses of sorghum starch. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 13:597-610.
- Zhu, LJ; Liu, QQ; Wilson, JD; Gu, MH; Shi, YC. 2011. Digestibility and physicochemical properties of rice (*Oryza sativa* L.) flours and starches differing in amylose content. *Carbohydrate Polymers* 86:1751–1759.
- Zobel, H. 1988. Molecules to granules: a comprehensive starch review. *Starch- Stärke* 40(2):44-50.

VIII. ANEXOS

ANEXO 1. Superficie de respuesta y contornos de la microencapsulación de compuestos bioactivos de extractos de mashua morada

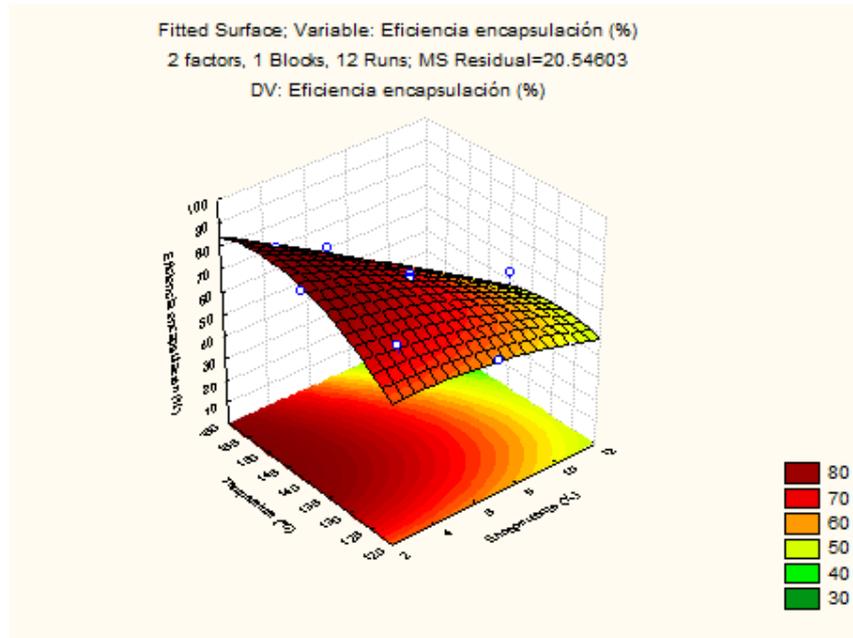


Figura A1.1. Superficie de respuesta para la variable de eficiencia de encapsulación

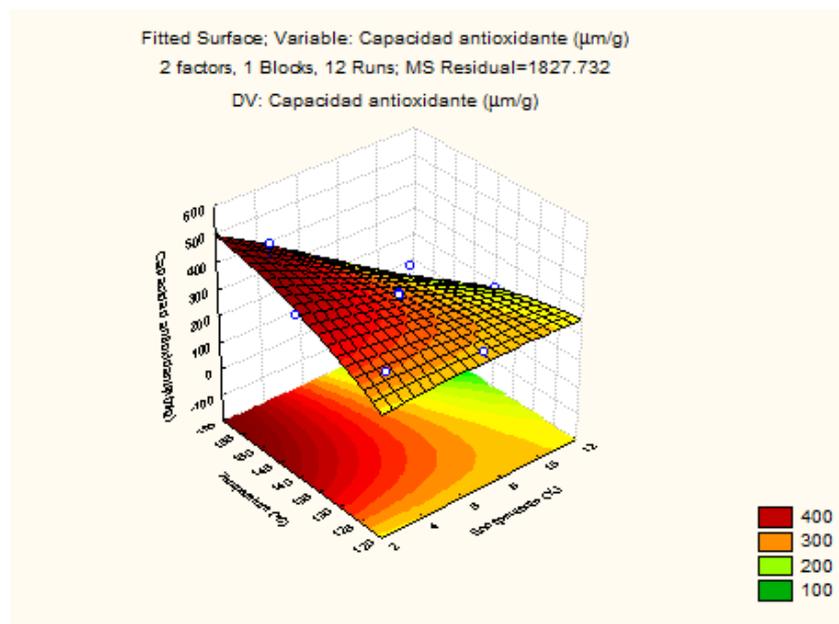


Figura A1.2. Superficie de respuesta para la variable capacidad antioxidante

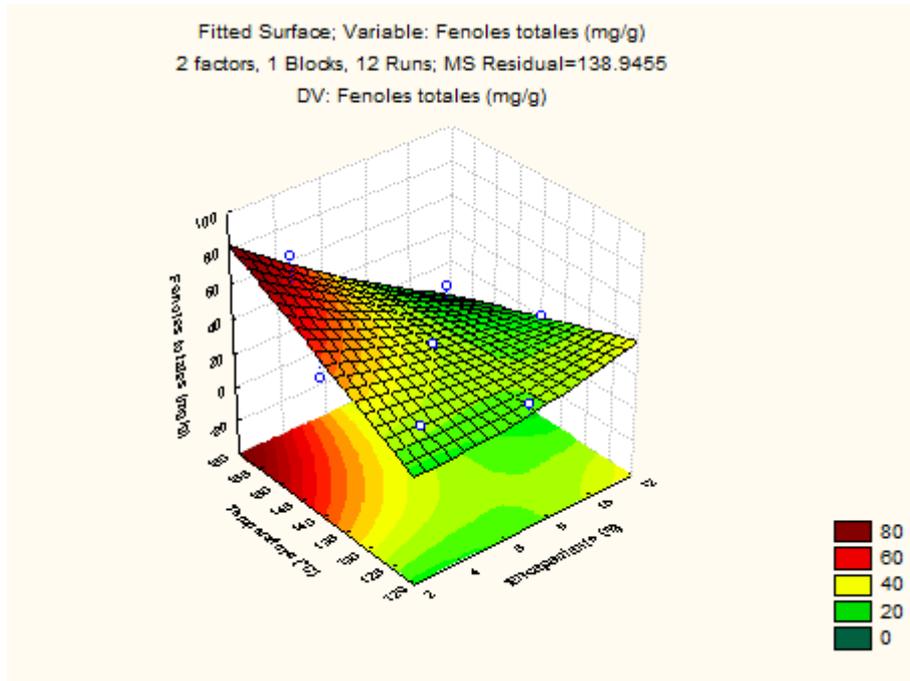


Figura A1.3. Superficie de respuesta para la variable fenoles totales

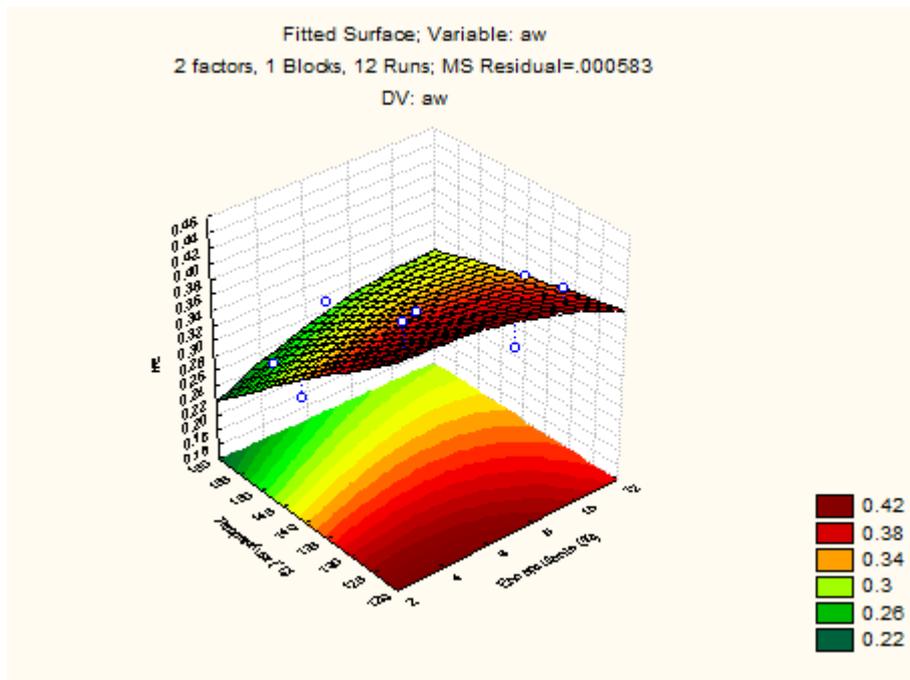


Figura A1.4. Superficie de respuesta para la variable a_w

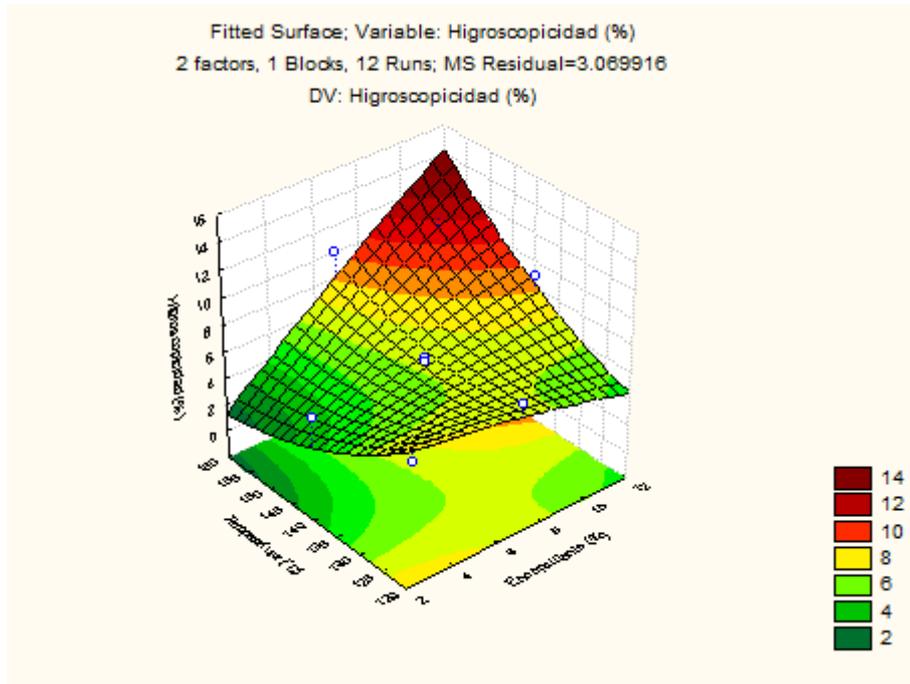


Figura A1.5. Superficie de respuesta para la variable higroscopicidad

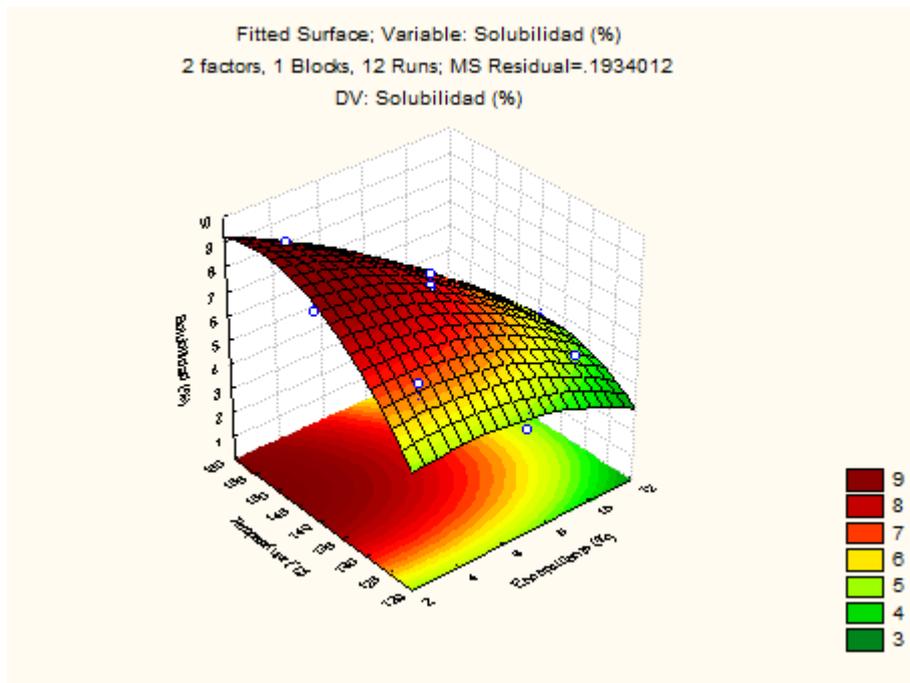


Figura A1.6. Superficie de respuesta para la variable solubilidad

ANEXO 2. Análisis multirespuesta de utilizando la función deseabilidad para las variables independientes y de respuesta utilizadas

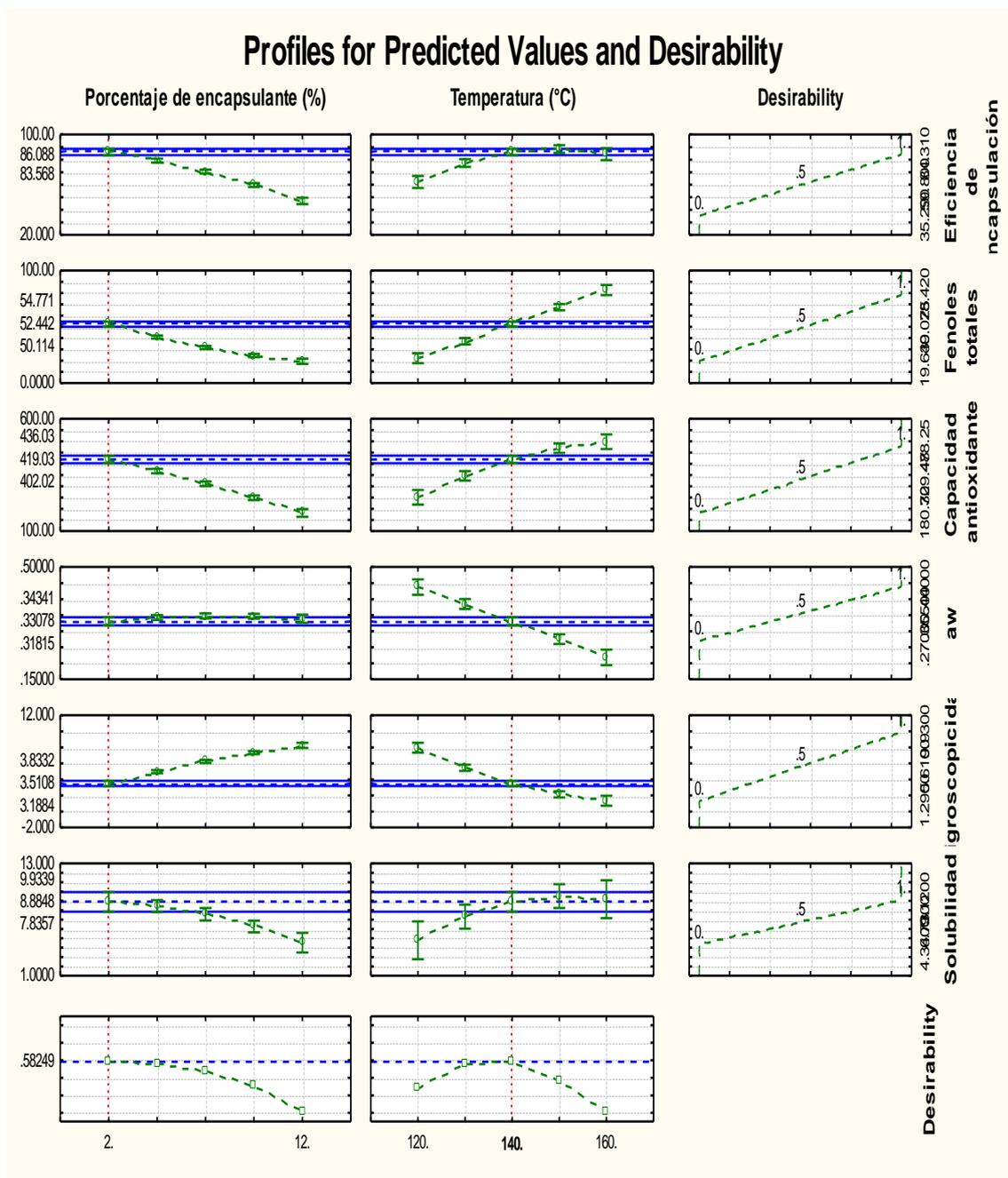


Figura A2.1. Valores óptimos del porcentaje de encapsulante y temperatura de atomización para las variables de respuesta estudiadas utilizando la función de deseabilidad

Tabla A2.1. Valores óptimos del porcentaje de encapsulante y temperatura de atomización para las variables de respuesta en función a la deseabilidad

Variable independent	Factor Level	Predictd Eficiencia de encapsulación	Predictd Fenoles totales	Predictd Capacidad antioxidante	Predictd aw	Predictd Higroscopicidad	Predictd Solubilidad	Desirability Value
Porcentaje de encapsulante (%)	2	86,08835	52,44205	419,0255	0,330781	3,510810	8,884790	0,582492
Porcentaje de encapsulante (%)	4,5	79,22826	40,98668	367,8257	0,342460	4,971392	8,446278	0,563301
Porcentaje de encapsulante (%)	7	70,44198	31,65190	311,0819	0,347700	6,249751	7,574771	0,474468
Porcentaje de encapsulante (%)	9,5	59,72952	24,43769	248,7941	0,346501	7,345887	6,270268	0,325458
Porcentaje de encapsulante (%)	12	47,09087	19,34407	180,9623	0,338861	8,259800	4,532769	0,000000
Temperatura (°C)	120	62,25052	22,20626	251,0637	0,437404	7,970377	4,786463	0,272039
Temperatura (°C)	130	7736378	37,30886	346,1566	0,384812	5,452955	7,310874	0,554370
Temperatura (°C)	140	86,08835	52,44205	419,0255	0,330781	3,510810	8,884790	0,582492
Temperatura (°C)	150	88,42423	67,60582	469,6704	0,275309	2,143942	9,508210	0,367071
Temperatura (°C)	160	84,37143	82,80017	498,0913	0,218398	1,352350	9,181134	0,000000

ANEXO 3. Análisis de varianza y regresión de regresión de la microencapsulación de compuestos bioactivos de extractos de mashua morada

Tabla A3.1. Análisis de varianza del modelo cuadrático para la eficiencia de encapsulación

ANOVA; Var.:Var3; R-sqr=.93951; Adj:.8891 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Residual=20.56054 DV: Var3

	SS	df	MS	F	p
(1)Var1 (L)	1505.595	1	1505.595	73.22741	0.000140
Var1 (Q)	23.464	1	23.464	1.14120	0.326482
(2)Var2 (L)	5.700	1	5.700	0.27723	0.617411
Var2 (Q)	258.122	1	258.122	12.55423	0.012172
1L by 2L	144.360	1	144.360	7.02123	0.038041
Error	123.363	6	20.561		
Total SS	2039.426	11			

Tabla A3.2. Análisis de varianza con falta de ajuste del modelo cuadrático para la eficiencia de encapsulación

ANOVA; Var.:Var3; R-sqr=.93951; Adj:.8891 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=.995625 DV: Var3

	SS	df	MS	F	p
(1)Var1 (L)	1505.595	1	1505.595	1512.211	0.000037
Var1 (Q)	23.464	1	23.464	23.567	0.016686
(2)Var2 (L)	5.700	1	5.700	5.725	0.096506
Var2 (Q)	258.122	1	258.122	259.256	0.000521
1L by 2L	144.360	1	144.360	144.995	0.001232
Lack of Fit	120.376	3	40.125	40.302	0.006349
Pure Error	2.987	3	0.996		
Total SS	2039.426	11			

Tabla A3.3. Análisis de los coeficientes de regresión del el modelo cuadrático para la eficiencia de encapsulación

Regr. Coefficients; Var.:Var3; R-sqr=.93951; Adj:.8891 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Residual=20.56054 DV: Var3

	Regressn	Std.Err.	t(6)	p	-95.%	+95.%
Mean/Interc.	-647.653	183.2860	-3.53357	0.012314	-1096.14	-199.169
(1)Var1 (L)	15.422	6.8005	2.26777	0.063863	-1.22	32.062
Var1 (Q)	-0.154	0.1442	-1.06827	0.326482	-0.51	0.199
(2)Var2 (L)	9.742	2.5476	3.82420	0.008718	3.51	15.976
Var2 (Q)	-0.032	0.0090	-3.54320	0.012172	-0.05	-0.010
1L by 2L	-0.123	0.0463	-2.64976	0.038041	-0.24	-0.009

Tabla A3.4. Análisis de varianza del modelo cuadrático para los fenoles totales

ANOVA; Var.:Var4; R-sqr=.68642; Adj:.4251 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Residual=138.9674 DV: Var4

	SS	df	MS	F	p
(1)Var1 (L)	1084.522	1	1084.522	7.804142	0.031428
Var1 (Q)	28.439	1	28.439	0.204644	0.666894
(2)Var2 (L)	113.260	1	113.260	0.815008	0.401432
Var2 (Q)	0.006	1	0.006	0.000043	0.995006
1L by 2L	597.803	1	597.803	4.301746	0.083417
Error	833.805	6	138.967		
Total SS	2658.959	11			

Tabla A3.5. Análisis de varianza con falta de ajuste del modelo cuadrático para los fenoles totales

ANOVA; Var.:Var4; R-sqr=.68642; Adj:.4251 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=.8496333 DV: Var4

	SS	df	MS	F	p
(1)Var1 (L)	1084.522	1	1084.522	1276.458	0.000048
Var1 (Q)	28.439	1	28.439	33.472	0.010271
(2)Var2 (L)	113.260	1	113.260	133.304	0.001395
Var2 (Q)	0.006	1	0.006	0.007	0.938762
1L by 2L	597.803	1	597.803	703.601	0.000118
Lack of Fit	831.256	3	277.085	326.123	0.000287
Pure Error	2.549	3	0.850		
Total SS	2658.959	11			

Tabla A3.6. Análisis de los coeficientes de regresión del el modelo cuadrático para los fenoles totales

Regr. Coefficients; Var.:Var4; R-sqr=.68642; Adj.:4251 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Residual=138.9674 DV: Var4						
	Regressn	Std.Err.	t(6)	p	-95.%	+95.%
Mean/Interc.	-215.806	476.5061	-0.45289	0.666542	-1381.77	950.1627
(1)Var1 (L)	29.244	17.6798	1.65408	0.149196	-14.02	72.5046
Var1 (Q)	0.170	0.3750	0.45238	0.666894	-0.75	1.0873
(2)Var2 (L)	1.971	6.6231	0.29759	0.776047	-14.24	18.1773
Var2 (Q)	0.000	0.0234	0.00652	0.995006	-0.06	0.0575
1L by 2L	-0.249	0.1203	-2.07407	0.083417	-0.54	0.0448

Tabla A3.7. Análisis de varianza del modelo cuadrático para la capacidad antioxidante

ANOVA; Var.:Var5; R-sqr=.87002; Adj.:.76171 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Residual=1827.786 DV: Var5					
	SS	df	MS	F	p
(1)Var1 (L)	56107.31	1	56107.31	30.69688	0.001459
Var1 (Q)	194.38	1	194.38	0.10635	0.755417
(2)Var2 (L)	17.81	1	17.81	0.00975	0.924574
Var2 (Q)	3123.53	1	3123.53	1.70891	0.238985
1L by 2L	14152.67	1	14152.67	7.74307	0.031886
Error	10966.71	6	1827.79		
Total SS	84373.26	11			

Tabla A3.8. Análisis de varianza con falta de ajuste del modelo cuadrático para la capacidad antioxidante

ANOVA; Var.:Var5; R-sqr=.87002; Adj.:.76171 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=45.31709 DV: Var5					
	SS	df	MS	F	p
(1)Var1 (L)	56107.31	1	56107.31	1238.105	0.000050
Var1 (Q)	194.38	1	194.38	4.289	0.130110
(2)Var2 (L)	17.81	1	17.81	0.393	0.575147
Var2 (Q)	3123.53	1	3123.53	68.926	0.003662
1L by 2L	14152.67	1	14152.67	312.303	0.000395
Lack of Fit	10830.76	3	3610.25	79.666	0.002334
Pure Error	135.95	3	45.32		
Total SS	84373.26	11			

Tabla A3.9. Análisis de los coeficientes de regresión del el modelo cuadrático para la capacidad antioxidante

Regr. Coefficients; Var.:Var5; R-sqr=.87002; Adj:.76171 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Residual=1827.786 DV: Var5

	Regressn	Std.Err.	t(6)	p	-95.%	+95.%
Mean/Interc.	-2926.45	1728.123	-1.69343	0.141316	-7155.02	1302.110
(1)Var1 (L)	152.35	64.118	2.37612	0.055059	-4.54	309.245
Var1 (Q)	-0.44	1.360	-0.32611	0.755417	-3.77	2.884
(2)Var2 (L)	39.72	24.020	1.65351	0.149312	-19.06	98.492
Var2 (Q)	-0.11	0.085	-1.30725	0.238985	-0.32	0.097
1L by 2L	-1.21	0.436	-2.78264	0.031886	-2.28	-0.146

Tabla A3.10. Análisis de varianza del modelo cuadrático para la a_w

ANOVA; Var.:Var6; R-sqr=.85077; Adj:.7264 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Residual=.0006025 DV: Var6

	SS	df	MS	F	p
(1)Var1 (L)	0.000065	1	0.000065	0.10729	0.754377
Var1 (Q)	0.000262	1	0.000262	0.43526	0.533907
(2)Var2 (L)	0.018683	1	0.018683	31.00705	0.001422
Var2 (Q)	0.000013	1	0.000013	0.02176	0.887570
1L by 2L	0.001600	1	0.001600	2.65545	0.154318
Error	0.003615	6	0.000603		
Total SS	0.024225	11			

Tabla A3.11. Análisis de varianza con falta de ajuste del modelo cuadrático para la a_w

ANOVA; Var.:Var6; R-sqr=.85077; Adj:.7264 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=.000025 DV: Var6

	SS	df	MS	F	p
(1)Var1 (L)	0.000065	1	0.000065	2.5859	0.206188
Var1 (Q)	0.000262	1	0.000262	10.4905	0.047891
(2)Var2 (L)	0.018683	1	0.018683	747.3131	0.000107
Var2 (Q)	0.000013	1	0.000013	0.5243	0.521354
1L by 2L	0.001600	1	0.001600	64.0000	0.004077
Lack of Fit	0.003540	3	0.001180	47.2028	0.005041
Pure Error	0.000075	3	0.000025		
Total SS	0.024225	11			

Tabla A3.12. Análisis de los coeficientes de regresión del el modelo cuadrático para la a_w

Regr. Coefficients; Var.:Var6; R-sqr=.85077; Adj.:.7264 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Residual=.0006025 DV: Var6

	Regressn	Std.Err.	t(6)	p	-95.%	+95.%
Mean/Interc.	1.056516	0.992209	1.06481	0.327924	-1.37133	3.484363
(1)Var1 (L)	-0.049122	0.036814	-1.33434	0.230499	-0.13920	0.040958
Var1 (Q)	-0.000515	0.000781	-0.65975	0.533907	-0.00243	0.001396
(2)Var2 (L)	-0.004276	0.013791	-0.31005	0.767012	-0.03802	0.029470
Var2 (Q)	-0.000007	0.000049	-0.14750	0.887570	-0.00013	0.000112
1L by 2L	0.000408	0.000250	1.62955	0.154318	-0.00020	0.001021

Tabla A3.13. Análisis de varianza del modelo cuadrático para la higroscopicidad

ANOVA; Var.:Var7; R-sqr=.70475; Adj.:.45871 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Residual=3.064881 DV: Var7

	SS	df	MS	F	p
(1)Var1 (L)	22.32738	1	22.32738	7.284907	0.035621
Var1 (Q)	0.20999	1	0.20999	0.068516	0.802263
(2)Var2 (L)	2.58748	1	2.58748	0.844233	0.393627
Var2 (Q)	2.09293	1	2.09293	0.682876	0.440214
1L by 2L	16.28123	1	16.28123	5.312188	0.060698
Error	18.38929	6	3.06488		
Total SS	62.28449	11			

Tabla A3.14. Análisis de varianza con falta de ajuste del modelo cuadrático para la higroscopicidad

ANOVA; Var.:Var7; R-sqr=.70475; Adj.:.45871 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=.0162917 DV: Var7

	SS	df	MS	F	p
(1)Var1 (L)	22.32738	1	22.32738	1370.478	0.000043
Var1 (Q)	0.20999	1	0.20999	12.890	0.037017
(2)Var2 (L)	2.58748	1	2.58748	158.822	0.001077
Var2 (Q)	2.09293	1	2.09293	128.467	0.001473
1L by 2L	16.28123	1	16.28123	999.359	0.000070
Lack of Fit	18.34041	3	6.11347	375.251	0.000232
Pure Error	0.04888	3	0.01629		
Total SS	62.28449	11			

Tabla A3.15. Análisis de los coeficientes de regresión del el modelo cuadrático para la higroscopicidad

Regr. Coefficients; Var.:Var7; R-sqr=.70475; Adj:.45871 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Residual=3.064881 DV: Var7

	Regressn	Std.Err.	t(6)	p	-95.%	+95.%
Mean/Interc.	93.27995	70.76505	1.31816	0.235534	-79.8759	266.4358
(1)Var1 (L)	-5.08530	2.62559	-1.93682	0.100886	-11.5099	1.3393
Var1 (Q)	-0.01458	0.05569	-0.26176	0.802263	-0.1509	0.1217
(2)Var2 (L)	-1.05319	0.98359	-1.07076	0.325449	-3.4599	1.3536
Var2 (Q)	0.00288	0.00348	0.82636	0.440214	-0.0056	0.0114
1L by 2L	0.04117	0.01786	2.30482	0.060698	-0.0025	0.0849

Tabla A3.16. Análisis de varianza del modelo cuadrático para la solubilidad

ANOVA; Var.:Var8; R-sqr=.96242; Adj:.9311 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Residual=.1925642 DV: Var8

	SS	df	MS	F	p
(1)Var1 (L)	18.75068	1	18.75068	97.37365	0.000062
Var1 (Q)	1.18568	1	1.18568	6.15734	0.047715
(2)Var2 (L)	3.10936	1	3.10936	16.14715	0.006972
Var2 (Q)	5.71350	1	5.71350	29.67060	0.001592
1L by 2L	1.65122	1	1.65122	8.57493	0.026345
Error	1.15539	6	0.19256		
Total SS	30.74197	11			

Tabla A3.17. Análisis de varianza con falta de ajuste del modelo cuadrático para la solubilidad

ANOVA; Var.:Var8; R-sqr=.96242; Adj:.9311 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=.1724667 DV: Var8

	SS	df	MS	F	p
(1)Var1 (L)	18.75068	1	18.75068	108.7206	0.001883
Var1 (Q)	1.18568	1	1.18568	6.8749	0.078866
(2)Var2 (L)	3.10936	1	3.10936	18.0288	0.023930
Var2 (Q)	5.71350	1	5.71350	33.1281	0.010420
1L by 2L	1.65122	1	1.65122	9.5742	0.053537
Lack of Fit	0.63799	3	0.21266	1.2331	0.433678
Pure Error	0.51740	3	0.17247		
Total SS	30.74197	11			

Tabla A3.18. Análisis de los coeficientes de regresión del el modelo cuadrático para la solubilidad

Regr. Coefficients; Var.:Var8; R-sqr=.96242; Adj:.9311 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Residual=.1925642 DV: Var8						
	Regressn	Std.Err.	t(6)	p	-95.%	+95.%
Mean/Interc.	-103.278	17.73780	-5.82245	0.001129	-146.680	-59.8747
(1)Var1 (L)	1.885	0.65813	2.86491	0.028617	0.275	3.4958
Var1 (Q)	-0.035	0.01396	-2.48140	0.047715	-0.069	-0.0005
(2)Var2 (L)	1.467	0.24654	5.94937	0.001008	0.864	2.0701
Var2 (Q)	-0.005	0.00087	-5.44707	0.001592	-0.007	-0.0026
1L by 2L	-0.013	0.00448	-2.92830	0.026345	-0.024	-0.0022

ANEXO 4. Curvas de calibración y otros para el cálculo de la eficiencia de encapsulación, capacidad antioxidante, fenoles totales.

Tabla A4.1. Formato de registro de absorbancias para la determinación del contenido de antocianinas

Muestra	pH=1		pH=4,5		Diferencia Abs	Concentración de antocianinas (mg/L)
	Abs 520 nm	Abs 700 nm	Abs 520 nm	Abs 700 nm		
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13						
14						
15						
16						
17						
18						
19						
20						

Tabla A4.2. Soluciones estándares de trolox para la determinación de capacidad antioxidante.

Muestra	Volumen solución patrón (mL)	Volumen agua destilada (mL)	Concentración de trolox (µM)	Abs (515 nm)
1	0,5	9,5	10	0,638
2	1	9	20	0,616
3	3	7	60	0,545
4	5	5	100	0,472
5	10	0	200	0,225

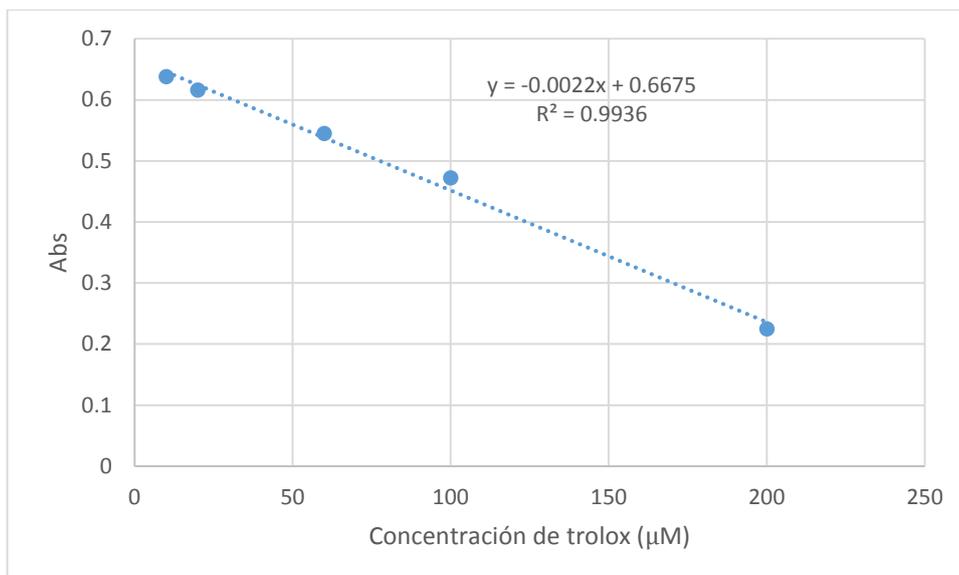


Figura A4.1. Curva de calibración de trolox

Tabla A4.3. Soluciones estándares de ácido gálico para la determinación de fenoles totales

Muestra	Volumen solución patrón (mL)	Volumen de agua (mL)	Concentración de ácido gálico (μg/mL)	Abs (765 nm)
1	0,1	9,9	20	0,113
2	0,5	9,5	100	0,175
3	1,5	8,5	300	0,515
4	2,5	7,5	500	0,896

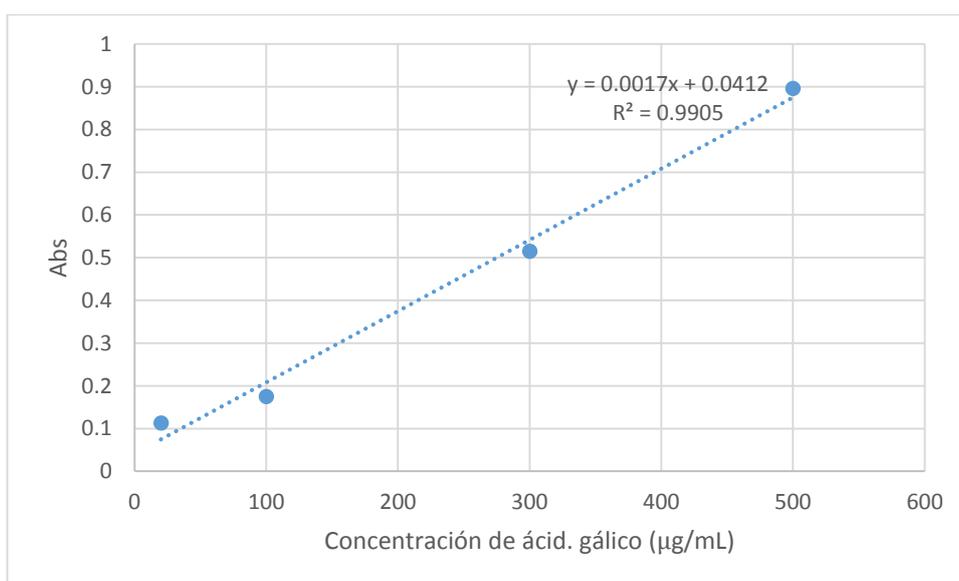


Figura A4.2. Curva de calibración de ácido gálico

ANEXO 5. Fotografías de la determinación del índice emulsificación

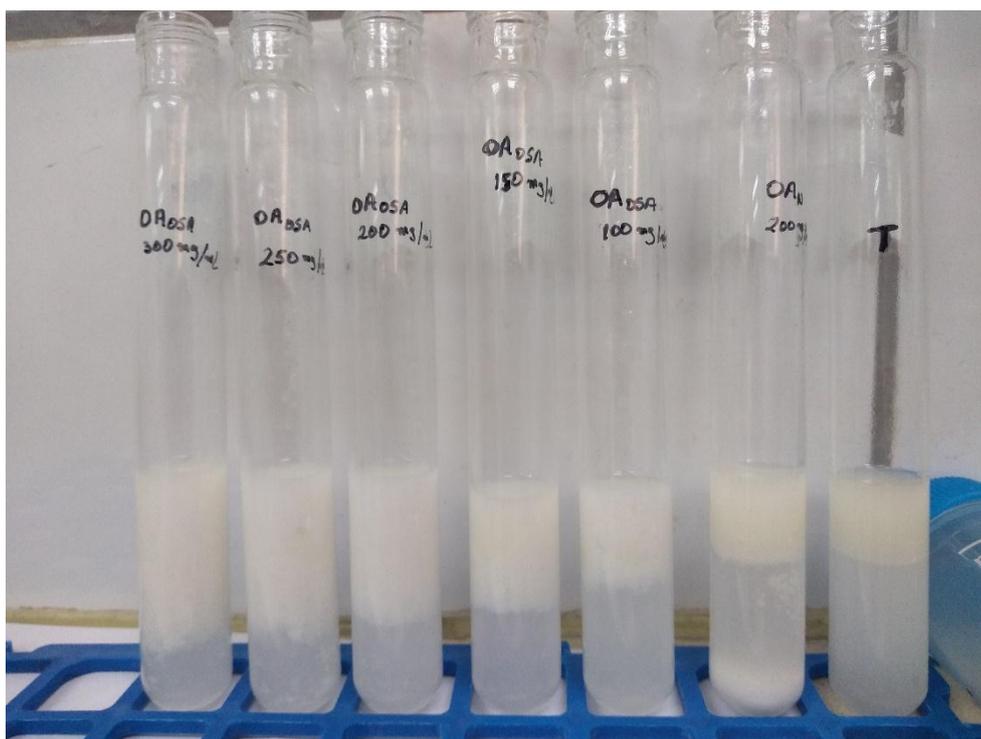


Figura A5.1. Emulsiones con almidones nativos y modificados de oca amarilla

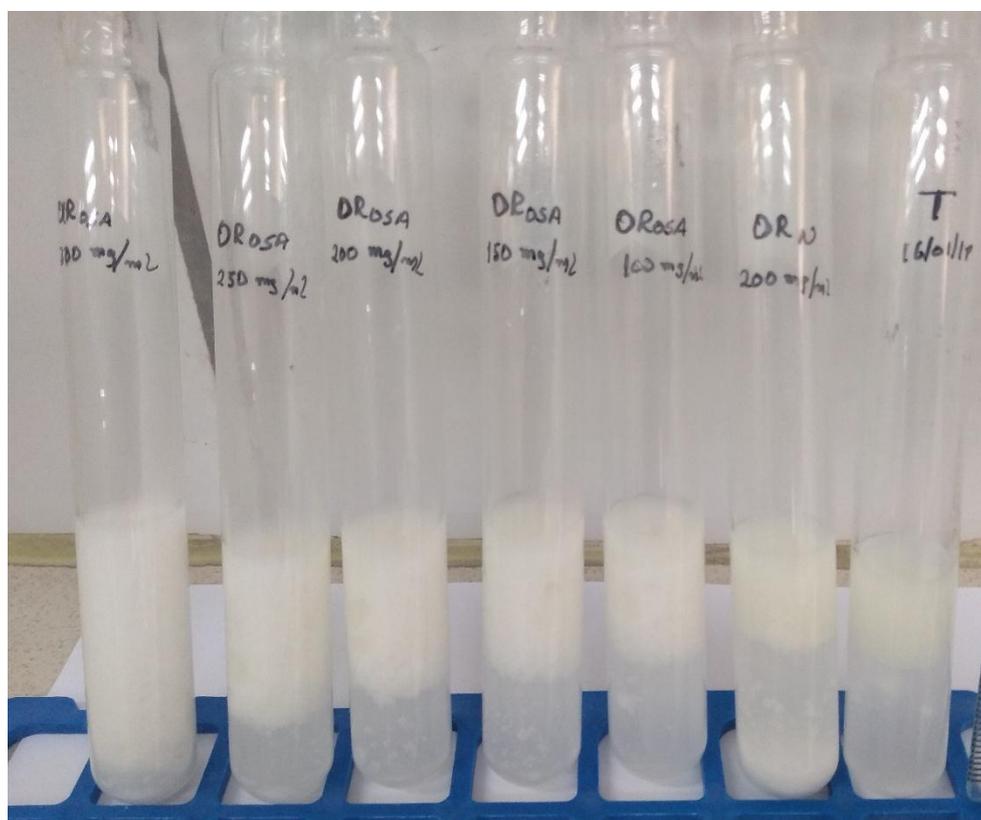


Figura A5.2. Emulsiones con almidones nativos y modificados de oca rosada

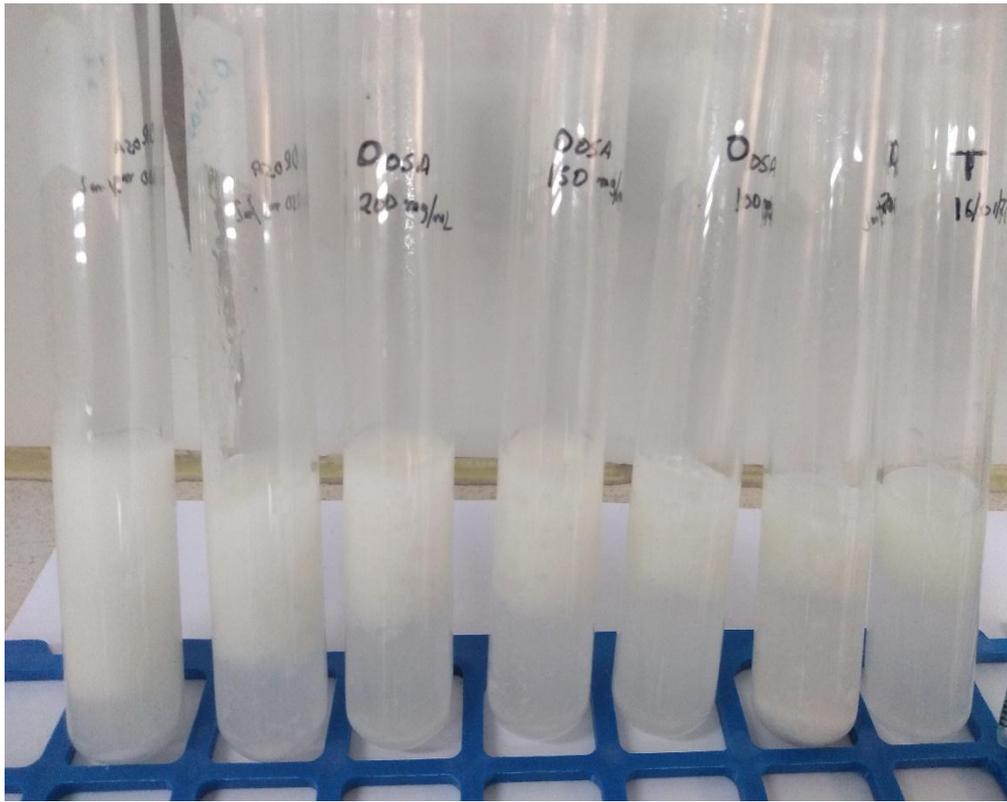


Figura A5.3. Emulsiones con almidones nativos y modificados de olluco

ANEXO 6. Datos para la determinación de las isothermas de adsorción

Tabla A6.1. Datos para la obtención de las isothermas de adsorción (repetición 1)

a_w	Peso placa (mg)	Peso muestra (mg)	Peso placa+peso muestra (mg)	Peso final en equilibrio (mg)	Ganancia agua (mg)	g agua/g materia seca
0,167	1614,7	1000,2	2614,9	2628,61	13,71	0,0137
0,258	1630	1000,4	2630,4	2663,21	32,81	0,0328
0,355	1665,5	1000,2	2665,7	2709,28	43,58	0,0435
0,458	1663,4	1000,8	2664,2	2726,04	61,84	0,0618
0,568	1662,9	1000,4	2663,3	2746,34	83,04	0,0830
0,657	1672,1	1000,6	2672,7	2792,91	120,21	0,1201
0,761	1634,4	1000,2	2634,6	2800,66	166,06	0,1660

Tabla A6.2. Datos para la obtención de las isothermas de adsorción (repetición 2)

a_w	Peso placa (mg)	Peso muestra (mg)	Peso placa+peso muestra (mg)	Peso final en equilibrio (mg)	Ganancia agua (mg)	g agua/g materia seca
0,167	1634,2	1000,2	2634,4	2647,45	13,05	0,0130
0,258	1658,1	1000,4	2658,5	2691,01	32,51	0,0325
0,355	1627,4	1000,2	2627,6	2671,36	43,76	0,0438
0,458	1636,9	1000,8	2637,7	2698,84	61,14	0,0611
0,568	1657,4	1000,4	2657,8	2741,40	83,60	0,0836
0,657	1626,3	1000,6	2626,9	2746,31	119,41	0,1193
0,761	1671,7	1000,2	2671,9	2837,73	165,83	0,1658

ANEXO 7. Datos de comportamiento de flujo de pastas de almidones nativos

Tabla A7.1. Datos de comportamiento de flujo de pastas de almidones nativos de mashua amarilla

Repetición 1		Repetición 2		Repetición 1	
Stress	Shear rate	Stress	Shear rate	Stress	Shear rate
Pa	1/s	Pa	1/s	Pa	1/s
23,5085	1,54132	24,1758	1,6367	24,4458	1,94755
42,8689	5,05378	40,9468	5,05376	40,3653	5,05393
52,8549	8,39588	50,484	8,39567	49,8739	8,39583
60,9726	11,7159	58,3045	11,7157	57,5999	11,716
68,1859	15,0361	65,2591	15,0358	64,5241	15,0362
74,856	18,378	71,6213	18,3777	70,9308	18,3781
81,0192	21,72	77,5092	21,7197	76,8788	21,7202
86,7619	25,04	83,007	25,0395	82,4313	25,0402
92,2427	28,382	88,291	28,3817	87,7427	28,3825
97,4864	31,7243	93,3848	31,7234	92,8243	31,7242
102,461	35,0441	98,2686	35,0434	97,6532	35,0443
107,246	38,3859	102,992	38,3855	102,332	38,3869
111,914	41,7281	107,566	41,7277	106,872	41,7288
116,48	45,0487	111,999	45,047	111,273	45,0485
120,952	48,3686	116,322	48,3671	115,594	48,3686
125,34	51,7101	120,479	51,7094	119,876	51,7106
129,64	55,0521	124,495	55,0512	124,081	55,0529
133,801	58,3723	128,403	58,3719	128,143	58,3733
137,873	61,7141	132,277	61,7135	132,124	61,7152
141,869	65,0563	136,061	65,055	136,019	65,0566
145,769	68,3758	139,704	68,3747	139,808	68,3768
149,592	71,6961	143,32	71,6949	143,557	71,6971
153,42	75,0386	146,913	75,0366	147,281	75,0389
157,195	78,3799	150,451	78,3789	150,95	78,3805
160,897	81,7006	153,929	81,6986	154,541	81,7012
164,543	85,042	157,346	85,0407	158,1	85,043
168,165	88,384	160,694	88,3826	161,616	88,3849
171,703	91,7048	164,018	91,7028	165,065	91,705
175,234	95,0469	167,312	95,0445	168,491	95,0476
178,66	98,344	170,51	98,342	171,831	98,3457

Tabla A7.2. Datos de comportamiento de flujo de pastas de almidones nativos de oca amarilla

Repetición 1		Repetición 2		Repetición 1	
Stress	Shear rate	Stress	Shear rate	Stress	Shear rate
Pa	1/s	Pa	1/s	Pa	1/s
15,9591	1,82116	14,7302	1,88351	15,9331	1,79233
27,2735	5,05397	25,3669	5,0539	27,266	5,05422
33,884	8,39587	31,579	8,39596	33,9105	8,39638
39,504	11,7161	36,8223	11,716	39,539	11,7168
44,5964	15,0362	41,5357	15,0363	44,6136	15,037
49,3336	18,3781	45,9007	18,3782	49,3234	18,3792
53,7304	21,7203	49,9863	21,72	53,7077	21,7216
57,8332	25,0402	53,7734	25,0403	57,7659	25,0417
61,7315	28,3821	57,4013	28,3825	61,6417	28,3839
65,4575	31,724	60,8321	31,724	65,3328	31,7261
69,01	35,0446	64,1305	35,0442	68,8547	35,0468
72,4513	38,3866	67,3239	38,3861	72,286	38,3887
75,7711	41,7281	70,4152	41,728	75,6046	41,7306
79,0088	45,0482	73,3895	45,0483	78,8052	45,0508
82,1582	48,3683	76,2977	48,3691	81,9265	48,3713
85,2404	51,7102	79,1526	51,7112	84,9813	51,7135
88,2813	55,0522	81,946	55,0526	87,9782	55,0556
91,2289	58,3723	84,6644	58,3724	90,888	58,3756
94,1483	61,7139	87,3528	61,7143	93,7661	61,7179
97,0228	65,0562	89,991	65,0561	96,5894	65,0605
99,8336	68,3762	92,571	68,3763	99,3669	68,3805
102,576	71,6964	95,1083	71,6965	102,074	71,7011
105,295	75,0388	97,6338	75,0383	104,763	75,043
107,982	78,3803	100,127	78,3806	107,418	78,3863
110,607	81,7012	102,57	81,7004	110,017	81,7066
113,198	85,043	104,988	85,0424	112,596	85,0488
115,757	88,385	107,39	88,3846	115,142	88,3911
118,268	91,705	109,708	91,7043	117,628	91,7116
120,742	95,0466	112,026	95,0464	120,08	95,0527
123,145	98,3446	114,288	98,3449	122,476	98,3515

Tabla A7.3. Datos de comportamiento de flujo de pastas de almidones nativos de oca rosada

Repetición 1		Repetición 2		Repetición 1	
Stress	Shear rate	Stress	Shear rate	Stress	Shear rate
Pa	1/s	Pa	1/s	Pa	1/s
15,919132	1,7326	16,3011914	1,7326	16,1101618	1,7326
21,984714	5,0542	22,5123472	5,0542	22,2485306	5,0542
26,530373	8,3965	27,1671018	8,3965	26,8487373	8,3965
30,357043	11,7168	31,0856119	11,7168	30,7213274	11,7168
33,764064	15,0371	34,5744016	15,0371	34,1692328	15,0371
36,897962	18,3794	37,7835132	18,3794	37,3407377	18,3794
39,808714	21,7215	40,7641229	21,7215	40,2864184	21,7215
42,526237	25,0418	43,5468663	25,0418	43,0365514	25,0418
45,118692	28,3844	46,201541	28,3844	45,6601167	28,3844
47,590107	31,7263	48,73227	31,7263	48,1611887	31,7263
49,943463	35,0465	51,1421065	35,0465	50,5427849	35,0465
52,223144	38,3886	53,4764998	38,3886	52,8498221	38,3886
54,424663	41,7316	55,7308554	41,7316	55,0777595	41,7316
56,541498	45,0513	57,8984943	45,0513	57,2199963	45,0513
58,596732	48,3717	60,0030536	48,3717	59,2998928	48,3717
60,608767	51,7139	62,0633769	51,7139	61,3360718	51,7139
62,568952	55,056	64,070607	55,056	63,3197796	55,056
64,469438	58,3764	66,0167047	58,3764	65,2430714	58,3764
66,338871	61,7186	67,9310036	61,7186	67,1349372	61,7186
68,168233	65,0614	69,8042709	65,0614	68,9862521	65,0614
69,948078	68,3816	71,626832	68,3816	70,7874551	68,3816
71,693561	71,7021	73,4142065	71,7021	72,5538838	71,7021
73,417889	75,0444	75,1799185	75,0444	74,2989038	75,0444
75,111419	78,3865	76,9140932	78,3865	76,0127562	78,3865
76,765012	81,7062	78,6073724	81,7062	77,6861922	81,7062
78,402667	85,0484	80,2843315	85,0484	79,3434995	85,0484
80,014334	88,3901	81,9346783	88,3901	80,9745062	88,3901
81,59162	91,7106	83,5498184	91,7106	82,570719	91,7106
83,156221	95,053	85,1519704	95,053	84,1540958	95,053
84,678441	98,351	86,710724	98,351	85,6945827	98,351

Tabla A7.4. Datos de comportamiento de flujo de pastas de almidones nativos de olluco amarilla

Repetición 1		Repetición 2		Repetición 1	
Stress	Shear rate	Stress	Shear rate	Stress	Shear rate
Pa	1/s	Pa	1/s	Pa	1/s
20,2646	1,73261	20,0591	1,59502	19,4994	1,57922
33,8142	5,05421	32,8411	5,05385	32,8672	5,05393
41,8361	8,39646	40,5574	8,39588	40,7066	8,39609
48,8972	11,7168	47,3518	11,716	47,6057	11,7162
55,4008	15,0371	53,6054	15,0361	53,9713	15,0364
61,4204	18,3794	59,4052	18,3782	59,854	18,3785
66,9571	21,7215	64,7085	21,72	65,2424	21,7207
72,0413	25,0418	69,592	25,0403	70,2141	25,0406
76,8527	28,3844	74,2205	28,3823	74,9442	28,3827
81,431	31,7263	78,6195	31,7239	79,4033	31,7249
85,7961	35,0465	82,7925	35,0443	83,6729	35,0451
90,0358	38,3886	86,8294	38,3861	87,7903	38,387
94,1389	41,7316	90,7658	41,7285	91,7903	41,7288
98,1068	45,0513	94,5977	45,0487	95,6429	45,0491
102,025	48,3717	98,3314	48,3683	99,4147	48,3694
105,928	51,7139	102,023	51,7104	103,128	51,7119
109,77	55,056	105,64	55,052	106,771	55,0542
113,482	58,3764	109,153	58,3723	110,294	58,3741
117,135	61,7186	112,616	61,7143	113,791	61,7156
120,737	65,0614	116,039	65,0563	117,201	65,0574
124,235	68,3816	119,408	68,3763	120,518	68,3773
127,687	71,7021	122,694	71,6966	123,781	71,6974
131,104	75,0444	125,935	75,039	127,021	75,0399
134,429	78,3865	129,089	78,3807	130,208	78,3816
137,674	81,7062	132,169	81,7009	133,348	81,7018
140,866	85,0484	135,207	85,0424	136,471	85,0438
143,996	88,3901	138,203	88,3847	139,542	88,3858
147,084	91,7106	141,139	91,7054	142,529	91,7057
150,162	95,053	144,057	95,0466	145,502	95,0483
153,156	98,351	146,911	98,3458	148,405	98,3465

ANEXO 8. Artículos científicos publicados y por publicar, derivados de la tesis doctoral.

Artículos científicos publicados y por publicar, derivados de la tesis doctoral.

ANEXO 8.1. Artículos científicos publicados

Los artículos científicos publicados a la fecha de sustentación de tesis en revistas científicas indizadas en las bases de datos Scopus y Web of Science, derivados de la tesis doctoral, se presentan a continuación:

Artículo 1.

Título: “Esterification and Characterization of Starch From Andean Tubers”

Revista: Starch-Stärke

Primera versión en línea: 23/06/2018

Volumen (número): 71 (1-2)

Páginas: 1-8

Fecha de publicación: enero 2019

Doi: <https://doi.org/10.1002/star.201800101>

Web: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/star.201800101>

Abstract

Starch is isolated from the Andean tubers olluco (*Ollucus tuberosus*) and oca (*Oxalis tuberosa*) and modified with octenylsuccinic anhydride (OSA); subsequently, the morphological, molecular, and physicochemical characteristics are evaluated. The isolated starch of olluco and oca results in a powder with a purity of 93.2 and 92.8%, respectively; the amylose content of starch isolated from olluco and oca are 27.1 and 28.2%, respectively. The degree of substitution of OSA starch are 0.015 and 0.016 for olluco and oca, respectively. The peak viscosities of OSA starches ranges from 2.83 to 2.88 Pa · s and are higher than those of native starches. The gelatinization temperature and enthalpy of native starches are higher than those of OSA starches. A B- type X- ray diffraction pattern is observed for native and OSA starches, and the crystallinity of OSA starches is less than that of its native counterparts. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) shows a decrease in the 995/1022 cm⁻¹ ratio in OSA starches but not in native starches, which indicates an alteration of the double helical structure; FTIR shows two new peaks after modification with OSA (1724 and 1572 cm⁻¹). Andean tubers can be used an alternative source for producing chemically modified starch with practical applications.

Artículo 2.

Título: “Propiedades reológicas y viscoelásticas de almidones de tubérculos andinos”

Revista: Scientia Agropecuaria

Volumen (número): 9 (2)

Páginas: 189-197

Fecha de publicación: junio 2018

Doi: <http://dx.doi.org/10.17268/sci.agropecu.2018.02.03>

Web: <http://revistas.unitru.edu.pe/index.php/scientiaagrop/article/view/1930/1856>

Abstract

El objetivo de este estudio fue determinar las características fisicoquímicas, propiedades reológicas y viscoelásticas de almidones de tubérculos andinos. Se utilizaron tubérculos de mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón), oca (*Oxalis tuberosa* M.) y olluco (*Ullucus tuberosum* C.) del distrito de Paucará (Huancavelica, Perú). Los almidones fueron extraídos por sedimentación, tamizado, lavado y posterior secado a 40 °C durante 48 h en estufa. Luego se procedió a determinar el contenido químico proximal de los tubérculos, rendimiento de almidón, contenido de amilosa aparente (AA), las propiedades reológicas y viscoelásticas. El contenido de AA estuvo entre 21,13% a 26,13%, las pastas de mashua, oca y olluco presentaron un comportamiento tixotrópico y pseudoplástico ($n < 1$), también se observó un comportamiento más elástico que viscoso ($G' > G''$) en las pastas de los tres almidones y la viscosidad compleja (η^*) fue mayor en las pastas de almidones de mashua y olluco. Las pastas de almidones de mashua, oca y olluco mostraron una desviación de la regla de Cox-Merz. Los resultados muestran que pastas de almidones de mashua, oca y olluco mostraron un comportamiento tixotrópico y pseudoplástico y tuvieron un comportamiento más elástico que viscoso, asimismo los almidones de mashua mostraron una mayor viscosidad compleja y aparente.

ANEXO 8.2. Artículos científicos por publicar

El manuscrito es derivado de la caracterización y modificación de los almidones de tubérculos andinos, titulado “Effect of the OSA esterification of *Oxalis tuberosa* starch on the physicochemical, molecular, and emulsification properties” está revisado y traducido y se someterá a la revista Starch-Stärke.

El manuscrito derivado de la microencapsulación de compuestos bioactivos de mashua morada utilizando almidones modificados de tubérculos andinos está en la etapa redacción y será sometido a una revista por definir.