



**UNIVERSIDAD CENTRAL
DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE BIOLOGÍA**

Caracterización fisicoquímica y digestibilidad
in vitro de pirodextrinas de almidón de mapuey
blanco (*Dioscorea trifida* L.)

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

Presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela, por la bachiller **Esthefany Yarluz Souquett Ruiz** como requisito parcial para optar al título de Licenciado en Biología.

Tutor: Dr. Alexander Laurentin

Mayo, 2019

**DEL EXAMEN PÚBLICO Y SOLEMNE DEL TRABAJO ESPECIAL
DE GRADO DE LA Br. ESTHEFANY YARLUZ SOUQUETT RUIZ**

Quienes suscribimos, miembros del jurado evaluador designado por el Consejo de la Escuela de Biología de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela para examinar el Trabajo Especial de Grado de la Br. Esthefany Yarluz Souquett Ruiz, C.I: 23.708.544, titulado “**Caracterización fisicoquímica y digestibilidad *in vitro* de pirodextrinas de almidón de mapuey blanco (*Dioscorea trifida* L.)**”, para optar al título de Licenciada en Biología, considerando que el trabajo cumple con los requisitos exigidos en los reglamentos respectivos lo consideramos **APROBADO**.

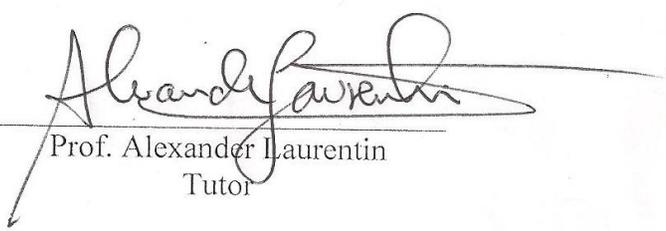
Para dar fe de ello se levanta la presente acta en la ciudad de Caracas, a los veintisiete días del mes de mayo del año dos mil diecinueve, dejando constar que el profesor Alexander Laurentin actuó como Coordinador del jurado examinador.



Prof.^a María Carolina
Pérez Gordones
Jurado



Prof. Romel Guzmán
Jurado



Prof. Alexander Laurentin
Tutor



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Biología
Dirección

CONSTANCIA

El Consejo de la Escuela de Biología, Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, certifica que en su sesión del día 05/06/19, acordó otorgar la **Mención Honorífica** al Trabajo Especial de Grado de la bachiller **Souquett R., Esthefany Y.** titular de la cédula de identidad No. 23.708.544, titulado: "**Caracterización fisicoquímica y digestibilidad *in vitro* de pirodextrinas de almidón de mapuey blanco (*Dioscorea trifida L.*)**"; considerando la originalidad, independencia y creatividad en la elaboración del mismo, así como la sobresaliente calidad del trabajo escrito y la presentación oral.

Constancia que se expide a petición de la parte interesada a los doce días del mes de junio del año dos mil diecinueve.




Prof. Fernando Gonzalez
Director (E)

FG/eg.-

CONSTANCIA

"Commemoración del 60º Aniversario de la Facultad de Ciencias"
Teléfono: 6051635, Fax: 6051636, Email: dirbio3@ciens.ucv.ve

RESUMEN

Durante muchos años, la pirodextrinización de los almidones se ha realizado con fines tecnológicos, pero los efectos beneficiosos que tienen estos almidones modificados en la salud de los humanos, ha enfatizado su importancia nutricional. En este estudio se produjeron pirodextrinas de mapuey blanco (*Dioscorea trifida* L.), una fuente no convencional de almidón. Aplicando el diseño compuesto central rotatable se evaluó el efecto de la relación ácido almidón (0,66 – 2,34 g/kg, b.s.), la temperatura (70 – 170 °C) y el tiempo de piroconversión (0,66 – 4,85 h) en características fisicoquímicas y nutricionales de las pirodextrinas. La pirodextrinización generó la disminución de la humedad (3,8 – 7,0%) y produjo cambios de color notables en el almidón; encontrando diferencias de color entre las pirodextrinas y el almidón nativo entre 17 y 68. Los gránulos de almidón pirodextrinizados, observados mediante microscopía de luz polarizada, mostraron características que indicaron cambios en la estructura, además de la pérdida de la cruz de Malta y desintegración de los gránulos en agua. También, las pirodextrinas presentaron mayor solubilidad (71 – 98%) e índice de dextrosa equivalente (2,6 – 12%) que el almidón nativo. Por último, el contenido de almidón disponible de las pirodextrinas evaluadas varió entre 22 y 51% (b.s.). De los factores analizados, la temperatura de piroconversión y la relación ácido almidón fueron los determinantes en las variables respuesta. La optimización del proceso indicó que utilizando 1 g/kg de ácido/almidón y una temperatura de 124 °C (independiente del tiempo) se puede obtener una pirodextrina de almidón de mapuey blanco con 40% de almidón disponible, 97% de solubilidad y un cambio de color de 38.

Palabras clave: tubérculo, Amazonas, almidón ceroso, almidón modificado, dextrina resistente, almidón disponible, diseño compuesto central rotatable.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por ser la fuerza que me mantuvo siempre avanzando.

A mis padres Magda y Antonio, porque dentro de sus capacidades, me apoyaron todo lo que pudieron.

A mis tíos Tito y Trinidad, porque siempre han confiado en mí. Sin su apoyo, quizá me hubiera rendido hace mucho tiempo.

A mi abuela Lilia, por quererme incondicionalmente. Mi mayor motor ha sido y siempre será enorgullecerla.

A mis hermanos Jesús y David, por generarme sentimientos de cariño y responsabilidad. Sin ellos, seguramente mi vida hubiera sido muy aburrida.

A mi primo Joseph, por prestarme sus aparatos electrónicos para poder escribir esta tesis.

A mi tutor Alexander Laurentin, por tenerme paciencia. Poco a poco, me estoy convirtiendo en una profesional y él ha sido clave en eso.

A José, Roosevelt y Daniela, por acompañarme y hacer mis días en el laboratorio menos difíciles.

Al profesor Romel y otros compañeros del ICTA: Víctor, Samuel, Manaure. Me encantó aprender algo nuevo cada vez que estuve en el instituto.

A la profesora María Carolina y María Isabel, por recibirme con gran amabilidad en el Laboratorio de Fisiología de Membranas.

A la profesora Maribe, por mostrarme como las cosas más pequeñas pueden ser sumamente hermosas. Su compañía siempre me llenó de energía.

A la profesora Edith, por siempre darme palabras de aliento. Más que una profesora, la considero una amiga.

A Manuel Alejandro, por estar conmigo y ser positivo cuando yo no lo era.

A Aleiram, por siempre escucharme. Mi primer manuscrito es este y algún día escribiré ese otro del que siempre hablamos.

A las chicas: Miraidi, María, Denise, Eli y Ana K, por ser las receptoras de todas mis quejas y desvaríos.

A Victor Manuel y su familia, por aceptarme en sus vidas.

A Pedro Pablo, por enseñarme a disfrutar la universidad.

A todos mis amigos, que son muchos para nombrarlos. Han sido tan importantes como mi familia en todo este proceso que no siempre es fácil.

Al señor Julio Saralegui, porque su ayuda me trajo alivio en momentos sumamente difíciles.

A la corporación para el desarrollo Científico y Tecnológico (CODECYT S.A), por el financiamiento para desarrollar esta investigación.

ÍNDICE DE CONTENIDO

I.	INTRODUCCIÓN.....	9
1.	El Almidón.....	9
1.1.	Estructura molecular del almidón.....	9
1.2.	Estructura granular del almidón.....	11
1.3.	Características fisicoquímicas del almidón	13
1.4.	Digestión y absorción del almidón	15
1.5.	Clasificación nutricional del almidón	15
1.5.1.	Almidón digerible.....	16
1.5.2.	Almidón resistente	16
2.	Almidones modificados	18
2.1.	Pregelatinización.....	19
2.2.	Derivatización o estabilización	20
2.3.	Entrecruzamiento	20
2.4.	Dextrinización.....	20
3.	Pirodextrinas	21
3.1.	Etapas en la producción de las pirodextrinas.....	22
3.2.	Reacciones que ocurren en la pirodextrinización	23
3.3.	Efectos fisiológicos de las pirodextrinas	25
3.4.	Las pirodextrinas en la industria y sus aplicaciones	26
4.	Metodología de superficie de respuesta.....	28
II.	ANTECEDENTES	31
1.	El mapuey como fuente de almidón	31
2.	Pirodextrinas de diversas fuentes de almidón.....	34
2.1.	Características fisicoquímicas de las pirodextrinas	35
2.2.	Características nutricionales de las pirodextrinas.....	37
III.	OBJETIVOS	41
1.	Objetivo general.....	41
2.	Objetivos específicos	41
IV.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	42

1.	Fuente y aislamiento del almidón	42
2.	Diseño experimental	43
3.	Pirodextrinización del almidón	44
4.	Caracterización fisicoquímica y nutricional de las muestras	45
4.1.	Humedad	45
4.2.	Apariencia y color	45
4.3.	Morfología del gránulo	47
4.4.	Solubilidad a 25 °C	47
4.5.	Índice de dextrosa equivalente	48
4.6.	Almidón potencialmente disponible	49
5.	Análisis estadístico	50
6.	Optimización del proceso de pirodextrinización.	52
7.	Financiamiento	52
V.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	53
1.	Pirodextrinización del almidón de mapuey blanco	53
2.	Humedad	55
3.	Apariencia y color	59
4.	Morfología de los gránulos	65
5.	Solubilidad a 25 °C	74
6.	Índice de dextrosa equivalente	78
7.	Almidón potencialmente disponible	85
8.	Optimización del proceso de pirodextrinización	91
9.	Pirodextrinas del almidón de mapuey blanco	94
VI.	CONCLUSIONES	96
VII.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
VIII.	ANEXOS.....	104

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de almidones modificados.....	19
Tabla 2. Diseño compuesto central rotatable generado para la producción de las pirodextrinas de mapuey blanco.	53
Tabla 3. Material recuperado luego del proceso de pirodextrinización del almidón de mapuey blanco.....	54
Tabla 4. Humedad de las pirodextrinas elaboradas con el almidón de mapuey blanco.	55
Tabla 5. Significancia del modelo de regresión y el efecto de las variables en el contenido de humedad de las pirodextrinas de mapuey blanco.	56
Tabla 6. Coeficientes y significancia del modelo cuadrático para el contenido de humedad de las pirodextrinas de mapuey blanco.....	57
Tabla 7. Parámetros de color de las pirodextrinas elaboradas con el almidón de mapuey blanco.	63
Tabla 8. Significancia del modelo de regresión y el efecto de las variables en la diferencia de color (ΔE) de las pirodextrinas de mapuey blanco.	64
Tabla 9. Solubilidad a 25 °C de las pirodextrinas elaboradas con el almidón de mapuey blanco.	76
Tabla 10. Significancia del modelo de regresión y el efecto de las variables en la solubilidad de las pirodextrinas de mapuey blanco.....	77
Tabla 11. Índice de dextrosa equivalente de las pirodextrinas elaboradas con el almidón de mapuey blanco.....	78
Tabla 12. Significancia del modelo de regresión y el efecto de las variables en el índice de dextrosa equivalente de las pirodextrinas de mapuey blanco.....	80
Tabla 13. Coeficientes y significancia del modelo cuadrático para el índice de dextrosa equivalente disponible de las pirodextrinas de mapuey blanco.....	80
Tabla 14. Almidón disponible en las pirodextrinas elaboradas con el almidón de mapuey blanco.	86
Tabla 15. Significancia del modelo de regresión y el efecto de las variables en el contenido de almidón disponible de las pirodextrinas de mapuey blanco.	87
Tabla 16. Coeficientes y significancia del modelo cuadrático para el contenido de almidón disponible de las pirodextrinas de mapuey blanco.	88
Tabla 17. Configuración óptima de los factores para minimizar el almidón disponible, maximizar la solubilidad y minimizar la diferencia de color (ΔE).	91
Tabla 18. Respuesta predicha al minimizar el almidón disponible, maximizar la solubilidad y minimizar la diferencia de color (ΔE).	91
Tabla 19. Configuración óptima de los factores para minimizar el almidón disponible, maximizar la solubilidad y obtener una valor bajo para la diferencia de color (ΔE).	93
Tabla 20. Respuesta predicha al minimizar el almidón disponible, maximizar la solubilidad y obtener una valor bajo para la diferencia de color (ΔE).	93

Tabla 21. Configuración óptima de los factores para minimizar el almidón disponible, maximizar la solubilidad y obtener un valor alto para la diferencia de color (ΔE).....	93
Tabla 22. Respuesta predicha al minimizar el almidón disponible, maximizar la solubilidad y obtener un valor alto para la diferencia de color (ΔE).....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Motivos estructurales básicos de amilosa y amilopectina, junto con el etiquetado de los átomos.	10
Figura 2. Clasificación de las cadenas de amilopectina.	12
Figura 3. Representación esquemática de la estructura granular del almidón.	13
Figura 4. Gelatinización y retrogradación del gránulo de almidón.	14
Figura 5. Estructura química del glucosil catión y del levoglucosano.	25
Figura 6. Estructura hipotética del almidón prodextrinizado.	25
Figura 7. Diseño compuesto central rotable para dos y tres factores.	30
Figura 8. Hábito y tubérculos de <i>Dioscorea trifida</i> L.	32
Figura 9. Superficie de respuesta ajustada para el efecto de la relación ácido almidón y la temperatura sobre el contenido de humedad de las pirodextrinas de mapuey blanco.....	58
Figura 10. Apariencia de las pirodextrinas elaboradas con el almidón de mapuey blanco..	60
Figura 11. Fotomicrografía óptica de luz polarizada de gránulos de almidón nativo aislado de mapuey blanco.	65
Figura 12. Fotomicrografía óptica de luz polarizada de gránulos de almidón pirodextrinizado.....	67
Figura 13. Fotomicrografías ópticas de luz polarizada de pirodextrinas de mapuey blanco.	69
Figura 14. Superficie de respuesta ajustada para el efecto de la relación ácido almidón, la temperatura y el tiempo sobre el índice de dextrosa equivalente de las pirodextrinas de mapuey blanco.....	83
Figura 15. Superficie de respuesta ajustada para el efecto de la relación ácido almidón y la temperatura sobre el contenido de almidón disponible de las pirodextrinas de mapuey blanco.	90

I. INTRODUCCIÓN

1. El Almidón

El almidón es la sustancia de reserva alimenticia predominante en las plantas superiores, encontrado comúnmente en semillas, raíces, tubérculos, frutos verdes, tallos y hojas (Fennema, 2000; Magallanes-Cruz y col., 2017). Los alimentos que contienen almidón han sido de gran importancia en la nutrición humana desde que el hombre primitivo se estableció en comunidades agrarias, varios miles de años atrás (Laurentin, 1999). Tanto el almidón como los productos de la hidrólisis del almidón constituyen la mayor parte de los carbohidratos digeribles de la dieta habitual, proporcionando del 70 al 80% de las calorías consumidas por los humanos de todo el mundo (Fennema, 2000). Además, los almidones son favorecidos por su disponibilidad, costo relativamente bajo y propiedades únicas, por lo cual son utilizados en una amplia gama de alimentos para una variedad de propósitos; tienen muchas aplicaciones industriales como espesante, estabilizador coloidal, agente gelificante, agente de carga, agente de retención de agua y adhesivo (Singh, 2003; BeMiller y Whistler, 2009). De esta manera, la cantidad de almidón utilizado en la preparación de productos alimenticios exceden con mucho al consumo de todos los demás hidrocoloides de los alimentos (Fennema, 2000).

1.1. Estructura molecular del almidón

El almidón es un carbohidrato polimérico cuya biosíntesis envuelve dos macromoléculas de diferentes estructuras, la amilosa y la amilopectina (BeMiller y Whistler, 2009) (**Figura 1**).

La amilosa es una cadena esencialmente lineal formada por moléculas de α -D-glucopiranosas unidas mediante enlaces glucosídicos α -D-(1,4) (Klein, 2014). El número de unidades de glucopiranosas puede variar ampliamente según la especie de planta y la etapa de desarrollo; puede estar ramificada en pequeña medida (un punto de ramificación por cada 170 a

500 unidades de glucopiranosas) (BeMiller y Whistler, 2009). En un extremo de la molécula, llamado el extremo reductor, el residuo de glucosa contiene un grupo hidroxilo primario y dos secundarios, así como un grupo aldehído reductor bajo la forma de un hemiacetal intracatenario. En el extremo opuesto, o extremo no reductor, se encuentra un residuo con un grupo hidroxilo primario y tres secundarios. El resto de las unidades posee un grupo hidroxilo primario y dos secundarios (Wurzburg, 1986a). La mayoría de los almidones contienen alrededor del 25% de amilosa, aunque comercialmente existen almidones de maíz ricos en amilosa que poseen contenidos aparentes de masa de alrededor del 52% y del 70 – 75% (Fennema, 2000).

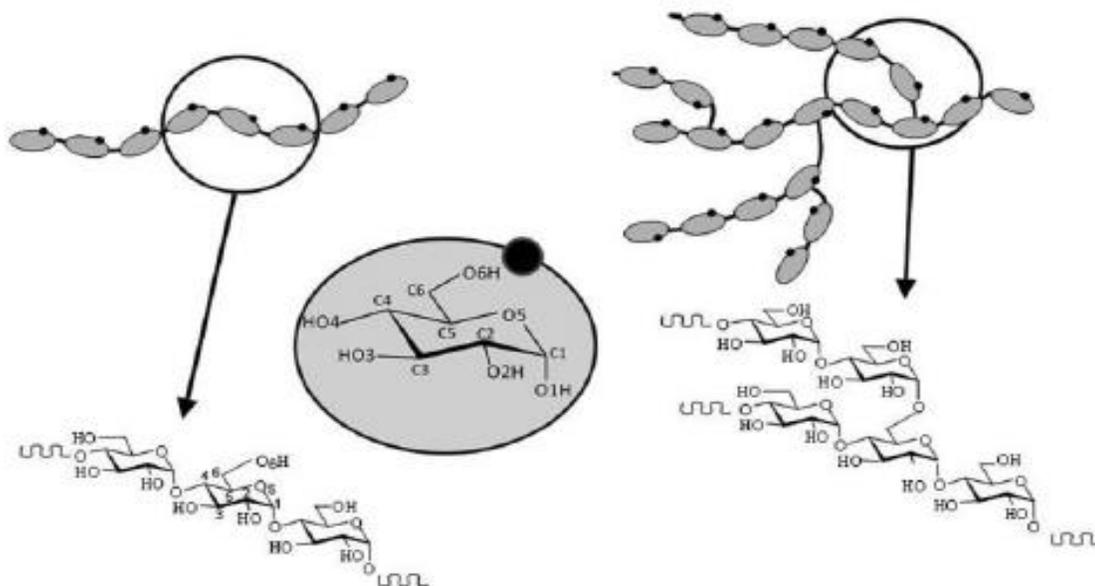


Figura 1. Motivos estructurales básicos de amilosa y amilopectina, junto con el etiquetado de los átomos.

A la izquierda se muestra la estructura de la amilosa y a la derecha la estructura de la amilopectina. Tomado de Pérez y Bertoft (2010).

Por otro lado, la amilopectina es un polímero de alto peso molecular (la masa molecular oscila entre 50 y 500×10^6) extensamente ramificado que consiste en cadenas cortas de unidades de glucosa unidas mediante enlaces glucosídicos α -D-(1,4), que están interconectadas a través de enlaces α -D-(1,6) (BeMiller y Whistler, 2009; Vamadevan y Bertoft, 2014).

Los puntos de ramificación son periódicos y constituyen alrededor del 5% del total de los enlaces. Las ramas de la molécula toman la forma de un racimo y en esta estructura se distinguen poblaciones de cadenas que son clasificadas en cadenas A, B y C (Wurzburg, 1986a; BeMiller y Whistler, 2009). Las cadenas A no están sustituidas por ninguna otra cadena y están conectadas al resto de la molécula por enlaces α -D-(1,6), las cadenas B están sustituidas por una o más cadenas (cadenas A y/o B) y la cadena C es la cadena original que lleva el extremo reductor (**Figura 2**) (Pérez y Bertoft, 2010). Generalmente, la amilopeptina comprende alrededor del 70 – 80% del gránulo de almidón y, en algunos casos, en los almidones cerosos o *waxy*, es el único componente (Bertoft y col., 2008; BeMiller y Whistler, 2009).

1.2. Estructura granular del almidón

La amilosa y la amilopeptina se encuentran organizadas tomando la forma de un gránulo semicristalino en los cloroplastos de hojas verdes y en los amiloplastos de semillas, legumbres y tubérculos; siendo esta la forma nativa del almidón (Dreher, 1984; Ellis y col., 1998; Vamadevan y Bertoft, 2014). El tamaño y la morfología de los gránulos son específicos para cada especie de planta, teniendo que las diferencias en la morfología externa del gránulo es generalmente suficiente para proporcionar una caracterización inequívoca de la fuente botánica a través de microscopía óptica. Sin embargo, a pesar de las características específicas de los gránulos de almidón en cada especie, sus estructuras internas tienen una arquitectura radial notablemente similar. En el nivel más bajo de la estructura, los gránulos de almidón se componen de capas amorfas y semicristalinas alternas, estrechamente unidas mediante enlaces de hidrógeno, que tienen un espesor de entre 100 y 400 nm (BeMiller y Whistler, 2009). Estas estructuras se denominan anillos de crecimiento y se organizan alrededor de un núcleo llamado *hilum* (Wurzburg, 1986a; Pérez y Bertoft, 2010). El tratamiento del gránulo de almidón con ácido remueve las capas amorfas (Pérez y Bertoft, 2010); permitiendo resaltar las capas

cristalinas, de manera que la estructura del gránulo puede ser esquematizado como se observa en la **Figura 3**.

La amilopectina participa tanto en la estructura cristalina como en la amorfa. Las cadenas externas forman doble hélices que cristalizan en una delgada capa, denominada “cristalito”, detrás de la cual se encuentra la capa amorfa, conformada en su mayoría por los puntos de ramificación de la molécula. Las hélices se orientan radialmente y esta orientación radial de los cristalitos está asociada con la birrefringencia positiva que muestran los gránulos de almidón nativo cuando son observados bajo luz polarizada, exhibiendo un patrón característico conocido como la cruz de Malta (Pérez y Bertoft, 2010). Con respecto a la amilosa, el modelo aceptado acerca de su localización conlleva su deposición como cadenas individuales, orientadas radialmente y distribuidas aleatoriamente entre las cadenas de amilopectina; esto tanto en las regiones amorfas como en las semicristalinas (Pérez y Bertoft, 2010).

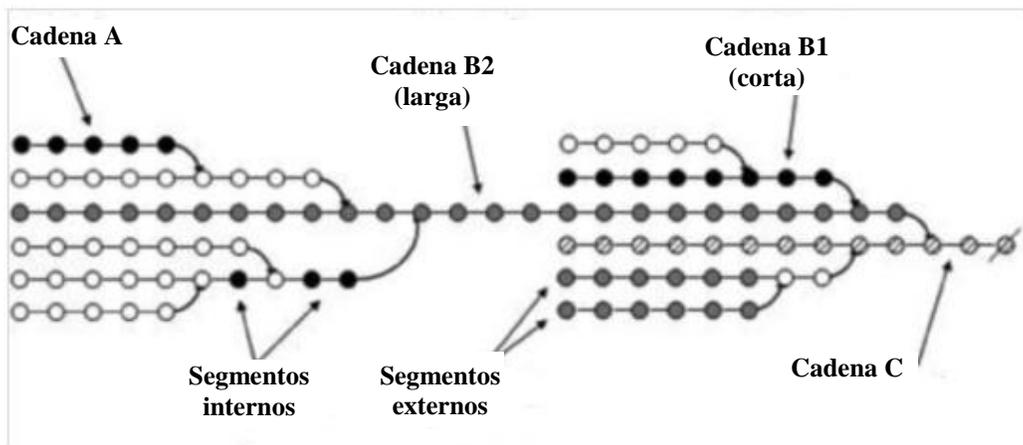


Figura 2. Clasificación de las cadenas de amilopectina.

Los círculos denotan los residuos glucosilos, las líneas horizontales los enlaces (1-4) y las flechas curvadas los enlaces (1-6). El extremo reductor está a la derecha. Tomado de Pérez y Bertoft (2010).

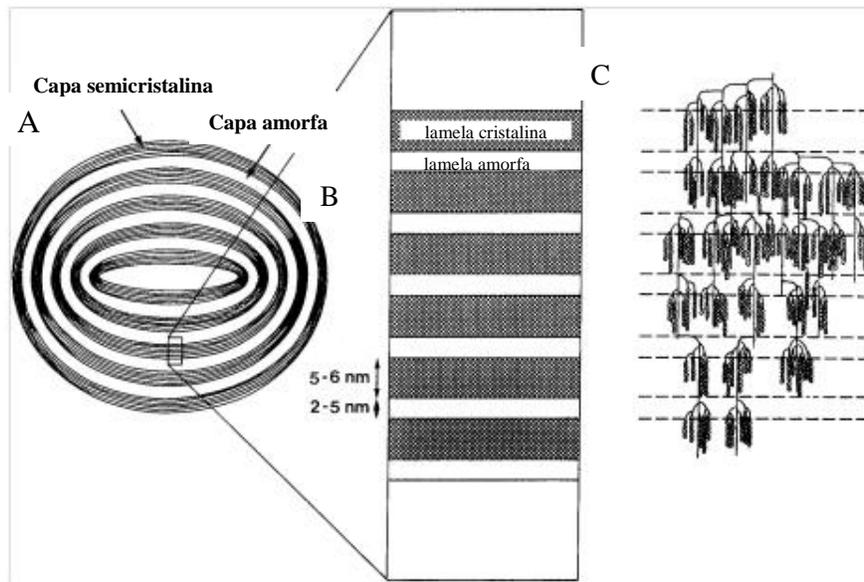


Figura 3. Representación esquemática de la estructura granular del almidón.

Anillos de crecimiento de un gránulo con capas amorfas y semicristalinas (A), vista expandida de la capa semicristalina de un anillo de crecimiento (B) y estructura de la amilopectina dentro de la capa semicristalina (C). Tomado de Jacobs y Delcour (1998).

1.3. Características fisicoquímicas del almidón

Los gránulos de almidón no dañados son insolubles en agua fría, pero pueden hincharse ligeramente con el agua y volver luego al tamaño original al secarse. Sin embargo, cuando se calientan en agua, los gránulos de almidón sufren diversos cambios asociados a la naturaleza parcialmente cristalina (Fennema, 2000).

El agua actúa como un plastificante (favorece la movilidad) y, dada la naturaleza vítrea de las regiones amorfas, al alcanzarse la temperatura de transición vítrea (T_g) estas regiones sufren una transición de fase de un estado vítreo a otro de goma (Fennema, 2000). Esta etapa, denominada **transición vítrea**, precede al proceso de gelatinización debido a que el ablandamiento de las regiones amorfas se requiere antes de que pueda tener lugar la fusión de los cristalitos (Slade y Levine, 1987). Durante la **gelatinización** se genera la destrucción irreversible del orden molecular y ocurren cambios estructurales que incluyen, además de la fusión de los cristalitos, cambios en la forma y tamaño de los gránulos, absorción de agua e hinchamiento y

lixiviación de la amilosa de los gránulos (Atwell y col., 1988). El calentamiento continuado de los gránulos de almidón en un exceso de agua resulta en un mayor hinchamiento, lixiviación adicional de componentes solubles (amilosa principalmente) y, eventualmente la disrupción de los gránulos. Este fenómeno resulta en la **formación de una pasta** de almidón (*pasting*), que consiste en una fase continua de amilosa y/o amilopectina solubilizadas y una fase discontinua de restos de los gránulos (Fennema, 2000). Los cambios que ocurren durante la gelatinización y la formación de la pasta afectan las propiedades reológicas de la suspensión de almidón, teniendo que hay cambios en la viscosidad que pueden ser medidos utilizando un viscoamilógrafo, que registra la viscosidad de manera continua al incrementar la temperatura, mantenerla después constante y disminuirla (Atwell y col., 1988; Fennema, 2000). Por último, cuando la pasta de almidón se enfría, las moléculas se reasocian en una estructura ordenada, que puede ser un precipitado o un gel de almidón, en un proceso llamado **retrogradación** (Atwell y col., 1988). La retrogradación consiste en dos procesos separados: (1) la solidificación y cristalización de la amilosa (dada en términos de horas) y (2) la recristalización de la amilopectina (que ocurre en días) (Miles y col., 1985). Los procesos de gelatinización y retrogradación antes descritos se encuentran esquematizados en la **Figura 4**.

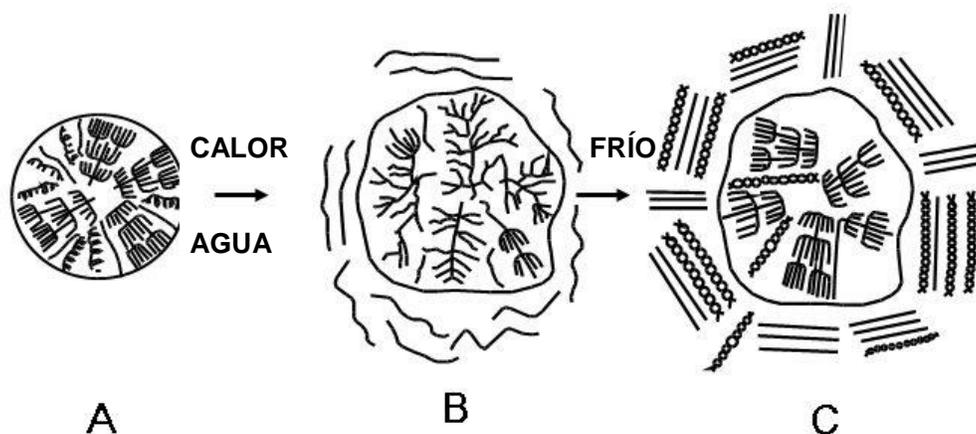


Figura 4. Gelatinización y retrogradación del gránulo de almidón.

Almidón nativo (A), almidón gelatinizado (B) y almidón retrogradado (C). Tomado de <http://www.food-info.net/uk/carbs/starch.htm>, fecha de acceso: 30/04/19.

1.4. Digestión y absorción del almidón

Las propiedades nutritivas del almidón dependen considerablemente de cuan disponible esté para la digestión y absorción en el intestino delgado humano (Laurentin, 1999). La digestión enzimática del almidón comienza de inmediato cuando la comida se coloca en la boca (Erdman y col., 2012). La α -amilasa salival hidroliza los enlaces internos glucosídicos α -(1,4), pero no ataca los puntos de ramificación que tienen enlaces glucosídicos α -(1,6), de manera que se producen moléculas de maltosa, maltotriosa, α -dextrinas límite (oligosacáridos que contienen enlaces α -(1,6), además de los α -(1,4)) y cantidades menores de glucosa (Berdanier y col., 2010; Butterworth y col., 2011). La acción de la amilasa salival está limitada ya que una vez que la comida ingresa al estómago, la enzima se desnaturaliza por el bajo pH de la secreción gástrica (Nogales, 1998; Berdanier y col., 2010). La α -amilasa pancreática completa la digestión del almidón en el intestino delgado generando los mismos productos que la isoenzima salival (Berdanier y col., 2010; Erdman y col., 2012). Los oligosacáridos producidos en la fase anterior son hidrolizados y absorbidos como monosacáridos mediante la acción de enzimas con actividades de maltasa e isomaltasa; generándose moléculas de glucosa (BeMiller y Whistler, 2009; Berdanier y col., 2010; Erdman y col., 2012). La glucosa liberada ingresa al enterocito por acción de una proteína cotransportadora dependiente de sodio (SGLT1); luego, una segunda proteína (GLUT 2) transporta la glucosa pasivamente del interior celular hacia el intersticio, desde donde se difunde a la sangre (Ganong, 2002).

1.5. Clasificación nutricional del almidón

Con base a la medición *in vitro* de la susceptibilidad de los almidones para ser atacados por diferentes enzimas, este es clasificado como almidón digerible y almidón resistente (Sajilata y col., 2006; Blazek y Gilbert, 2010).

1.5.1. Almidón digerible

Es aquel que es completamente digerido por las enzimas del cuerpo en el intestino delgado; incluye a los almidones de digestión rápida, el cual es químicamente medido como el almidón que es convertido en moléculas de glucosa en 20 minutos de digestión enzimática, y a los almidones de digestión lenta, el cual se espera sea completamente digerido en el intestino delgado pero su digestión es más lenta que la del almidón de digestión rápida (Berry, 1986).

1.5.2. Almidón resistente

El término almidón resistente fue acuñado por Englyst y col. (1982) para describir la fracción de almidón que resiste la hidrólisis *in vitro* mediante el tratamiento con α -amilasa y pululanasa; es el almidón no hidrolizado después de los 120 min de incubación (Englyst y col., 1992).

En 1992 una definición fisiológica fue expuesta adjuntando tres importantes consideraciones. Primero, el almidón resistente se compone no solo de polímeros de alto peso molecular sino que también puede incluir dextrinas, oligosacáridos pequeños e incluso glucosa, todas derivadas de almidón digerido que escapa a la absorción. Segundo, los almidones resistentes llegan al intestino grueso humano donde son metabolizados por la compleja microbiota presente en el colon para producir una gama de moléculas bioactivas con beneficios potenciales para la salud. Finalmente, la cantidad de almidón resistente en un alimento (es decir, la cantidad que llega al colon) depende de la fisiología del individuo y puede verse afectada por la edad, por otros componentes de la matriz alimentaria y por enfermedad en el tracto gastrointestinal (Laurentin y Edwards, 2013). Así, el almidón resistente fue definido como “la suma del almidón y los productos de la degradación del almidón no absorbidos en el intestino delgado de individuos sanos” (Asp y Bjorck, 1992).

También, aunque no es un componente de la pared celular como los polisacáridos no amiláceos, el almidón resistente es reconocido como un componente de la fibra alimentaria y es nutricionalmente más similar a esta que al almidón digerible (Sajilata y col., 2006).

1.5.2.1. Tipos de almidón resistente

El almidón resistente puede escapar de la digestión por diversas razones y de esto deriva que sea clasificado en cinco tipos:

El **almidón resistente tipo I (RS1)** es el físicamente inaccesible a las enzimas digestivas debido a la presencia de pared celular gruesa o alguna otra matriz que atrapa al almidón (Laurentin y Edwards, 2013; Ashwar y col., 2016). Se encuentra, por ejemplo, en semillas de leguminosas, granos enteros y parcialmente molidos y en algunos tipos de alimentos procesados muy densos, como la pasta. El contenido de almidón resistente tipo I es afectado por la disrupción de la estructura del alimento durante el procesamiento e incluso durante la masticación (Laurentin y Edwards, 2013).

El **almidón resistente tipo II (RS2)** comprende los gránulos nativos resistentes a la hidrólisis enzimática debido a su estructura compacta. Factores como el tamaño, la forma, la relación amilosa amilopectina, la relación entre el material amorfo y cristalino, la arquitectura supramolecular del almidón y la presencia de complejos de amilosa lípido, afectan la susceptibilidad a la hidrólisis enzimática (Sajilata y col., 2006; Laurentin y Edwards, 2013). El almidón resistente tipo II desaparece durante la cocción, especialmente en agua, porque una combinación de agua y calor gelatiniza el almidón, lo que permite un mayor acceso a las amilasas (Laurentin y Edwards, 2013).

El **almidón resistente tipo III (RS3)** corresponde al almidón retrogradado (principalmente amilosa) formado durante el enfriamiento del almidón gelatinizado, ya que las moléculas recrystalizan a un nuevo orden y una estructura más compacta, lo cual disminuye el

acceso a las enzimas digestivas. Se forma usualmente durante el procesamiento de alimentos por calentamiento y posterior enfriamiento (Laurentin y Edwards, 2013).

El **almidón resistente tipo IV** (RS4) incluye a todos los almidones modificados químicamente, ya que las modificaciones pueden prevenir la digestión del almidón bloqueando el acceso a las enzimas y mediante la formación de enlaces atípicos (Ashwar y col., 2016). La digestibilidad de estos almidones modificados es variable y depende del tipo y extensión del tratamiento (Laurentin y Edwards, 2013). Además, mediante algunas modificaciones físicas drásticas se genera la formación de fracciones que pueden considerarse almidón resistente, por lo cual Laurentin y Edwards (2013) propusieron que en esta categoría debe incluirse también a los almidones modificados físicamente y denominarla almidón con enlaces no amiláceos.

Por último, el **almidón resistente tipo V** (RS5) está conformado por los complejos de amilosa lípido, que tienen una menor digestibilidad que el almidón cocido. Los complejos de amilosa lípido se forman de manera natural durante la biosíntesis del almidón, pero también pueden producirse durante la cocción (Laurentin y Edwards, 2013).

2. Almidones modificados

Dado que los almidones nativos no procesados son estructuralmente muy débiles y funcionalmente muy restringidos para su aplicación en las tecnologías de alimentos, el procesamiento es necesario para extender el rango de su funcionalidad. Las modificaciones del almidón son un medio para alterar de una manera controlada la estructura a nivel molecular, con poco o ningún cambio en la apariencia superficial del gránulo, lográndose mejorar y ampliar su aplicabilidad (Taggart, 2004).

Los almidones modificados son distinguidos según el tipo de procesamiento mediante el cual son producidos, que puede ser químico, bioquímico (enzimático) o físico, (Taggart, 2004). A su vez, pueden ser clasificados en varias categorías según las características fisicoquímicas

(Laurentin y Edwards, 2013), las cuales se describen a continuación y se encuentran resumidas en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Clasificación de almidones modificados.

Modificación	Agente modificante	Características fisicoquímicas	Uso en alimentos
Pregelatinización	Extrusión Secado en tambor Secado por pulverización	Soluble en agua fría	Tortas y productos instantáneos
Derivatización o Estabilización	Acetil Hidroxipropil Fosfato Octenilsuccinato	Estable en ciclos de congelamiento-descongelamiento Estabiliza emulsiones	Enlatados y alimentos congelados Bebidas, aderezos para ensaladas
Entrecruzamiento	Epiclorohidrina Trimetafosfato	Estable a temperaturas altas, pH extremos y grandes fuerzas de cizalla	Salsa de carne Espesadores Sopa instantánea
Dextrinización	Hidrólisis ácida Agentes oxidantes Irradiación Pirodextrinización Enzimas amilolíticas	Soluble en agua fría Baja o ninguna viscosidad	Chicles Gelatina Jarabes (<i>syrups</i>)

Modificado de Taggart (2004), Singh y col. (2007) y Laurentin y Edwards (2013).

2.1. Pregelatinización

Es una modificación física que se obtiene mediante el secado de la pasta obtenida luego de la precocción del almidón y de esta manera eliminar la necesidad de cocinarlo; aumentando además su solubilidad en agua fría (Langan, 1986; Taggart, 2004). El almidón es pregelatinizado, cocinando y secando simultáneamente; usando procesos como extrusión, secado en tambor o secado por pulverización (Taggart, 2004).

2.2. Derivatización o estabilización

Esta modificación se utiliza generalmente en conjunto con el entrecruzamiento para mejorar la vida útil del alimento a través de la tolerancia a fluctuaciones de temperatura, como ciclos de congelación y descongelación (Taggart, 2004). En esta modificación, grupos voluminosos (acetil, hidroxipropil, fosfato) son adicionados en las cadenas laterales del almidón para ocupar espacio y obstaculizar (impedimento estérico) cualquier tendencia a que los fragmentos lineales dispersos se realineen de nuevo y retrograden (Taggart, 2004; Laurentin y Edwards, 2013). La adición de cadenas hidrocarbonadas largas, como el grupo octenilsuccinato de ocho carbonos, también se incluyen en estas modificaciones (Singh y col., 2007). Este grupo proporciona la característica que simula a los lípidos; dándole al almidón dualidad hidrofílica hidrofóbica, lo que es particularmente útil para estabilizar las interacciones entre materiales como el aceite y el agua (Langan, 1986; Taggart, 2004).

2.3. Entrecruzamiento

Implica la sustitución de los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de almidón por enlaces covalentes utilizando grupos multifuncionales (epiclorohidrina, trimetafosfato) (Taggart, 2004; Laurentin y Edwards, 2013). A medida que aumenta el número de enlaces cruzados, el almidón se vuelve más resistente a la gelatinización. En consecuencia, los almidones entrecruzados ofrecen estabilidad al calor, al ácido y al cizallamiento (Taggart, 2004).

2.4. Dextrinización

Consiste en hidrolizar las cadenas de almidón a fracciones menores, con la finalidad de obtener almidones que sean mucho más solubles y menos viscosos que en condiciones nativas (**Tabla 1**). Para la obtención industrial de estos almidones de baja viscosidad se emplean

diversos métodos como la hidrólisis ácida, la oxidación, la irradiación con microondas, la dextrinización por calor y la hidrólisis enzimática del almidón (Laurentin, 1999).

Principalmente, se usan las modificaciones químicas (como el entrecruzamiento y/o la derivatización con grupos acetilos), pero hay un interés creciente en las modificaciones físicas del almidón, especialmente para aplicaciones alimenticias. De hecho, los almidones modificados físicamente se consideran materiales naturales con alta seguridad (Jacobs y Delcour, 1998), ya que las modificaciones químicas pueden conducir a la formación de productos tóxicos o carcinógenos (Shen y col., 2015).

3. Pirodextrinas

Los productos generados mediante el proceso de dextrinización por calor o pirodextrinización son denominados pirodextrinas. La pirodextrinización está caracterizada por la degradación del almidón en condiciones de baja humedad, por la acción del calor (pirólisis) o por una combinación de calor y un catalizador ácido (Wurzberg, 1986b), por lo que las pirodextrinas consisten en moléculas de α -glucanos de bajo peso molecular que presentan diversas características fisicoquímicas (**Tabla 1**; Laurentin, 2005). Es uno de los primeros tipos de almidones modificados reportados, ya que desde principios del siglo XIX se utilizó para obtener gomas que eran empleadas como adhesivos para sobres y estampillas (Wurzberg, 1986b). La extensiva utilización comercial inició en 1821, cuando un incendio en una planta textil en Dublín causó que el almidón de papa almacenado expuesto al calor se tornara de un color marrón y, cuando era colocado en agua fría, se disolviera para formar un líquido viscoso el cual era como la goma y mostraba propiedades adhesivas (Horton, 1965; Wurzberg, 1986b). Desde estos inicios el arte de la dextrinización del almidón seco por pirólisis gradualmente evolucionó (Wurzberg, 1986b).

3.1. Etapas en la producción de las pirodextrinas

Existen cuatro grandes pasos en la producción de las pirodextrinas que pueden constituir pasos individuales o pueden combinarse en tan solo dos pasos, dependiendo del tipo de pirodextrina y el equipo disponible. Estos son: pretratamiento, presecado, piroconversión y enfriamiento (Wurzburg, 1986b).

El **pretratamiento** conlleva la adición al almidón de un ácido catalizador, otro químico que actúe como donador de protones o un buffer como el carbonato de amonio. El pH al cual el almidón es ajustado varía dependiendo del tipo de pirodextrina deseada, la extensión de la conversión, el contenido de humedad del almidón, el tipo de almidón y el equipo usado para las etapas de pretratamiento y piroconversión (Wurzburg, 1986b).

En el caso de las pirodextrinas en las cuales se usa ácido, la principal preocupación es la distribución uniforme del catalizador en el almidón, ya que de lo contrario, la carbonización del almidón puede ocurrir durante el proceso de calentamiento (Evans y Wurzburg, 1967; Wurzburg, 1986b). Por esta razón, un ácido volátil como el ácido clorhídrico es generalmente empleado. Usualmente la solución ácida diluida es rociada o atomizada en el almidón bajo agitación en un mezclador vertical u horizontal, aunque en algunas instancias el cloruro de hidrógeno gaseoso ha sido utilizado (Wurzburg, 1986b).

La realización del **presecado** del almidón dependerá del tipo de pirodextrina deseada. En conversiones donde las reacciones de hidrólisis que ocurren durante el calentamiento y promovidas por la humedad del almidón deben ser minimizadas, el presecado antes de la piroconversión es a menudo esencial; en este paso la humedad puede ser disminuida entre 1 y 5% (Evans y Wurzburg, 1967; Wurzburg, 1986b).

El presecado puede o no constituir un paso independiente, dependiendo del tipo de equipo utilizado. Puede ser realizado durante el proceso de piroconversión calentando

lentamente el almidón acidificado o puede utilizarse alguna unidad designada para remover la humedad rápidamente a baja temperatura (Evans y Wurzburg, 1967; Wurzburg, 1986b).

En la etapa de **piroconversión** se lleva a cabo el calentamiento seco del almidón. Las temperaturas y tiempos de conversión varían ampliamente dependiendo del tipo de pirodextrina producida y el diseño del equipo. Las temperaturas pueden variar desde menos de 100 hasta más de 200 °C y el ciclo de calentamiento va de unos pocos minutos a muchas horas. Por otro lado, usualmente se utilizan hornos los cuales están equipados con un mezclador (Wurzburg, 1986b). La tasa a la cual la temperatura es alcanzada y el contenido de humedad residual durante el periodo de calentamiento son críticos cuando se utiliza una estufa. Si el contenido de humedad es alto y la temperatura aumenta lentamente, productos de baja viscosidad y alto contenido de azúcares reductores son producidos (Evans y Wurzburg, 1967). En general, las pirodextrinas obtenidas en esta etapa alcanzan contenidos de humedad en el rango de 0 a 5% (Wurzburg, 1986b).

La última etapa es el **enfriamiento**, donde se detiene el proceso de conversión. En muchos casos, cuando un punto final deseado de alguna característica es alcanzado, la dextrina está en un estado activo de conversión dado las altas temperaturas. Esto puede detenerse rápidamente llevando a la dextrina a un transportador equipado con chaquetas a través de las cuales circula agua fría. En esta etapa también puede neutralizarse el pH para prevenir conversión adicional en el subsecuente almacenamiento (Wurzburg, 1986b).

3.2. Reacciones que ocurren en la pirodextrinización

Durante el presecado y la etapa temprana de la piroconversión, la **hidrólisis** es la reacción predominante y se indica que es causada por la humedad inicial presente en el almidón, así como la liberación de agua a través de la deshidratación al calentar en presencia de ácido clorhídrico (Wurzburg; 1986b; Bai y Shi, 2016). Mientras esto ocurre hay una continua

disminución del peso molecular y de la viscosidad, un aumento en la solubilidad y un incremento en grupos terminales reductores; reflejando la escisión de los enlaces glucosídicos α -(1,4) y probablemente α -(1,6), que producen grupos aldehídos reductores (hemiacetal intracatenario) (Wang y col., 2001; Wurzburg, 2006; Singhal y col., 2008).

A medida que el agua escasea ocurre la ruptura heterolítica de los enlaces, formándose un glucosil catión (**Figura 5A**) en el extremo reductor que puede: (i) ser estabilizado mediante el ataque intramolecular entre el grupo hidroxilo del C6 con el catión del C1; produciéndose anhidro- β -D-glucopiranosas (levoglucosanos) (**Figura 5B**) o (ii) ser estabilizado mediante la **transglucosidación** (ataque intermolecular) con grupos hidroxilos libres de cadenas adyacentes, produciéndose estructuras ramificadas (Lowary y Richards, 1991; Wurzburg, 2006). La transglucosidación ocurre cuando el contenido de agua es bajo y se pueden formar diversos tipos de enlaces no amiláceos (Laurentin, 2004). Bai y Shi (2016), por ejemplo, identificaron la presencia de enlaces β -(1,6), α -(1,2) y β -(1,2) en las pirodextrinas de almidón de maíz ceroso producidas ajustando el pH a 3 con ácido clorhídrico y calentando el almidón a 170 °C por 4 horas.

Finalmente, en la etapa tardía de la piroconversión puede ocurrir la **repolimerización** de los glucanos, que concuerda con la observación de la disminución del poder reductor (Laurentin y col., 2003; Wurzburg, 2006).

Laurentin (1999) propuso una estructura hipotética para el almidón pirodextrinizado como resultado de las reacciones que ocurren durante la pirodextrinización (**Figura 6**), donde se destaca la presencia de enlaces β -(1,2), β -(1,3) y β -(1,6).

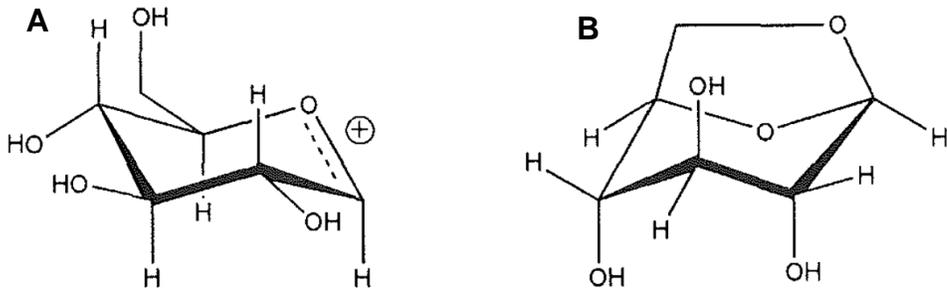


Figura 5. Estructura química del glucosil catión y del levoglucosano.
 Glucosil catión (A) y levoglucosano o anhidro- β -D-glucopiranososa (B). Tomado de Laurentin (2004).

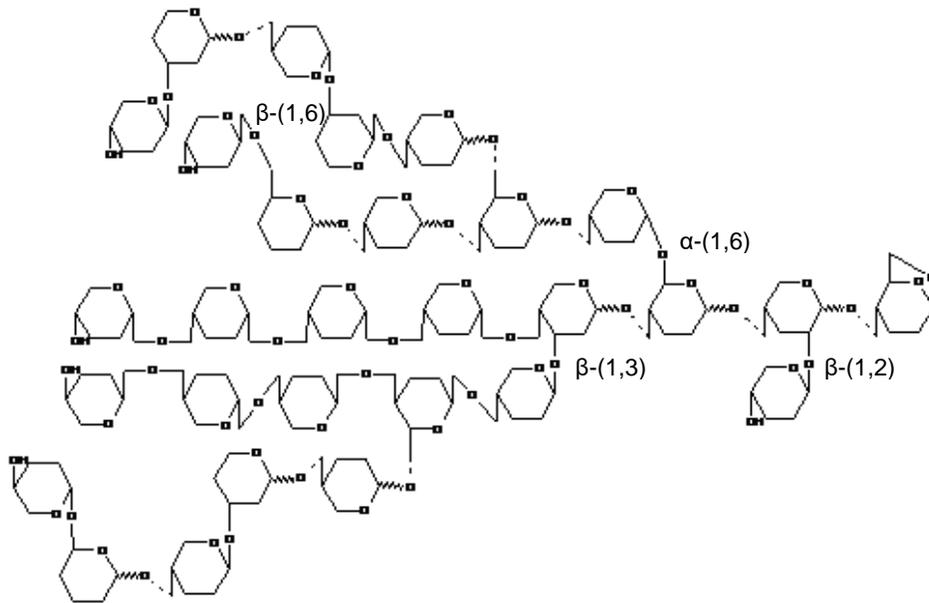


Figura 6. Estructura hipotética del almidón prodextrinizado.
 Las unidades de anhidroglucosa se muestran sin el alcohol primario y sin los grupos hidroxilos excepto en los residuos ubicados en el extremo no reductor, en los cuales se representa el grupo hidroxilo del carbono 4. Tomado de Laurentin (1999).

3.3. Efectos fisiológicos de las pirodextrinas

Diversos estudios sugieren que las pirodextrinas son resistentes a la digestión y son altamente fermentadas en el colon, por lo cual son identificadas como almidón resistente tipo IV.

Particularmente, las pirodextrinas constituyen fibra alimentaria soluble en agua, junto con las maltodextrinas, fructooligosacáridos, galactooligosacáridos, entre otros (Megazyme, 2008).

Laurentin y Edwards (2004), utilizando un modelo *in vitro* del colon, reportaron que pirodextrinas de papa, lenteja y ocumo añadidas a medios de cultivos consistentes en heces humanas (como fuente de bacterias) mostraron una fermentación casi completa (75 – 80%). Además, la concentración de ácidos grasos totales fue más elevada en las pirodextrinas que en el almidón nativo; generándose un cambio en el perfil de ácidos grasos: se duplicó la proporción de propionato a expensas de la proporción de acetato y la proporción de butirato se mantuvo igual de alta que con el almidón nativo (Laurentin y Edwards, 2004). Esto es importante ya que el propionato ha sido asociado con la disminución en la síntesis de colesterol y triglicéridos en hígado (Wolever y col., 1995).

Por otro lado, al ser sustrato para las bacterias en el colon humano, se asocia un posible efecto prebiótico a las pirodextrinas ya que pueden ser usadas por bacterias probióticas, como bifidobacterias y lactobacilos (Thanh-Blicharz y col., 2015; Ashwar y col., 2016). Thanh-Blicharz y col. (2015) determinaron que la adición de una pirodextrina comercial a cultivos con diversas cepas de *Lactobacillus* estimulan el crecimiento de una de estas cepas probióticas, *L. plantarum*. Esta observación tiene particular significancia en el potencial uso de esta pirodextrina como carbohidrato prebiótico (Thanh-Blicharz y col., 2015).

3.4. Las pirodextrinas en la industria y sus aplicaciones

La manufactura de pirodextrinas es practicada para obtener productos que tienen una combinación de propiedades específicas, deseables para la aplicación industrial. En general, estos productos entran en tres categorías: dextrinas blancas, dextrinas amarillas (o dextrinas canarias) y gomas británicas (Wurzberg, 2006).

Las **dextrinas blancas** se preparan utilizando altas proporciones de ácido (bajo pH) por tiempos relativamente cortos (3 – 8 horas) y a temperaturas que van de 79 a 120 °C (Tomasik y col., 1989b). Las **dextrinas amarillas** se preparan en presencia de bajas proporciones de ácido (bajo pH), en tiempos que van de 6 a 18 horas y utilizando temperaturas más altas (150 a 220 °C); se obtienen productos altamente convertidos (Horton, 1965; Tomasik y col., 1989b). Por último, las **gomas británicas** son preparadas sin adicionar ácido catalizador o, en algunos casos, son adicionados pequeñas cantidades de ácido (en las llamadas gommas británicas modificadas) o materiales alcalinos, como carbonato de sodio, amonio, entre otros (Caesar, 1950). El almidón es usualmente presecado y piroconvertido en tiempos relativamente largos (10 – 20 horas) y usualmente a 180 – 190 °C, aunque pueden estar en el rango de 130 a 220 °C; el producto final tiene un color marrón oscuro (Horton, 1965; Tomasik y col., 1989b).

Estas pirodextrinas son principalmente aplicadas como componentes de pegamentos y agentes adhesivos (Thanh-Blicharz y col., 2015) y en la industria alimentaria las gommas británicas altamente solubles y las dextrinas amarillas se usan como portadores de aromatizantes de alimentos activos, especias y colorantes; donde se desea una rápida disolución en agua. La dextrina amarilla de maíz también se usa en la encapsulación de aromatizantes y aceites insolubles en agua, reemplazando a la goma arábica (Rutenberg y Solarek, 1984). Más aún, las pirodextrinas se han utilizado para proporcionar brillo a los productos de panadería, como sustitutos de la grasa y como capa de revestimiento de dulces. Ahora, también, existen en el mercado productos manufacturados con fines nutricionales como NUTRIOSE® (manufacturada por Roquette, Lestrem, Francia) y FIBERSOL-2® (de Matsutani Chemical Industry Co. Ltd, Hyogo, Japón), que se obtienen incluyendo pasos enzimáticos y cromatográficos adicionales después del tratamiento con calor seco (Lefranc-Millot, 2008). Estos productos exhiben un notable contenido de fracciones no digeribles y pueden ser añadidos como ingredientes en la

manufacturación de diversos alimentos (productos para hornear, bebidas, confitería) para aumentar el contenido de fibra alimentaria (Fibersol[®], 2019).

4. Metodología de superficie de respuesta

El uso de técnicas estadísticas multivariadas facilita la búsqueda de las condiciones requeridas durante los procesos de manufacturación de muchos productos, incluyendo a las pirodextrinas. La metodología de superficie de respuesta permite construir y explorar la relación funcional aproximada entre una variable de respuesta y un conjunto de variables de diseño; evitando el enfoque experimental de un factor por vez, donde se mantiene un parámetro variable y los otros parámetros se consideran constantes, el cual consume más tiempo y es más costoso (Fakheri y col., 2011). El objetivo principal de esta técnica es optimizar la superficie de respuesta que está influenciada por varios parámetros del proceso (Venter y Haftka, 1998).

Entre los diseños utilizados en la metodología de superficies de respuesta está el **diseño compuesto central**, el cual permite obtener de una forma económica, la máxima cantidad de información con el menor número de experimentos sobre una variable dependiente (Fakheri y col., 2011). Este diseño se compone de tres tipos de puntos: los **puntos factoriales**, que conforman un diseño factorial completo 2^k (donde k es el número de factores); los **puntos centrales** (n_0 ; con $n_0 \geq 1$), punto o repeticiones al centro del diseño; y los **puntos axiales**, dos puntos sobre cada eje ($2k$) a una distancia α del origen (Gutiérrez Pulido y Vara Salazar, 2008).

Dependiendo de la elección del α en los puntos axiales y del número de réplicas en el centro, el diseño compuesto central puede tener diferentes propiedades como ortogonalidad, rotabilidad y uniformidad. La rotabilidad implica que la varianza de los valores estimados sea constante en puntos equidistantes del centro del diseño. Si se quiere que el diseño sea rotable se

toma $\alpha = (2^k)^{1/4}$. La fórmula para el valor de α cambiará si se realizan réplicas del diseño o si se utiliza un diseño factorial fraccionado (Sánchez Baltasar y col., 2015).

En un **diseño compuesto central rotatable** cada factor tiene cinco niveles: $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$. En la **Figura 7** se representa este diseño para dos y tres factores. Con k factores el número total de corridas experimentales es $N = 2^k + 2k + n_0$. (Gutiérrez Pulido y Vara Salazar, 2008; Sánchez Baltasar y col., 2015). La rotabilidad en un diseño de segundo orden permite estimar la respuesta con igual varianza y curvaturas de la respuesta. Además, el diseño permite estimar los efectos de los factores de manera independiente y posee muy buenas propiedades estadísticas si se consigue el ajuste (Sánchez Baltasar y col., 2015).

El ajuste se realiza mediante la utilización de modelos polinomiales que proporcionan aproximaciones prácticas a la función de respuesta verdadera o real. El diseño compuesto central rotatable permite estimar los parámetros de un modelo cuadrático o de segundo orden, que está descrito por la siguiente ecuación (Sánchez Baltasar y col., 2015):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

(Ecuación 1)

Donde y es la respuesta, β_0 es una constante, β_i es el efecto del nivel i -ésimo del factor representado por la variable x_i , $\beta_{ii} x_i^2$ representa los efectos cuadráticos o de segundo orden puros, $\beta_{ij} x_i x_j$ representa los términos de interacción y ε es un término del error aleatorio (Gutiérrez Pulido y Vara Salazar, 2008).

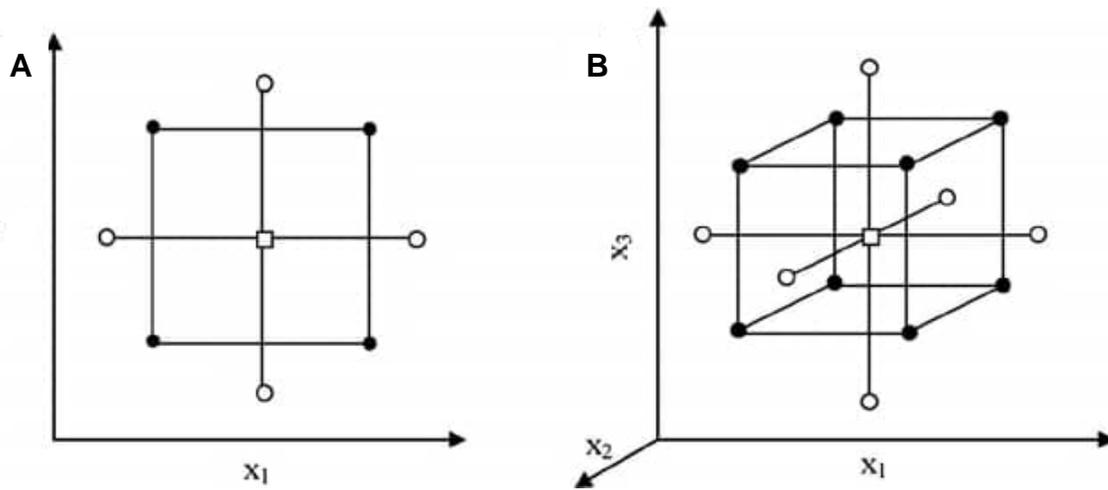


Figura 7. Diseño compuesto central rotable para dos y tres factores.

Asumiendo cinco réplicas en el punto central (n_0), para el diseño con dos factores (A) el número de tratamientos es 13 y el valor de $\alpha = 1,414$; mientras que, para el diseño con tres factores (B), son 19 tratamientos con $\alpha = 1,682$. Tomado de Sánchez Baltasar y col. (2015).

II. ANTECEDENTES

1. El mapuey como fuente de almidón

El mapuey (*Dioscorea trifida* L.) es una planta de cultivo perenne perteneciente a la familia Dioscoreaceae, poco conocida entre los ñames tropicales (Martin y Degras, 1978; Pérez y col., 2012). Su distribución se extiende desde el este del Perú hasta Brasil, a las Guyanas y más allá, a las islas de Trinidad y Tobago, Antillas y Bahamas. Se cree que es originaria de la región de Guyana de Sudamérica, ya que existe una amplia gama de cultivares y formas silvestres. Entre los nombres comunes se encuentran yampi (*yampie*) en el norte de Sudamérica y Jamaica, aja o aje en Cuba, maona en el este de Perú, mapuey en Puerto Rico, y *cush cush* en muchas regiones diferentes (Martin y Degras, 1978).

De la planta madura se levantan de 5 a 12 tallos y se distinguen de otros ñames (otras especies de *Dioscorea*) ya que tienen de 2 a 8 alas membranosas por tallo, las cuales sirven de soporte externo o como ayuda para escalar. Las hojas alternadas (raramente opuestas) son grandes, de hasta 25 centímetros de largo y de ancho, de color verde claro a oscuro, rugosas y glabras, excepto por unos pocos pelos que se ven a lo largo de las venas (**Figura 8**). Las flores masculinas y femeninas son producidas en plantas separadas y el fruto es una cápsula con tres alas; encontrándose de 1 a 2 semillas en cada ala (Martin y Degras, 1978).

La planta produce un tubérculo subterráneo comestible, generado por el agrandamiento de los estolones terminales. La forma de los tubérculos varía en una misma planta debido al grado de agrandamiento que se produce y por malformaciones causadas por terrenos duros u obstáculos en el suelo (**Figura 8C**). Una forma común es el tubérculo esférico, pero también puede ser comprimido y discoidal o alargado y estrecho. El color interno puede diferir del blanco, debido a la presencia de pigmentos amarillos (carotenoides) y púrpuras (antocianinas). Se ha visto una amplia gama de formas de color intermedias y compuestas, que incluyen

tubérculos con pulpa marrón y quimeras con sectores blancos y púrpuras. Los colores de la felodermis y la pulpa de los tubérculos son usados para distinguir entre variedades, así como también la forma (Martín y Degras, 1978). El tubérculo de mapuey en Venezuela es alimento básico para los pueblos indígenas de la costa del Caribe y la región amazónica. Además de tener buen sabor y presentar buenas cualidades al ser cocinados, constituyen una fuente importante de almidón (Pérez y col., 2012).

Pérez y col. (2011) determinaron la composición proximal de almidones aislados de tres genotipos de *D. trifida* cultivadas en la Amazonía venezolana (mapuey blanco, mapuey morado rugoso y mapuey morado liso) y reportan que contienen entre 58 – 64% de almidón, con un contenido insignificante de grasas (0,070 – 0,100%), proteínas (0,090 – 0,140%) y cenizas (0,030 – 0,080).

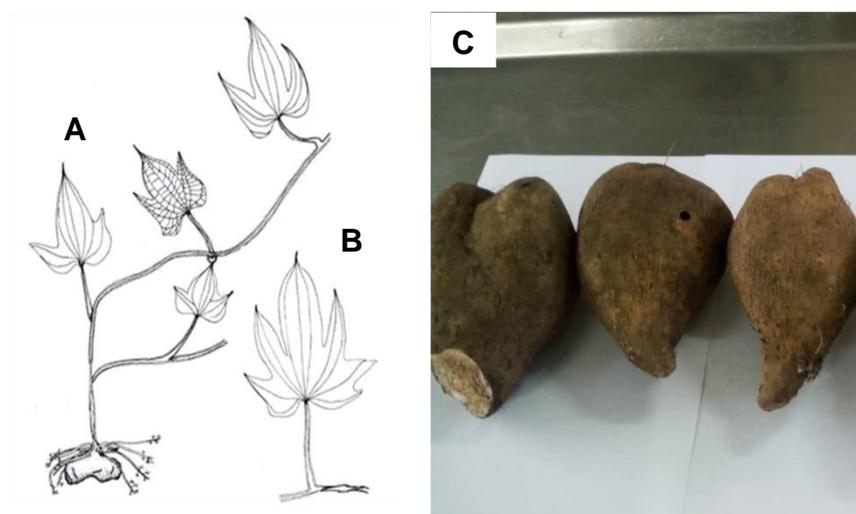


Figura 8. Hábito y tubérculos de *Dioscorea trifida* L.
Planta juvenil, hojas con filotaxis alterna (A), detalle de hoja adulta (B) y tubérculos (C). Tomado de Guevara y Benítez de Rojas (2004) (A y B).

Pérez y col. (2011) también identificaron que estos genotipos de *D. trifida* cultivadas en la Amazonía venezolana tienen un bajo contenido de amilosa: mediante calorimetría diferencial

de barrido, titulación amperométrica y por colorimetría (basado en la formación de complejos con yodo) encontraron un contenido de amilosa entre 1,4 – 8,7%; mientras que, en almidones de diferentes cultivares de *Dioscorea* se reportan usualmente contenidos de amilosa en el rango de 7,1 – 31,0% (Hoover, 2001; Moorthy, 2002, Tamirú y col., 2008). Incluso, Bou Rached y col. (2006) reportaron contenidos de amilosa de 43 y 35% para almidones de mapuey morado y blanco, respectivamente. Estos tubérculos representan variedades comerciales que fueron comprados en la ciudad de Caracas, Venezuela. Por lo tanto, Pérez y col. (2011) señalaron que *D. trifida* es la segunda fuente natural de almidones cerosos en raíces y tubérculos, después de *Manihot esculenta* (yuca cerosa).

Aunque los almidones de mapuey blanco y morado evaluados por Bou Rached y col. (2006) no son caracterizados como cerosos, estos autores asociaron algunas propiedades determinadas con las diferentes relaciones amilosa amilopectina que presentaron. Así, indicaron que el almidón de mapuey blanco presentó un mayor poder de hinchamiento a 90 °C que la variedad morada relacionado con su menor contenido de amilosa (o mayor contenido de amilopectina). Por otro lado, indicaron que el mayor valor de solubilidad a 90 °C de la variedad morada con relación al mapuey blanco se debió al mayor contenido de amilosa, ya que las moléculas salen del gránulo de almidón hinchado y se solubilizan.

Pérez y col. (2011) obtuvieron que los almidones de mapuey ceroso exhibieron un mayor poder de hinchamiento (26 – 32%) y una solubilidad menor (2,3 – 3,6%) a 90 °C que los almidones de mapuey no cerosos caracterizados por Bou Rached y col. (2006); ellos obtuvieron valores de 16 – 19% y 7 – 8% para poder de hinchamiento y solubilidad a 90 °C, respectivamente.

Más tarde, en el 2012, Pérez y col. utilizaron el almidón de mapuey blanco como base polimérica para producir películas comestibles. Esto lo hicieron con el almidón nativo y

modificado mediante entrecruzamiento, utilizando trimetafosfato de sodio. Ellos determinaron que esta modificación tienen un efecto sobre las propiedades funcionales de las películas; haciéndolas más blancas y más permeables al agua que las películas con base en el almidón nativo. Esta es la única investigación encontrada donde se reporta el uso de un almidón de mapuey modificado.

El estudio del mapuey se ha enfatizado en determinar sus características fisicoquímicas, pero también algunas características nutricionales han sido estudiadas. En el 2017, Lovera y col. evaluaron la digestibilidad *in vitro* del almidón nativo de mapuey blanco; encontrando un bajo contenido de almidón disponible, atribuido al alto contenido de amilopectina, y un alto contenido de almidón resistente, debido a su particular organización cristalina que lo hace menos susceptible a la hidrólisis enzimática (almidón resistente tipo II).

2. Pirodextrinas de diversas fuentes de almidón

La información acerca de la modificación del almidón de mapuey es escasa y menos aún se encuentran estudios sobre la dextrinización por calor de esta fuente de almidón no convencional. Sin embargo, almidones de diversas fuentes botánicas han sido modificados mediante pirodextrinización. Entre ellas están el almidón de maíz, maíz ceroso, trigo, papa, yuca, ocumo, sagú, sorgo marrón, lenteja, haba de Lima, frijol de caupí y arroz rico en amilosa, además de harinas de maíz (Brimhall, 1944; Ghali y col., 1979; Wankhede y col., 1982; Laurentin y col., 2003; Campechano-Carrera y col., 2007; Bai y col., 2014; Kapusniak y col., 2014; Subpuch y col., 2014). En conjunto, estos autores evaluaron el efecto de diversos factores controlables en las características de los productos obtenidos, como la temperatura de piroconversión, el tiempo de piroconversión, el tipo y concentración de ácido catalizador y la fuente de almidón.

2.1. Características fisicoquímicas de las pirodextrinas

Una de las características más notables de las pirodextrinas es el cambio del color que pueden adquirir después de la pirodextrinización. Los cambios de color se deben a las reacciones de oscurecimiento o empardeamiento, que en azúcares reductores se dan por vías no enzimáticas. Las reacciones no enzimáticas incluyen a la caramelización y a la reacción de Maillard, pero esta última es poco probable que ocurra en almidones con alto grado de pureza debido a que requiere la presencia de grupos aminos libres (aminoácidos y proteínas). Por otro lado, la caramelización ocurre cuando los azúcares reductores se calientan por arriba de su punto de fusión y se lleva a cabo tanto a pH ácidos como alcalinos (Badui Dergal, 2006). Mediante la caramelización se puede generar furfural y sus derivados insaturados, que se polimerizan consigo mismos o con otras sustancias semejantes para formar las macromoléculas de pigmentos llamadas melanoidinas. Durante esta transformación también se sintetizan compuestos de bajo peso molecular y olorosos, como furanos, furanonas, aldehídos, cetonas y otros componentes del caramelo denominados caramelana, carameleno y caramelina (Tomasik y col., 1989a; Badui Dergal, 2006).

Laurentin y col. (2003) elaboraron pirodextrinas de diversas fuentes de almidón como sorgo marrón, lentejas, ocumo, sagú, yuca y maíz; las cuales presentaron un color amarillo amarronado. Terpstra y col. (2010) postularon que el cambio de color de las pirodextrinas es una indicación de la condición pirolítica a la cual el almidón es sometido y el incremento en la diferencia de color implica un incremento en el grado de conversión de la pirodextrina. Lin y col. (2018) observaron cambios en la apariencia de las pirodextrinas de almidón de maíz; determinando que el grado de alteración del color depende del tipo y la concentración del ácido, así como de la temperatura de reacción: cuanto mayor es la temperatura pirolítica, más parduzca es la apariencia de la pirodextrina.

Las pirodextrinas pueden ser completamente solubles en un exceso de agua fría, en contraste con la despreciable solubilidad del almidón nativo (Horton, 1965). Orozco-Martínez y Betancur-Ancona (2004) observaron que la solubilidad de las pirodextrinas, determinada gravimétricamente, aumentó con el incremento de la temperatura de la solución. En el 2018, Lin y col. determinan el efecto sinérgico del incremento de la solubilidad debido a la elevación de la temperatura de piroconversión y la concentración de catalizador ácido.

El contenido de azúcares aumenta durante la etapa temprana de la piroconversión y alcanza un máximo, pero en la etapa tardía, la tasa a la cual incrementan los azúcares reductores disminuye y comienza a caer (Wurzburg, 1986b). Laurentin (1999) midió el contenido de azúcares reductores mediante el índice de dextrosa equivalente, obteniendo que la pirodextrinización produjo un aumento de este índice en almidones de maíz, ocumo y lenteja.

Los efectos mencionados están relacionados con cambios en la estructura del almidón. Lin y col. (2018) observaron la estructura morfológica de los gránulos de almidón y de las pirodextrinas producidas con ácido acético mediante microscopía óptica después de la tinción con solución de I_2/KI . El almidón utilizado en este estudio formó un complejo azul-púrpura con el yodo y el color del complejo pirodextrina-yodo cambió a rojo púrpura y luego a un rosado tenue al aumentar la temperatura pirolítica y la concentración de catalizador, lo que refleja la escisión de los enlaces glucosídicos de las cadenas de almidón producidas durante el proceso de pirodextrinización que conduce a la disminución de la capacidad de unión a yodo de la pirodextrina. Las características birrefringentes del gránulo de almidón también fueron observadas por Lin y col. (2018) bajo luz polarizada (sin teñir la muestra); reportando que la birrefringencia es alterada durante la pirólisis: esta se pierde a mayor temperatura de piroconversión.

En cuanto a los almidones cerosos, Kwon y col. (2005) evalúan la solubilidad en pirodextrinas de almidón de sorgo *waxy* y observan que la solubilidad disminuye con el aumento de la temperatura de pirólisis y la concentración de ácido clorhídrico; lo cual difiere con los resultados encontrados en otras investigaciones, donde la solubilidad de las pirodextrinas es mayor a medida que se aumenta la temperatura y la proporción de ácido.

2.2. Características nutricionales de las pirodextrinas

La digestibilidad de las pirodextrinas ha sido estudiada por diversos investigadores utilizando métodos de caracterización nutricional y evaluando principalmente el efecto que tienen las variaciones en las condiciones pirodextrinización. Los métodos tradicionales para estimar el contenido de almidón resistente no son adecuados para medir fibra alimentaria soluble como las pirodextrinas; ya que presentan pasos en donde el material soluble es descartado. Por ende, al principio los métodos utilizados se enfocaron en estimar la cantidad de almidón disponible que se pierde luego de la pirodextrinización, como un estimador del tenor de almidón resistente.

Laurentin y col. en el 2003 utilizaron el método de Holm y col. (1986) para determinar el contenido de almidón disponible en almidón de lenteja pirodextrinizado con una relación ácido almidón de 1,82 g/kg, una temperatura de piroconversión de 140 °C y un tiempo de piroconversión de 3 horas. Obtuvieron un menor contenido de almidón disponible en las pirodextrinas en comparación con el almidón nativo, indicando la formación de 55,1% de fracciones resistentes reportado como caída del almidón disponible.

Otro factor que fue evaluado por Laurentin y col. (2003) fue la fuente de almidón a partir de la cual se producen las pirodextrinas. Además de utilizar almidón de semillas de lenteja, utilizaron almidón de semillas de sorgo marrón, de raíces de ocumo y sagú, y de fuentes

comerciales de yuca y maíz. Estimaron el contenido de almidón disponible obteniendo que la pirodextrinización causó una disminución notable de este en todas las muestras, excepto en el sorgo; incluso después de un segundo proceso de pirodextrinización. Esto indica que el almidón de sorgo es menos susceptible a la pirodextrinización que otros almidones, destacando la importancia de la fuente del almidón para realizar las modificaciones y obtener las pirodextrinas con las características deseadas.

Más tarde, en el 2005, Kwon y col. utilizaron el método de la AOAC 985.29 (AOAC Internacional, 1990) para medir la fibra alimentaria en las pirodextrinas de sorgo ceroso. Obtienen que el contenido de fibra alimentaria aumenta con el incremento de la temperatura de pirólisis y la concentración de ácido clorhídrico; teniendo que con las condiciones máximas evaluadas, 160 °C y 5,4 g/kg de ácido/almidón, obtuvieron un contenido de fibra alimentaria de 35,0%, mayor que el 14,6% obtenido con la pirodextrinización a 120 °C y 1,8 g/kg. No obstante, estos resultados pudieran ser cuestionados porque en el método 985.29, el material soluble se descarta.

Más tarde, en el 2007, Campechano-Carrera y col. midieron el contenido de almidón disponible de pirodextrinas producidas a partir de almidón aislado de semillas de haba de Lima (*Phaseolus lunatus*) y frijol de caupí (*Vigna unguiculata*), utilizando el método de Holm y col. (1986). Ellos utilizaron ácido clorhídrico (relaciones de almidón ácido de 80:1, 60:1 y 40:1 que equivalen a 0,99, 1,32 y 1,98 g/kg de almidón, respectivamente), temperaturas de 100, 120 y 140 °C y tiempos iguales a 1, 2 y 3 horas; concluyeron que la temperatura es el factor más importante que afecta el contenido de almidón disponible.

Por otro lado, la importancia del uso del catalizador, su concentración y el tipo de ácido utilizado es resaltada en el trabajo realizado por Lin y col. (2018). Ellos utilizaron distintas concentraciones de ácido acético (5, 10 y 25 g/kg de almidón) y distintas concentraciones de

ácido clorhídrico (0, 0,5, 1 y 2 g/kg de almidón) para catalizar la pirodextrinización de almidón de maíz; la piroconversión se llevó a cabo durante 3 horas. Primero, encontraron que el contenido de almidón disponible de las pirodextrinas, determinado mediante el método 76-13.01 de la AACC disminuyó con la concentración de ácido. En ausencia de ácido, la disminución fue mucho menor que cuando el almidón fue pretratado con el ácido; un resultado similar fue reportado por Laurentin y col. (2003) para una pirodextrina de lenteja. Además, Lin y col. (2018) encontraron que el ácido clorhídrico es un catalizador más fuerte que el ácido acético, por lo que se necesita una mayor temperatura de piroconversión (140, 160, 170 y 180 °C) para el ácido acético que para el ácido clorhídrico (120, 130 y 140 °C).

También en el 2018, Cao y col. determinaron el contenido de fibra alimentaria total de pirodextrinas producidas a partir de almidón de maíz ceroso, a una temperatura de 170 °C y en presencia de un catalizador ácido (pH 3; ajustado con ácido clorhídrico 0,5 mol/L en una suspensión de almidón a 667 g/L). Ellos determinan que a mayor tiempo de calentamiento (variado entre 0,5 y 4 horas) se incrementa el contenido de fracciones resistentes. En este caso, la determinación se realizó mediante el método enzimático-gravimétrico de la AOAC 2011.25 (AOAC International, 2012), que permite la estimación de la fibra alimentaria insoluble, soluble y total; incluido el almidón resistente, los oligosacáridos y los polisacáridos no digeribles solubles en agua:alcohol (como las pirodextrinas). Este método integrado es costoso y requiere de equipos sofisticados que no siempre están disponibles.

Por último, Fuchs (2018) utiliza nuevamente el método de Holm y col. (1986) para determinar el contenido de almidón disponible en las pirodextrinas de almidón de ñame (*Dioscorea alata*). Para la elaboración de las pirodextrinas, varía el efecto de la relación ácido almidón (0,65 – 2,99 g/kg) y el tiempo de piroconversión (0,88 – 5,1 horas) utilizando un diseño compuesto central rotatable. Determina que los mayores niveles de ambos factores tuvieron un

efecto negativo sobre el contenido de almidón disponible y que la mejor condición para producir dextrinas resistentes de ñame fue encontrada tratando el almidón nativo con 1,82 g/kg por 5,1 horas a 140 °C.

La versatilidad que le confiere la pirodextrinización al almidón amplía su funcionalidad. De esta manera, el estudio de las características fisicoquímicas provee información que puede ser utilizada en diversas industrias, principalmente la industria alimentaria. Además, las implicaciones fisiológicas que tiene el uso de las pirodextrinas como ingredientes, hacen relevantes los estudios nutricionales de estos almidones modificados. Por esto, el esfuerzo en muchas investigaciones se ha dirigido a los productos de almidón soluble y pirodextrinas en particular (Thanh- Blicharz y col., 2015), con el fin determinar las condiciones de procesamiento adecuadas para obtener productos con las propiedades deseadas.

El empleo del almidón de mapuey blanco como fuente para modificaciones físicas como la pirodextrinización no ha sido desarrollado. Por esta razón, es inexistente la información acerca de las propiedades físicas, químicas y nutricionales que pueden poseer las pirodextrinas elaboradas con almidón de mapuey, que como alimento es apreciado por sus características nutricionales. Así, en este estudio se planteó determinar algunas características de las pirodextrinas producidas a partir de esta fuente de almidón no convencional; utilizando, además, un diseño experimental que permita explorar distintas condiciones con la finalidad de optimizar el proceso de pirodextrinización para obtener pirodextrinas con bajo contenido de almidón disponible, poca diferencia de color con respecto al almidón nativo y alta solubilidad.

III. OBJETIVOS

1. Objetivo general

Determinar las características fisicoquímicas y la digestibilidad *in vitro* de las pirodextrinas obtenidas a partir del almidón de mapuey blanco (*Dioscorea trifida* L.).

2. Objetivos específicos

2.1. Obtener pirodextrinas de almidón de mapuey blanco empleando distintas condiciones de pirodextrinización (relación ácido almidón, temperatura y tiempo), utilizando un diseño compuesto central rotatable.

2.2. Evaluar propiedades físicas (color, morfología del gránulo, solubilidad a 25 °C y humedad) y químicas (índice de dextrosa equivalente) de las pirodextrinas obtenidas.

2.3. Evaluar el efecto de la pirodextrinización sobre el contenido de almidón potencialmente disponible.

2.4. Determinar las condiciones óptimas para minimizar tanto el contenido de almidón disponible como la diferencia de color y maximizar la solubilidad en una pirodextrina de almidón de mapuey blanco.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

1. Fuente y aislamiento del almidón

Los tubérculos de mapuey blanco (*Dioscorea trifida* L.) fueron adquiridos en la comunidad Betania de Topocho, estado Amazonas, Venezuela. El almidón fue aislado siguiendo la metodología descrita por Pérez y col. (1993). De esta manera, 5,15 kg de tubérculos fueron pelados en una peladora abrasivo de papas (Imperator Glaska Holand) y seguidamente fueron sumergidos en agua destilada (20 L) acondicionada con 1% de ácido cítrico. Luego, los tubérculos fueron rebanados en un procesador de vegetales (Metvisa, tipo A MPA, Brasil) y homogeneizados en una licuadora industrial (Metvisa, Modelo LQ4 30129, Brasil). El homogeneizado fue tamizado utilizando una malla de muselina; obteniéndose por un lado el material insoluble que atravesó los poros de la malla, fracción almidonosa, y por otro lado el material insoluble que queda atrapado en la muselina, fracción fibrosa. El material fibroso fue nuevamente licuado en exceso de agua y tamizado. Ambas fracciones almidonosas se juntaron y se dejó sedimentar durante una hora.

La fracción enriquecida en almidón fue centrifugada a 800 x g (Centrifuga Damon CRU-500, EE. UU.) durante 15 minutos. Este proceso de lavado se repitió varias veces, hasta observar el almidón sedimentado completamente blanco. Posteriormente, el sedimento obtenido fue secado en un deshidratador de bandeja (Mitchel Dryers) a 45 °C por 19 horas. Por último, el material seco fue molido, tamizado a través de una malla de 0,25 mm (60 mesh) y almacenado. Se obtuvieron 349,4 g de almidón, lo que representa un rendimiento de 6,78%. Este procedimiento fue realizado en el Laboratorio de Granos, Raíces y Tubérculos “Doctora Mercedes Baragaño de Mosqueda” del Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

2. Diseño experimental

La elaboración de las pirodextrinas a partir del almidón aislado de mapuey blanco se llevó a cabo mediante la aplicación del diseño compuesto central rotatable. Con base en la bibliografía se determinaron qué factores han sido principalmente evaluados debido a su influencia en el proceso de pirodextrinización y se seleccionaron la relación ácido almidón, la temperatura y el tiempo de piroconversión.

Los niveles para cada factor se seleccionaron tomando algunos de los valores reportados por estos autores (Laurentin y col., 2003; Lin y col., 2018). Los niveles se escogieron buscando ampliar los rangos para cada factor, pero tomando en cuenta las restricciones del modelo. De manera de no obtener niveles irreales (como tiempos negativos) o poco prácticos (como tiempos muy largos). De esta manera, los niveles correspondientes a los puntos factoriales del diseño para la relación ácido almidón se establecieron en 1 y 2 g/kg (base seca), para la temperatura de piroconversión se eligieron 90 y 150 °C y para el tiempo de piroconversión se seleccionaron 1,5 y 4 horas.

El software estadístico Minitab[®] 18 (Minitab Inc., State College, Pensilvania, EE. UU.) calculó el resto de los niveles correspondientes al punto central y a los puntos axiales del diseño. De esta manera, el rango para cada factor quedó establecido de 0,66 a 2,34 g/kg (base seca) para la relación ácido almidón durante el pretratamiento, de 70 a 170 °C para la temperatura de piroconversión y de 0,65 a 4,85 horas para el tiempo de piroconversión. Además, se incluyeron cinco réplicas del punto central; obteniéndose una serie de experimentos con un total de 19 combinaciones o tratamientos. El diseño planteado se encuentra en la sección de Resultados y Discusión (**Tabla 2**), donde además se muestra el orden en el cual fueron elaboradas las pirodextrinas según la aleatorización dada por el programa.

Las réplicas del punto central permiten estimar la varianza del error experimental y proporcionan un mecanismo para medir el grado de curvatura en la región experimental (Sánchez Baltazar y col., 2015). La aleatorización del proceso permite asegurar que las pequeñas diferencias provocadas por materiales, equipo y los factores no controlados se repartan de manera homogénea en todos los tratamientos (Gutiérrez Pulido y Vara Salazar, 2008).

3. Pirodextrinización del almidón

Las pirodextrinas fueron obtenidas mediante una modificación del método descrito por Laurentin y col. (2003), añadiendo el paso de presecado del almidón previo al proceso de piroconversión. De esta manera, 15 g de almidón de mapuey blanco (en base seca) fueron pesados en una bandeja de aluminio y transferidos a un mortero, donde se realizó el pretratamiento rociando el almidón con un volumen de 0,3 mL de HCl. Para realizar cada pirodextrina, la concentración de esa solución de HCl varió desde 0,79 a 2,83 mol/L (ver al pie de la **Tabla 2**). Luego de homogeneizar en el mortero por 5 minutos, la muestra se dejó a temperatura ambiente sobre un mesón durante toda la noche y al día siguiente fue transferida a una cápsula de porcelana para ser presecadas en una estufa a 110 °C durante 1 hora; procurando una humedad en la muestra menor al 5%. Luego del presecado, cada muestra fue atemperada durante 30 minutos colocándola en un desecador y posteriormente fue colocada en una estufa para llevar a cabo el proceso de piroconversión; la temperatura y el tiempo fueron variados de acuerdo al diseño experimental (**Tabla 2**). Luego de obtenida cada pirodextrina, fue enfriada durante 30 minutos en el desecador, transferida a la bandeja de aluminio y pesada. El peso (en base fresca) fue comparado con la cantidad de almidón de mapuey blanco colocado al inicio del pretratamiento (en base fresca) para determinar el porcentaje de recuperación del material. Por último, cada pirodextrinización fue tamizada utilizando una malla de 0,25 mm (60 mesh) y almacenada a temperatura ambiente en un frasco de vidrio cerrado herméticamente.

4. Caracterización fisicoquímica y nutricional de las muestras

4.1. Humedad

La humedad del almidón nativo y de las pirodextrinas se determinó según el método de la AOAC 925.45. En este caso, 1 g de cada muestra, por triplicado, fue pesado en una bandeja de aluminio y secado en una estufa a 135 ± 2 °C durante 2 h. Luego de transcurrido este tiempo, la muestra fue nuevamente pesada y se determinó la pérdida de peso. El porcentaje de humedad fue calculado mediante la **ecuación 2**:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{Pérdida de peso (g)}}{\text{Peso de la muestra (g)}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 2})$$

4.2. Apariencia y color

El almidón nativo y las pirodextrinas fueron fotografiadas, justo después de la etapa de enfriamiento, con una cámara digital Lens (Samsung, Seúl, Corea del Sur), utilizando un aumento de 5x, para registrar la apariencia. El color de las muestras fue medido, por triplicado, utilizando un espectrofotómetro HunterLab® ColorFlex de 45°/0° serie CX-1719 (Hunter Associates Laboratory, Inc., Virginia, EE. UU.) y el sistema de clasificación CIE L*a*b* (CIE Colorimetric Committee, 1974), a través del cual se obtuvieron los parámetros L*, que representa la luminosidad y sus valores pueden variar entre 0 (negro) y 100 (blanco); a*, que constituye una coordenada de cromaticidad y varía del rojo (valores positivos) al verde (valores negativos) y b*, que también es una coordenada de cromaticidad y varía del amarillo (valores positivos) al azul (valores negativos) (Schanda, 2007). El espectrofotómetro se calibró con el estándar blanco X: 79.45, Y: 84.20, Z: 88.12, L*: 93.54, a* -0.81 y b*: 1.58.

A partir de los valores de L*, a* y b* de las muestras, se determinaron los parámetros descriptivos del color que incluyen el índice de marrón, el matiz y el croma. El índice de marrón se determinó mediante la **ecuación 3** y permite indicar el grado de oscurecimiento o

empardeamiento de las muestras que han sido sometidos a modificación (Romel Guzmán, comunicación personal).

$$\text{Indice de marrón} = 100 - L^* \quad (\text{Ecuación 3})$$

El matiz o tono, determinado mediante la **ecuación 4**, se refiere a la escala circular de colores “puros” o “saturados” formados por los colores vistos en el espectro, junto con los colores no espectrales dados por la mezcla de colores espectrales (The dimensions of color, 2007-2019). El matiz estará entre 0° y 90° si a^* y b^* son positivos, entre 90° y 180° si b^* es positivo y a^* es negativo, entre 180° y 270° si b^* y a^* son negativos y, entre 270° y 360° si b^* es negativo y a^* es positivo (Schanda, 2007).

$$\text{Matiz} = \text{grados} \left(\tan \frac{b}{a} \right) \quad (\text{Ecuación 4})$$

El croma o intensidad del color es definida como la forma en que se percibe la cantidad absoluta de sesgo entre los componentes de longitudes de onda larga, media y corta de la luz reflejada/transmitida por un objeto (The dimensions of color, 2007-2019). En otras palabras, la fuerza con la que se reflejan/transmiten las longitudes de onda que contribuyen a una apariencia de color particular. El croma necesariamente es cero si un objeto refleja todas las longitudes de onda por igual, ya sea en un nivel muy alto (un objeto blanco) o en un nivel muy bajo (un objeto negro) y es máximo en un nivel intermedio de luminosidad que depende del tono (The dimensions of color, 2007-2019). El croma fue determinado mediante la **ecuación 5** (Schanda, 2007).

$$\text{Croma} = (a^2 + b^2)^{1/2} \quad (\text{Ecuación 5})$$

La diferencia de color (ΔE) se determinó mediante la comparación de las pirodextrinas con el almidón nativo, utilizando la **ecuación 6**.

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \quad (\text{Ecuación 6})$$

La determinación del color fue realizado en el Laboratorio de Granos, Raíces y Tubérculos “Doctora Mercedes Baragaño de Mosqueda” del Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

4.3. Morfología del gránulo

Una pequeña cantidad de las muestras fueron observadas sobre un portaobjetos en un microscopio óptico Optiphot.2 (Nikon, Tokio, Japón) utilizando luz polarizada. La observación se realizó de dos maneras: con los gránulos de almidón en el portaobjetos sin dispersar con agua destilada (muestras secas) y con los gránulos de almidón dispersados con agua destilada. Se tomaron fotografías de los campos observados en el microscopio con una cámara digital Cybershot (Sony, Tokio, Japón) y fueron analizadas mediante el programa ImageJ (National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, EE. UU.). El largo y ancho de los gránulos de almidón nativo fue estimado midiendo en cuatro campos todos los gránulos presentes, obteniendo un total de 250 medidas. El análisis de las muestras en el microscopio fue realizado en el Laboratorio de Biosistemática y Citogenética Vegetal del Instituto de Biología Experimental, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela; por María B. Raymúndez.

4.4. Solubilidad a 25 °C

La determinación de la solubilidad se realizó mediante una modificación del método descrito por Campechano-Carrera y col. (2007). Una suspensión de 10 mL de la muestra al 1% fue preparada en un vaso de precipitados y transferida a un tubo de centrifuga córex de 30 mL. Este fue colocado en un baño de María a 25 ± 1 °C durante 30 minutos, con agitación magnética cada 5 minutos. La suspensión fue centrifugada (centrifuga RC-5B, Sorvall®, DuPont Corporation, Delaware, EE. UU.) a $1867 \times g$ durante 15 minutos. Una alícuota de 2,5 mL fue transferida a una cápsula de porcelana tarada y secada en una estufa a 120 °C hasta peso

constante. Antes de cada medición, el residuo en la cápsula fue atemperado en un desecador durante 20 minutos. La solubilidad a 25 °C fue determinada por duplicado utilizando la **Ecuación 7** y expresada en porcentaje en base seca.

$$\text{Solubilidad a 25 }^{\circ}\text{C (\%)} = \frac{\text{peso del residuo} \times 4}{\text{peso de la muestra (base seca)}} \times 100$$

(**Ecuación 7**)

4.5. Índice de dextrosa equivalente

El índice de dextrosa equivalente fue estimado determinando la proporción de azúcares reductores presente en la muestra. Para ello, 200 mg de la muestra (base seca) fueron dispersados en 20 mL de buffer fosfato Na-K 44 mmol/L (pH 6,9); reajustando el pH de ser necesario. Las suspensiones fueron colocadas en un baño de María en ebullición durante 20 minutos (con agitación magnética cada 5 minutos) para gelatinizar el material. Luego de atemperarse, se ajustó el volumen a 50 mL con un balón aforado (Pereira, 2014). Para cuantificar los azúcares reductores presentes se utilizó el método químico de Hostettler y col. (1951): 1 mL del material gelatinizado más 1 mL del reactivo del ácido dinitrosalisílico se incubaron en un baño de María en ebullición durante 10 minutos, para promover la reducción del ácido dinitrosalisílico; este reactivo contiene 10 g/L de ácido 3,5-dinitrosalisílico (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, EE. UU.) y 300 g/L de tartrato de N,K disueltos en una solución de NaOH (16 g/L). Finalmente, se agregaron 15 mL de agua destilada y se midió la absorbancia a 530 nm. Para la cuantificación de los azúcares reductores se utilizó la ecuación de una curva patrón elaborada con un estándar de glucosa 10 g/L: $y = 0,549x - 0,018$ ($R^2 = 0,997$; $n = 9$).

El índice de dextrosa equivalente fue calculado utilizando la **ecuación 8** y expresado en porcentaje en base seca.

$$\text{Dextrosa Equivalente (\%)} = \frac{\text{mg de glucosa}}{\text{mg de muestra (en base seca)}} \times 100$$

(Ecuación 8)

4.6. Almidón potencialmente disponible

Para estimar el contenido de almidón que es potencialmente susceptible al ataque α -amilolítico, se empleó el método enzimático descrito por Holm y col. (1986). De esta manera, 500 mg de las pirodextrinas o 300 mg del almidón nativo (en base seca) fueron dispersados en un volumen de 20 mL de agua y el pH de la suspensión fue ajustado entre 6,5 y 7. Se agregaron 0,1 mL de α -amilasa bacteriana termoestable Termamyl[®] 120L (NOVO Biolabs, Bagsvaerd, Dinamarca) a la solución y se incubó en un baño de María en ebullición durante 20 minutos, con agitación magnética cada 5 minutos. Luego de atemperar la muestra, se trasvasó a un balón aforado de 100 mL y se enrasó. Posteriormente, se tomó una alícuota de 0,5 mL y se incubó junto con 1 mL de solución 0,5 g/L de la amilogucosidasa de *Rhizopus* sp. (A-7255, Sigma Chemical Co., St. Louis, EE. UU.) en un baño de María a 40 °C por 60 minutos con agitación constante. Por último, se transvasó y enrasó la solución en un balón aforado de 10 mL. Alícuotas de 50 μ L fueron tomadas para determinar la cantidad de glucosa liberada por acción de las enzimas, esto utilizando un estuche comercial (glucosa oxidasa, código 610-L, Laboratorios Heiga, C.A., Caracas), cuyo método colorimétrico acopla las reacciones de dos enzimas: la glucosa oxidasa y la peroxidasa. La glucosa es oxidada enzimáticamente por la glucosa oxidasa produciendo ácido glucónico y peróxido de hidrógeno. Este último oxida al cromógeno (4-aminofenazona) en presencia de la peroxidasa, produciendo una quinona rosada cuya intensidad de color es proporcional a la concentración de glucosa en solución. La estimación espectrofotométrica de la cantidad de glucosa presente en cada tubo se realizó a una longitud de

onda de 505 nm y se utilizó la ecuación de una curva patrón elaborada con un estándar de glucosa 1 g/L: $y = 0,0313x + 0,002$ ($R^2 = 0,999$; $n = 8$).

Para realizar el cálculo del porcentaje de almidón disponible en base seca se empleó la siguiente fórmula:

$$\text{Almidón disponible (\%)} = \frac{\text{cantidad de glucosa } (\mu\text{g}) \times 10^{(a)} \times 100^{(b)} \times 0,9^{(c)}}{0,05^{(d)} \times 0,5^{(e)} \times 1000^{(f)} \times \text{peso seco de la muestra (mg)}} \times 100$$

(Ecuación 9)

Donde:

- (a) es el volumen final luego de la digestión con amiloglucosidasa, en mililitros.
- (b) es el volumen final luego de la digestión con Termamyl®, en mililitros.
- (c) es la corrección de glucosa a glucano.
- (d) es la alícuota tomada para la cuantificación de glucosa, en mililitros.
- (e) es la alícuota tomada para la digestión con amiloglucosidasa, en mililitros.
- (f) es la conversión de microgramo a miligramo.

5. Análisis estadístico

Utilizando el programa estadístico Minitab® 18 (Minitab Inc., State College, Pensilvania, EE. UU.), se evaluaron los efectos de los tres factores estudiados (relación ácido almidón, temperatura y tiempo de piroconversión) sobre las respuestas obtenidas para las variables de salida: almidón disponible, diferencia de color, solubilidad, dextrosa equivalente y humedad.

El programa permitió hacer un análisis de regresión utilizando los datos obtenidos en los experimentos para la variable de salida evaluada e indicó que términos del diseño (lineales, cuadráticos o de interacción) contribuyeron más a la variabilidad en la respuesta. Mediante el análisis de variancia (ANOVA), se determinó si la asociación entre el término y la respuesta fue significativa ($p < 0,05$). Es importante señalar que, si un término del modelo es estadísticamente significativo, la interpretación depende del tipo de término. Si un coeficiente de un factor es estadísticamente significativo, se puede concluir que no todas las medias de nivel son iguales. Si un coeficiente de un término cuadrado es significativo, se puede concluir que la relación entre el

factor y la respuesta sigue una línea curva. Y por último, si un coeficiente de un término de interacción es significativo, la relación entre un factor y la respuesta depende del resto de los factores en el término. En este caso, no se debe interpretar los efectos principales sin considerar el efecto de interacción (Minitab, 2019).

Se determinó si el modelo era aceptable y describía adecuadamente la superficie de respuesta verificando en la tabla de ANOVA si el valor de p del modelo y la falta de ajuste eran significativos ($p < 0,05$). Cuando se tuvo una falta de ajuste significativa en alguna superficie de respuesta, el modelo no fue aceptado. Cuando el modelo fue aceptado, se realizó la reducción del modelo eliminando los términos no significativos uno por uno, comenzando con los términos que mayor valor de p tuvieran y según el orden jerárquico. Un modelo jerárquico es aquel en el que, para cada término incluido en el modelo, todos los términos de orden inferior contenidos en dicho término también deben encontrarse en el modelo. Así, un término lineal no puede ser eliminado si un término de interacción que contiene al término lineal es significativo.

Nuevamente, se verificó la significancia del modelo reducido, de la falta de ajuste y los valores de los estadísticos de bondad: R^2 , R^2 (ajustado por los grados de libertad del modelo) y R^2 (predicho). El R^2 (ajustado) fue el estadístico utilizado para seleccionar el modelo que mejor describía la respuesta obtenida al eliminar términos, pero también se tomó en cuenta el R^2 (predicho), ya que este indica si el modelo es bueno para predecir la respuesta a nuevas observaciones. Finalmente, el modelo aceptado fue descrito por una ecuación con los coeficientes de cada término que se mantuvo y fue utilizado para graficar la superficie de respuesta de cada variable.

6. Optimización del proceso de pirodextrinización.

Utilizando el modelo ajustado a las respuestas obtenidas se realizó la optimización utilizando el software estadístico Minitab 18[®] (Minitab Inc., State College, Pensilvania, EE. UU.). Para cada respuesta, el programa identificó los valores de las variables que permitieran obtener la característica deseada, ya sea que se quisiera minimizar la respuesta, maximizarla o lograr un objetivo específico; prediciendo el valor de la respuesta que se puede obtener mediante esas condiciones.

7. Financiamiento

Esta investigación fue realizada con el apoyo del proyecto “Producción de semilla mejorada y certificada de ajo (*Allium sativum*), apio criollo (*Arracacia xanthorrhiza*), fresa (*Fragaria ananassa*), cacao (*Theobroma cacao*), café (*Coffea arabica*) y zanahoria (*Daucus carota*)”; otorgado por la Corporación para el Desarrollo Científico y Tecnológico (CODECYT S.A) del Ministerio del Poder Popular para la Educación Universitaria, Ciencia y Tecnología en noviembre de 2016 y financiado por el proyecto LOCTI No. 2013000618.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Pirodextrinización del almidón de mapuey blanco

El diseño compuesto central rotatable aleatorizado con réplicas en el punto central, generado mediante el programa estadístico, correspondió a un diseño con 19 tratamientos utilizados para elaborar las pirodextrinas de almidón de mapuey blanco. Los niveles de los factores correspondientes a cada uno de los tratamientos pueden ser observados en la **Tabla 2**; el orden propuesto para llevar a cabo los tratamientos se encuentra en la columna “Orden de corrida”.

Tabla 2. Diseño compuesto central rotatable generado para la producción de las pirodextrinas de mapuey blanco.

Tratamiento	Orden de corrida	Ácido/almidón (g/kg)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
1	19. ^a	1 (-1)	90 (-1)	1,5 (-1)
2	11. ^a	1 (-1)	90 (-1)	4 (+1)
3	6. ^a	1 (-1)	150 (+1)	1,5 (-1)
4	9. ^a	1 (-1)	150 (+1)	4 (+1)
5	3. ^a	2 (+1)	90 (-1)	1,5 (-1)
6	2. ^a	2 (+1)	90 (-1)	4 (+1)
7	1. ^a	2 (+1)	150 (+1)	1,5 (-1)
8	5. ^a	2 (+1)	150 (+1)	4 (+1)
9	16. ^a	0,66 (-1,682)	120 (0)	2,75 (0)
10	8. ^a	2,34 (+1,682)	120 (0)	2,75 (0)
11	4. ^a	1,5 (0)	70 (-1,682)	2,75 (0)
12	12. ^a	1,5 (0)	170 (+1,682)	2,75 (0)
13	18. ^a	1,5 (0)	120 (0)	0,65 (-1,682)
14	10. ^a	1,5 (0)	120 (0)	4,85 (+1,682)
15 (C)	7. ^a	1,5 (0)	120 (0)	2,75 (0)
16 (C)	14. ^a	1,5 (0)	120 (0)	2,75 (0)
17 (C)	15. ^a	1,5 (0)	120 (0)	2,75 (0)
18 (C)	13. ^a	1,5 (0)	120 (0)	2,75 (0)
19 (C)	17. ^a	1,5 (0)	120 (0)	2,75 (0)

La concentración de las soluciones de HCl utilizadas para obtener la relación ácido almidón correspondiente durante la etapa de pretratamiento fueron 0,79; 1,21; 1,82; 2,42 y 2,83 mol/L; que equivalen a 0,66; 1,00; 1,50; 2,00 y 2,34 g/kg (base seca), respectivamente. Los tratamientos del 1 al 8 corresponden a los puntos factoriales del diseño, los tratamientos del 9 al 14 corresponden a los puntos axiales del diseño y del 15 al 19, corresponden a las réplicas del punto central (C). Los valores codificados de cada nivel se muestran entre paréntesis.

Las 19 pirodextrinas propuestas (**Tabla 2**) fueron producidas mediante un proceso que consistió en cuatro etapas: pretratamiento, presecado, piroconversión y enfriamiento. Con la finalidad de estimar cuánto material se recupera durante el proceso, cada pirodextrina se pesó justo después de la etapa de enfriamiento y ese valor se comparó con la cantidad de almidón colocado al inicio del pretratamiento. Estos valores se encuentran reportados en la **Tabla 3**. En promedio, la recuperación fue de $89,1 \pm 1,0\%$ ($n = 19$). La máxima recuperación fue con el tratamiento 11 que originó a la pirodextrina 11 (PD11 con 91,0%) y la mínima recuperación se obtuvo con el tratamiento 12 (PD12 con 86,8%); ambos puntos axiales del diseño experimental que corresponden a los extremos de temperatura empleados.

Tabla 3. Material recuperado luego del proceso de pirodextrinización del almidón de mapuey blanco.

Tratamiento	Ácido/almidón (g/kg)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Recuperación (%)
PD1	1	90	1,5	90,2
PD2	1	90	4	89,6
PD3	1	150	1,5	89,1
PD4	1	150	4	89,1
PD5	2	90	1,5	90,2
PD6	2	90	4	90,1
PD7	2	150	1,5	87,9
PD8	2	150	4	87,6
PD9	0,66	120	2,75	90,1
PD10	2,34	120	2,75	88,5
PD11	1,5	70	2,75	91,0
PD12	1,5	170	2,75	86,8
PD13	1,5	120	0,65	89,3
PD14	1,5	120	4,85	89,2
PD15 (C)	1,5	120	2,75	88,6
PD16 (C)	1,5	120	2,75	89,0
PD17 (C)	1,5	120	2,75	88,7
PD18 (C)	1,5	120	2,75	89,3
PD19 (C)	1,5	120	2,75	89,1

Los valores están expresados sobre la base fresca ($n = 1$). El promedio en el punto central del diseño fue $89,0 \pm 1,0\%$; $n = 5$.

C, punto central.

2. Humedad

En la **Tabla 4** se encuentran los valores del contenido de humedad del almidón nativo y de las pirodextrinas. La humedad del almidón nativo fue menor al obtenido por Pérez y col. (2011) y Lovera (2015), quienes obtuvieron valores de $9,40 \pm 0,15\%$ y $13,1 \pm 0,1\%$, respectivamente, para la misma variedad de mapuey. Con la finalidad de conocer la humedad del almidón nativo antes de la etapa de piroconversión, el almidón fue pretratado (2 g/kg, base seca) y presecado (110 °C durante 1 hora). Se obtuvo una humedad de $2,33 \pm 0,28\%$ (n = 3), cónsono con lo reportado por Evans y Wurzburg (1967) y Wurzburg (1986b).

Tabla 4. Humedad de las pirodextrinas elaboradas con el almidón de mapuey blanco.

Tratamiento	Ácido/almidón (g/kg)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Humedad (%)
PD1	1	90	1,5	$3,50 \pm 0,07$
PD2	1	90	4	$2,74 \pm 0,03$
PD3	1	150	1,5	$1,57 \pm 0,03$
PD4	1	150	4	$1,21 \pm 0,11$
PD5	2	90	1,5	$4,41 \pm 0,04$
PD6	2	90	4	$3,81 \pm 0,06$
PD7	2	150	1,5	$1,97 \pm 0,01$
PD8	2	150	4	$2,22 \pm 0,01$
PD9	0,66	120	2,75	$1,54 \pm 0,06$
PD10	2,34	120	2,75	$2,09 \pm 0,06$
PD11	1,5	70	2,75	$3,62 \pm 0,08$
PD12	1,5	170	2,75	$1,34 \pm 0,04$
PD13	1,5	120	0,65	$2,76 \pm 0,08$
PD14	1,5	120	4,85	$1,92 \pm 0,04$
PD15 (C)	1,5	120	2,75	$1,71 \pm 0,05$
PD16 (C)	1,5	120	2,75	$1,88 \pm 0,06$
PD17 (C)	1,5	120	2,75	$2,42 \pm 0,12$
PD18 (C)	1,5	120	2,75	$2,31 \pm 0,03$
PD19 (C)	1,5	120	2,75	$3,25 \pm 0,08$
Nativo				$8,25 \pm 0,01$

Los valores son el promedio \pm la desviación estándar (n = 3) sobre la base fresca. El promedio en el punto central del diseño fue $2,32 \pm 0,60\%$; n = 5. C, punto central.

Todas las pirodextrinas presentaron una humedad menor que 4,5%, como se reporta en la bibliografía (Wurzburg, 1986b) y menor al tenor de humedad del almidón nativo. Los extremos de humedad se encontraron en PD4 y en PD5. Laurentin (1999) también reporta una disminución del 69% en la humedad con respecto a los almidones nativos debido a la dextrinización por calor; obteniendo valores de 4,0% y 3,4% para pirodextrinas de almidones de ocumo y de lentejas, respectivamente.

Al realizar el análisis de regresión, el ANOVA indicó que la temperatura de piroconversión estuvo asociada significativamente a la humedad de las pirodextrinas. El modelo fue significativo y la falta de ajuste no fue significativa, por lo cual el modelo fue aceptado. Luego, al eliminar términos que no presentaban efectos significativos (el tiempo, los términos cuadráticos y los términos de interacción), la relación ácido almidón pasó a tener un efecto significativo sobre la humedad. Este nuevo modelo presentó el R^2 (ajustado) y el R^2 (predicho) más alto, por lo cual fue seleccionado (**Tabla 5**).

Tabla 5. Significancia del modelo de regresión y el efecto de las variables en el contenido de humedad de las pirodextrinas de mapuey blanco.

Fuente de variación	GL	Suma de cuadrados ajustado	Cuadrado medio ajustado	Valor F	Valor p
Modelo	2	10,628	5,3141	20,32	0,000
Lineal	2	10,628	5,3141	20,32	0,000
Ácido/almidón	1	1,321	1,3205	5,05	0,039
Temperatura	1	9,308	9,3077	35,59	0,000
Error	16	4,184	0,2615		
Falta de ajuste	12	2,746	0,2289	0,64	0,755
Error puro	4	1,438	0,3595		
Total	18	14,813			

R^2 fue 71,8; el R^2 (ajustado) fue 68,2%; el R^2 (predicho) fue 59,8%.

En la **Tabla 6** se encuentran los coeficientes codificados o estandarizados de cada término, para de esta manera comparar los efectos de todos los términos en la misma escala. Se

puede observar que el valor absoluto del coeficiente para la temperatura fue mayor que el coeficiente para la relación ácido almidón; indicando un efecto de mayor magnitud del primer factor.

Tabla 6. Coeficientes codificados y significancia del modelo cuadrático para el contenido de humedad de las pirodextrinas de mapuey blanco.

Término	Coeficiente codificado	Error estándar del coeficiente	Valor T	Valor p	FIV
Constante	2,439	0,117	20,79	0,000	
Ácido/almidón	0,311	0,138	2,25	0,039	1,00
Temperatura	-0,826	0,138	-5,97	0,000	1,00

FIV, factor de inflación de la variancia.

La **ecuación 10** describe el modelo con los coeficientes no codificados; la superficie de respuesta obtenida se encuentra representada en la **Figura 9**, que representa los cambios en la humedad de las pirodextrinas al variar la relación ácido almidón y la temperatura. Se puede observar que al disminuir la temperatura y aumentar la relación ácido almidón, la humedad de las pirodextrinas aumenta. A medida que se disminuye la cantidad de ácido y aumenta la temperatura, la humedad disminuye; alcanzando valores cercanos al 1% de humedad al utilizar temperaturas mayores a 150 °C.

Solo Kapusniak y Jane (2007) reportan cambios en el contenido de humedad de las pirodextrinas debido a la variación de algún factor, en este caso, el tiempo de piroconversión (variado entre 10 y 180 minutos). Sin embargo, estos autores no muestran la estadística que respalde las diferencias en los valores de humedad al variar el tiempo de piroconversión.

La disminución en la humedad puede ser ventajosa a la hora de almacenar los almidones modificados, ya que una menor actividad de agua menor actividad de agua dificulta el ataque por microorganismos y hongos (Laurentin, 1999). Sin embargo, los materiales deshidratados tienden a crear aglomerados mediante la unión de muchas partículas pequeñas, que

pueden presentarse por la adsorción de la humedad del aire (Badui Dergal, 2006). También, productos desarrollados en la caramelización, como la caramelana, son deliquescentes (absorben humedad del aire y se disuelven en ella) (Fennema, 2000; Badui Dergal, 2006). Por esto, se recomienda que las pirodextrinas sean almacenadas en recipientes cerrados y herméticos para evitar su exposición al aire húmedo.

$$\text{Humedad (\%)} = 4,809 + 0,622 \text{ Ácido/almidón} - 0,02752 \text{ Temperatura}$$

(Ecuación 10)

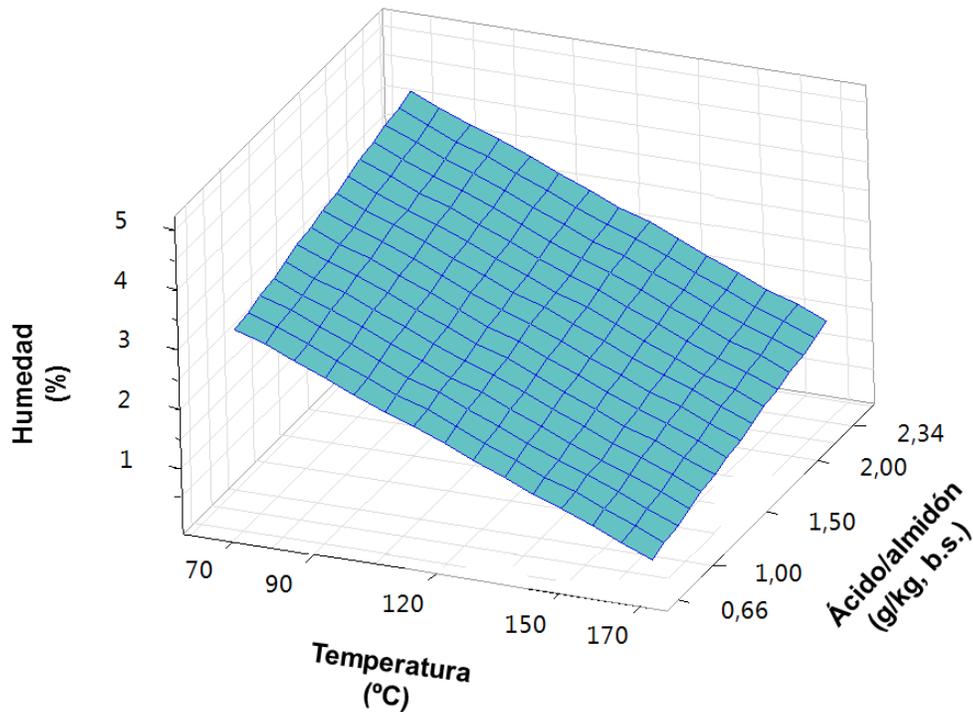


Figura 9. Superficie de respuesta ajustada para el efecto de la relación ácido almidón y la temperatura sobre el contenido de humedad de las pirodextrinas de mapuey blanco.

3. Apariencia y color

Las pirodextrinas obtenidas presentaron una amplia gama de colores (crema, amarillo, marrón) influenciados por las diferentes condiciones de pirodextrinización, como se muestra en las fotografías tomadas justo después de la etapa de enfriamiento (**Figura 10**). Se puede observar que las cinco pirodextrinas producidas bajo las mismas condiciones, que representan las réplicas del punto central del diseño experimental, tuvieron colores similares. Debido a que mediante el proceso de aislamiento del almidón la presencia de proteínas se disminuye hasta cantidades no significativas, el desarrollo de color se atribuye al proceso de caramelización que se produce en ausencia de compuestos nitrogenados, a diferencia de las reacciones de Maillard que requieren de un azúcar reductor y un grupo amino (Badui Dergal, 2006).

En la **Tabla 7** se presentan los parámetros índice de marrón, croma y matiz, obtenidos a partir de los valores de L^* , a^* y b^* (**Anexo 1**) de las pirodextrinas y del almidón nativo; además, se muestra el ΔE correspondiente a la diferencia de color entre cada pirodextrina y el almidón nativo. Dada la coloración de las muestras, el índice de marrón constituyó un buen atributo para describirlas. Se puede observar que los valores del índice de marrón de las pirodextrinas fueron todos mayores que el del almidón nativo, que fue de 2,7. Los valores se encontraron entre 12 y 68; indicando un menor (valores lejanos a 100) o un mayor (valores más cercanos a 100) oscurecimiento de las pirodextrinas. Con respecto al matiz, los valores menores a 90° obtenidos para todas las muestras correspondieron con valores positivos de a^* y b^* (**Anexo 1**) e indicaron la predominancia de los colores rojo y amarillo, respectivamente. Cabe señalar que el valor del matiz del almidón nativo (72,4) indicó igualmente predominancia de los colores rojo y amarillo, pero el bajo valor del croma (4,5) reflejó la poca fuerza o intensidad de esos tonos en la muestra.

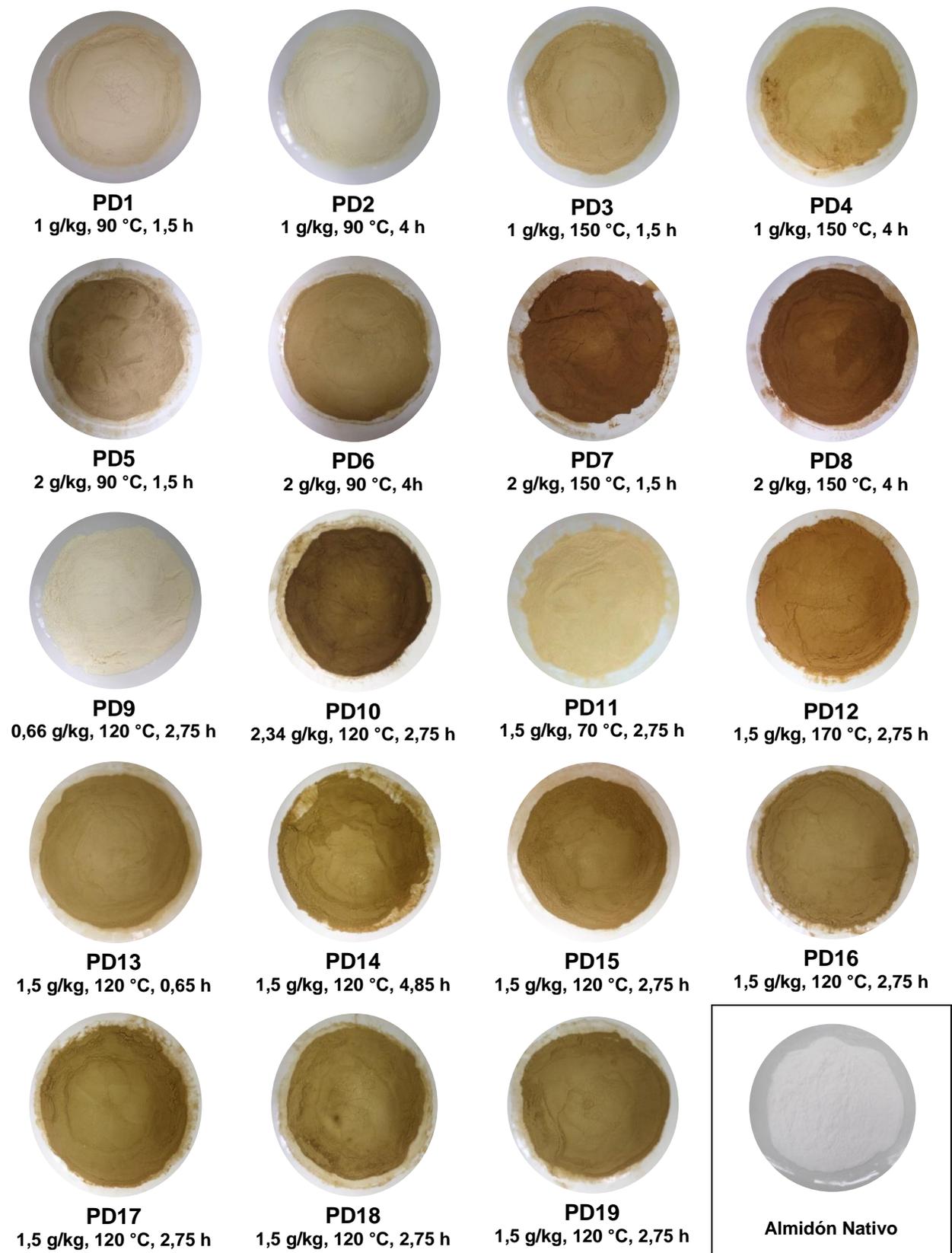


Figura 10. Apariencia de las pirodextrinas elaboradas con el almidón de mapuey blanco.

Debajo del nombre de cada pirodextrina se muestran las condiciones de la pirodextrinización.

Esto es diferente a lo que ocurre con las pirodextrinas, que tuvieron valores de croma mayores y, por ende, fue mayor la intensidad con la que se reflejaron esas longitudes de onda que contribuyeron al color presentado.

Se puede observar que la menor diferencia de color (ΔE) fue de 17,7 valor obtenido con PD9 y la mayor diferencia de color fue de 68,0, obtenida para PD10. Ambas pirodextrinas corresponden a los puntos axiales del diseño experimental que tuvieron las mismas condiciones de temperatura y de tiempo de piroconversión, pero que poseen los valores extremos en la relación ácido almidón utilizada durante el pretratamiento. Fuchs (2018) también obtiene el menor y el mayor valor de ΔE (con respecto a una placa estándar) en las pirodextrinas de almidón de ñame que corresponden a los puntos axiales en la variable relación ácido almidón.

El análisis de regresión de la superficie de respuesta para la variable ΔE indicó que el modelo fue significativo y el valor de R^2 fue alto, pero la falta de ajuste fue significativa (**Tabla 8**), por lo que el modelo no fue aceptado. Por esta razón, ni la ecuación ni la superficie de respuesta son mostradas. Sin embargo, aún se tomaron en cuenta los efectos de los factores en la diferencia de color. El ANOVA indicó que la relación ácido almidón, la temperatura y los términos cuadráticos de estos dos factores (ácido/almidón*ácido/almidón y temperatura*temperatura) tuvieron efectos significativos ($p < 0,05$) en el valor de ΔE de las pirodextrinas. El tiempo de piroconversión, su término cuadrático (tiempo*tiempo) y ninguna de las interacciones entre los factores (ácido/almidón*temperatura, ácido/almidón*tiempo y temperatura*tiempo) fueron significativas. Incluso, se puede observar mediante el valor de F que la relación ácido almidón tiene un efecto de mayor magnitud que el de la temperatura (**Tabla 8**). Esto puede distinguirse mediante la comparación hecha anteriormente entre PD9 y PD10, reflejando que el aumento de la relación ácido almidón generó una mayor diferencia de color. Igualmente, la comparación entre PD6 y PD8 indica que el aumento de la temperatura

incrementó los valores de ΔE . En cambio, en las pirodextrinas cuyas condiciones de pirodextrinización fueron iguales excepto en el tiempo de piroconversión, los valores de ΔE fueron más cercanos entre sí (comparar PD1 con PD2; **Tabla 7**).

De esta manera, los valores de ΔE obtenidos fueron dependientes de las condiciones de pirodextrinización, lo que concuerda con los resultados de otras investigaciones donde igualmente se evalúa el efecto de estos tres factores (Laurentin y col., 2003; Orozco-Martinez y Betacur-Ancona, 2004; Campechano-Carrera y col., 2007; Lin y col., 2018). Esto es, al utilizar condiciones más extremas durante la pirodextrinización, mayor fue la diferencia de color; aunque en este caso, el tiempo no tuvo un efecto como los otros dos factores.

Fuchs (2018) indica que la relación ácido almidón influye positivamente la diferencia de color, determinada con respecto a una placa estándar, en pirodextrinas de ñame. Igualmente, Campechano y col. (2007) obtienen que los tres factores afectaron el cambio de color debido a la pirodextrinización en el almidón de frijol de Lima, pero en el almidón de frijol de caupí solo lo hace la temperatura; destacando el efecto de la fuente de almidón sobre el proceso de la pirodextrinización (Laurentin y col., 2003).

Tabla 7. Parámetros de color de las pirodextrinas elaboradas con el almidón de mapuey blanco.

Tratamiento	Ácido/almidón (g/kg)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Índice de marrón	Matiz (grados)	Croma	ΔE
PD1	1	90	1,5	15,87 ± 0,12	84,66 ± 0,10	26,07 ± 0,10	25,41 ± 0,11
PD2	1	90	4	15,15 ± 0,03	84,63 ± 0,04	24,90 ± 0,09	24,04 ± 0,07
PD3	1	150	1,5	29,41 ± 0,14	75,55 ± 0,04	35,88 ± 0,17	41,25 ± 0,22
PD4	1	150	4	34,22 ± 0,49	73,11 ± 0,02	38,76 ± 0,30	46,58 ± 0,19
PD5	2	90	1,5	40,22 ± 0,10	79,24 ± 0,05	32,12 ± 0,23	46,64 ± 0,14
PD6	2	90	4	36,55 ± 0,10	80,30 ± 0,03	31,86 ± 0,20	43,58 ± 0,20
PD7	2	150	1,5	61,76 ± 0,14	65,22 ± 0,07	30,24 ± 0,13	64,46 ± 0,09
PD8	2	150	4	62,74 ± 0,45	63,14 ± 0,21	30,46 ± 0,14	65,45 ± 0,45
PD9	0,66	120	2,75	11,98 ± 0,10	81,87 ± 0,14	19,48 ± 0,24	17,72 ± 0,21
PD10	2,34	120	2,75	68,21 ± 0,12	68,36 ± 0,11	22,66 ± 0,23	68,00 ± 0,18
PD11	1,5	70	2,75	23,09 ± 0,08	83,20 ± 0,04	30,08 ± 0,06	32,81 ± 0,02
PD12	1,5	170	2,75	54,39 ± 0,21	65,10 ± 0,03	37,50 ± 0,12	61,37 ± 0,24
PD13	1,5	120	0,65	41,02 ± 0,08	78,80 ± 0,02	30,37 ± 0,20	46,28 ± 0,15
PD14	1,5	120	4,85	52,66 ± 0,15	73,01 ± 0,11	31,29 ± 0,17	56,71 ± 0,09
PD15 (C)	1,5	120	2,75	49,36 ± 0,34	75,08 ± 0,07	31,11 ± 0,20	53,74 ± 0,39
PD16 (C)	1,5	120	2,75	49,32 ± 0,12	75,55 ± 0,05	29,96 ± 0,12	53,14 ± 0,14
PD17 (C)	1,5	120	2,75	52,22 ± 0,17	74,49 ± 0,08	30,08 ± 0,04	55,75 ± 0,16
PD18 (C)	1,5	120	2,75	49,47 ± 0,04	75,30 ± 0,11	30,45 ± 0,15	53,51 ± 0,04
PD19 (C)	1,5	120	2,75	52,18 ± 0,38	74,24 ± 0,09	30,41 ± 0,27	55,87 ± 0,46
Nativo				2,70 ± 0,03	72,40 ± 0,32	4,47 ± 0,04	0

Los valores son el promedio ± la desviación estándar (n = 3). El ΔE corresponde a la diferencia entre cada pirodextrina y el almidón nativo. El promedio en el punto central del diseño para el índice de marrón, el matiz, el croma y el ΔE fueron 50,51 ± 1,54; 74,93 ± 0,55; 30,40 ± 0,45 y 54,4 ± 1,3 respectivamente; n = 5.

ΔE, diferencia de color; C, punto central.

Tabla 8. Significancia del modelo de regresión y el efecto de las variables en la diferencia de color (ΔE) de las pirodextrinas de mapuey blanco.

Fuente de variación	GL	Suma de cuadrados ajustado	Cuadrado medio ajustado	Valor F	Valor p
Modelo	9	3622,79	402,53	29,40	0,000
Lineal	3	3244,45	1081,48	78,99	0,000
Ácido/almidón	1	2052,35	2052,35	149,90	0,000
Temperatura	1	1164,41	1164,41	85,05	0,000
Cuadrático	3	359,12	119,71	8,74	0,005
Ácido/almidón*Ácido/almidón	1	278,24	278,24	20,32	0,001
Temperatura*Temperatura	1	124,33	124,33	9,08	0,015
Error	9	123,22	13,69		
Falta de ajuste	5	116,42	23,28	13,69	0,013
Error puro	4	6,80	1,70		
Total	18	3746,01			

R^2 fue 96,7%; el R^2 (ajustado) fue 93,4%; el R^2 (predicho) fue 76,1%.

El ΔE corresponde a la diferencia entre cada pirodextrina y el almidón nativo.

4. Morfología de los gránulos

Las fotomicrografías ópticas obtenidas utilizando luz polarizada, presentadas en la **Figura 11**, **Figura 12** y **Figura 13**, muestran la estructura granular del almidón de mapuey blanco nativo y pirodextrinizados. Los gránulos de almidón nativo (**Figura 11**) presentaron formas ovaladas y alargadas, con un extremo truncado y superficies un poco irregulares. El *hilum* se encontró en una posición excéntrica y a partir de él se generaba la distintiva cruz de malta que caracteriza el orden interno de cada gránulo. Los gránulos de la población evaluada mostraron una amplia gama de tamaños que varió entre 18 y 88 μm de largo, con un promedio de $46,8 \pm 10,8 \mu\text{m}$ y valores entre 10 y 46 μm de ancho, con un promedio de $28,5 \pm 6,3 \mu\text{m}$ ($n = 250$). El valor del largo determinado es cercano al reportado por Pérez y col. (2011) para gránulos aislados de mapuey blanco ($50,1 \pm 8,1 \mu\text{m}$) y se encuentra dentro del rango de tamaños determinados por estos mismos autores en distintas variedades de *Dioscorea trifida*, que incluyen, además del mapuey blanco, a otros cultivares conocidos como mapuey morado rugoso y mapuey morado liso; todos cultivados en Puerto Ayacucho, estado Amazonas.

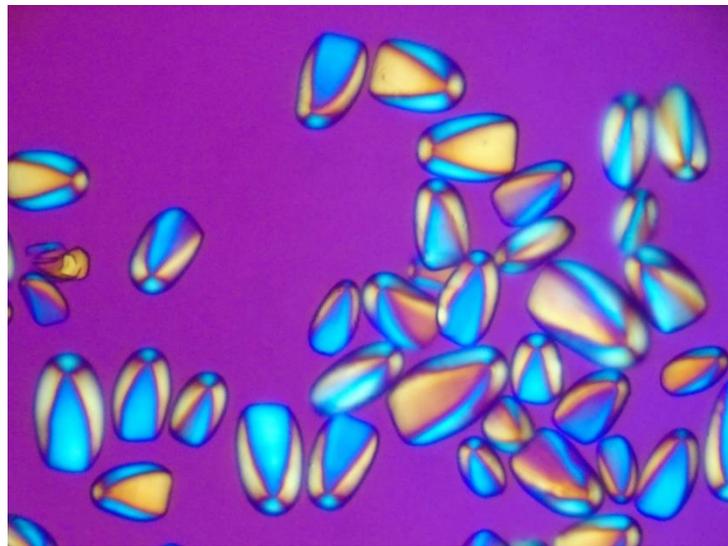


Figura 11. Fotomicrografía óptica de luz polarizada de gránulos de almidón nativo aislado de mapuey blanco. Aumento 150x.

Dado que las pirodextrinas son solubles en agua y los gránulos se disgregan cuando se suspenden en esta, se decidió observar las muestras pirodextrinizadas sin dispersar en agua, esto con la intención de evitar la completa disrupción de los gránulos y ver si había cambios en la apariencia de estos. Efectivamente, nuevas cualidades que no fueron observadas en los gránulos de almidón nativo fueron observadas en algunos gránulos pirodextrinizados, las cuales son señaladas en la **Figura 12**. En estas muestras se pudo observar la presencia de gránulos que mantuvieron perfectamente su morfología externa, pero que no mantuvieron la cruz de malta, sino que presentaron un solo color (amarillo, azul, verde) (**Figura 12A**) o diversos patrones (**Figura 12B**). En muchos otros casos, en los gránulos donde se mantuvo la cruz de malta se pudo observar secciones del gránulo de color negro (**Figura 12C**), indicando la presencia de fragmentos internos fracturados que se interceptaron y no permitieron el paso de la luz polarizada; la ruptura interna sin la destrucción total del gránulo pudo ser causada por las altas temperaturas utilizadas. Igualmente, la acción del ácido también fue notada debido a la presencia de “muescas” en los bordes de los gránulos (**Figura 12D**).

Ahora, en la **Figura 13** se presentan las fotomicrografías de las muestras correspondientes a cada una de las pirodextrinas. A la izquierda se encuentran las muestras observadas sin agregar agua para su dispersión en el portaobjetos y a la derecha, las muestras observadas con agua. En las imágenes de las pirodextrinas vistas sin agua se presentan los campos en donde se observaron mejor las características descritas anteriormente, teniendo que en las pirodextrinas PD4, PD5, PD6, PD7, PD9 y PD10 (**Figura 13D, E, F, G, I y J**, respectivamente) destacaron más gránulos de un solo color o con diversos patrones. En el resto de las pirodextrinas predominaron los gránulos que mantuvieron la cruz de malta pero que

presentaron secciones de color negro. Estos últimos se visualizaron en mayor o menor cantidad en las diferentes muestras, aunque no fue objetivo de este trabajo contabilizarlos.

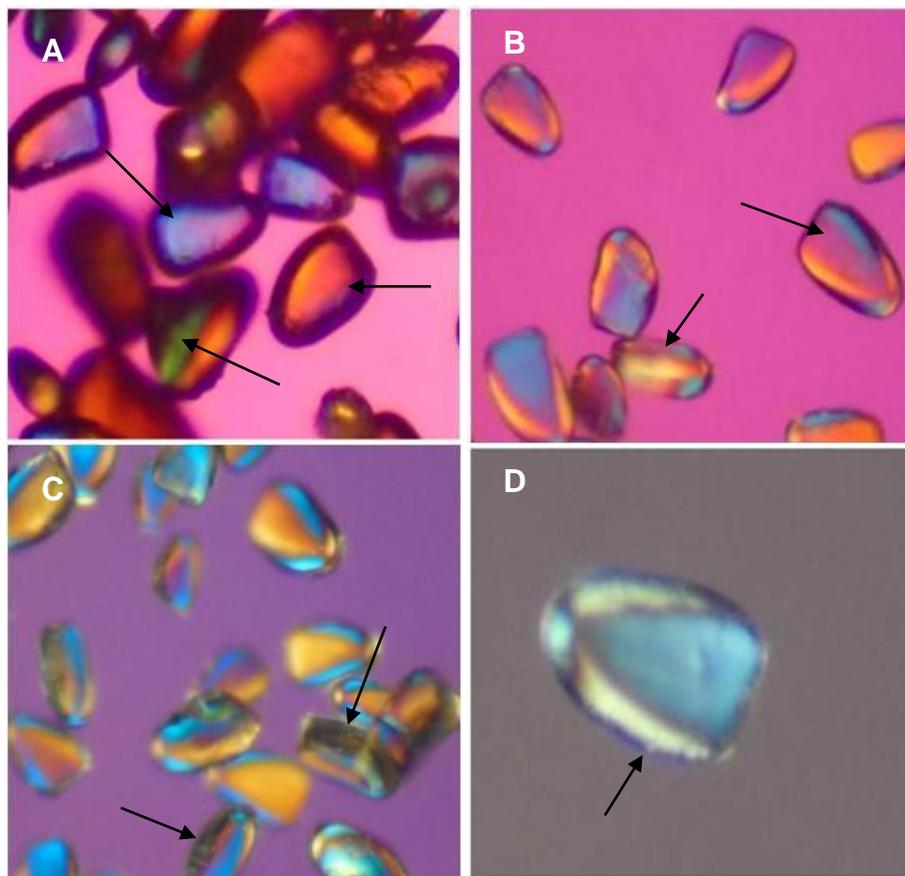


Figura 12. Fotomicrografía óptica de luz polarizada de gránulos de almidón pirodextrinizado.

Gránulos de colores amarillo, azul y verde (panel A, aumento 150x); con diversos patrones de coloración (panel B, aumento 150x); con secciones de color negro (panel C, aumento 150x) y con muescas en los bordes (panel D, aumento 300x).

El efecto de la pirodextrinización del almidón destacó aún más cuando las pirodextrinas fueron observadas con agua (**Figura 13**). En general, la cruz de malta no se visualizó en los gránulos y la estructura granular desapareció en la mayoría de las muestras, quedando fracciones o vestigios de los gránulos que se desintegraron. Sin embargo, los gránulos de algunas muestras se disolvieron más rápidos que otros y se presentaron casos donde la integridad de los gránulos,

caracterizados como “fantasmas” translúcidos, se mantuvo total o parcialmente durante todo el tiempo que fueron observados (ver PD3, PD4, PD7, PD8, PD10 y PD12; **Figura 13C, D, G, H, J y L**).

El comportamiento de las pirodextrinas descrito es similar a lo observado por Bai y col. (2014) cuando examinaron pirodextrinas de almidón de maíz ceroso bajo luz polarizada utilizando, además de agua, glicerol. El glicerol es un plastificante menos efectivo que el agua y por esto las pirodextrinas mantienen su forma. En glicerol, las pirodextrinas parecían idénticas al almidón nativo y mostraban una fuerte birrefringencia. En esta investigación, en lugar de sustituir el uso de agua por glicerol, se observaron las muestras sin utilizar un medio de dispersión, pero igualmente se pudieron identificar gránulos que mantenían la birrefringencia caracterizada mediante la cruz de malta e incluso, se observaron características en los gránulos generadas por la pirodextrinización que hasta ahora no han sido descritas.

Por otro lado, tanto Bai y col. (2014) como Laurentin (1999), describen la pérdida de la estructura en los gránulos de almidón pirodextrinizados al suspender en agua; los gránulos se disgregan en agua rápidamente, se convierten en láminas de mayor tamaño que los gránulos originales y desaparecen al disolverse las moléculas de almidón. Así como lo indican los autores mencionados, las características de los gránulos de almidón de mapuey pirodextrinizados observadas representaron evidencia de que hay cambios en la estructura de los polímeros que conforman la estructura granular generados por el calor.

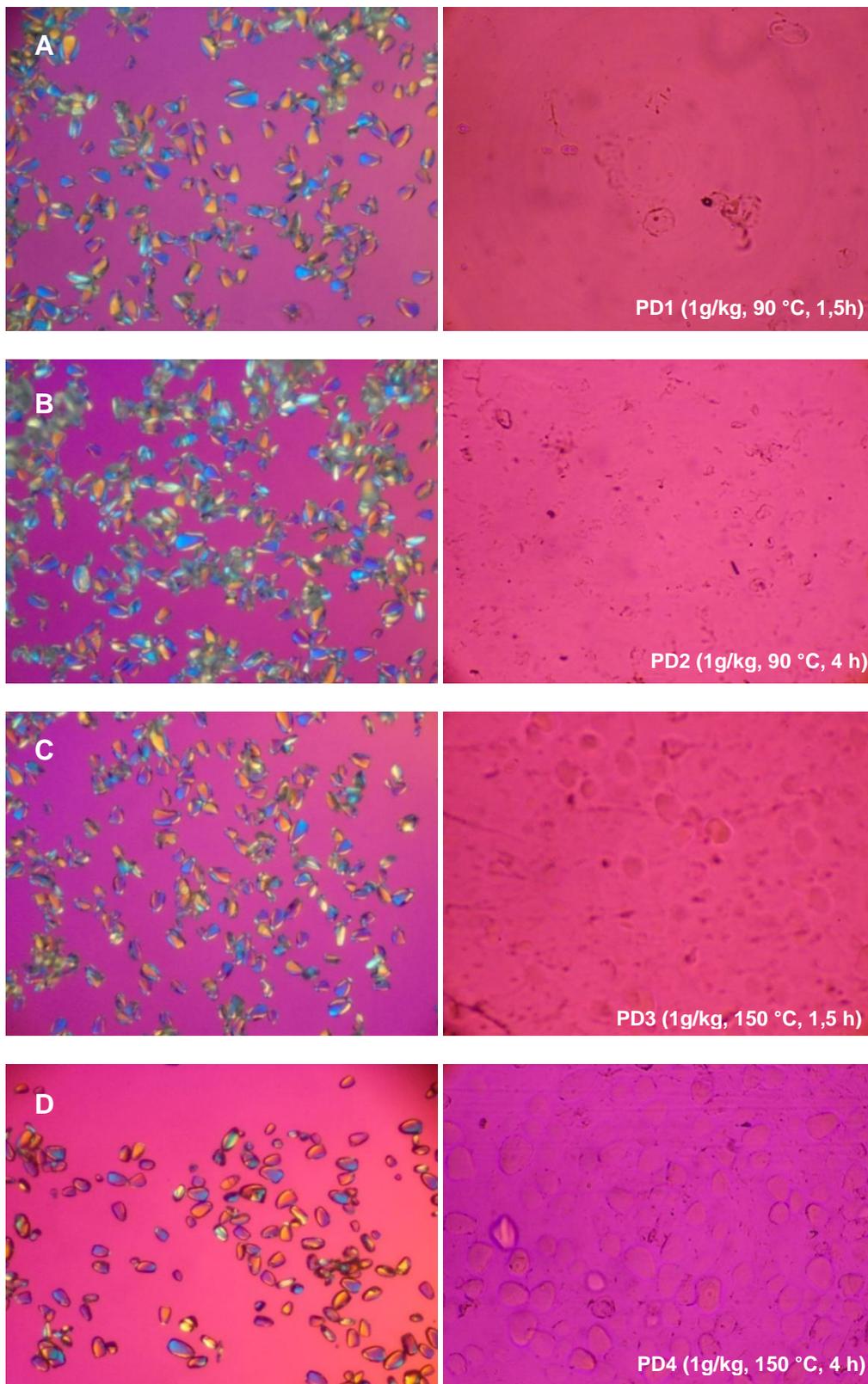


Figura 13. Fotomicrografías ópticas de luz polarizada de pirodextrinas de mapuey blanco. En cada panel se muestran el nombre de la pirodextrina y las condiciones de la pirodextrinización. En la parte izquierda se encuentran las muestras vistas sin agua y, en la derecha, con agua. Aumento 60x.

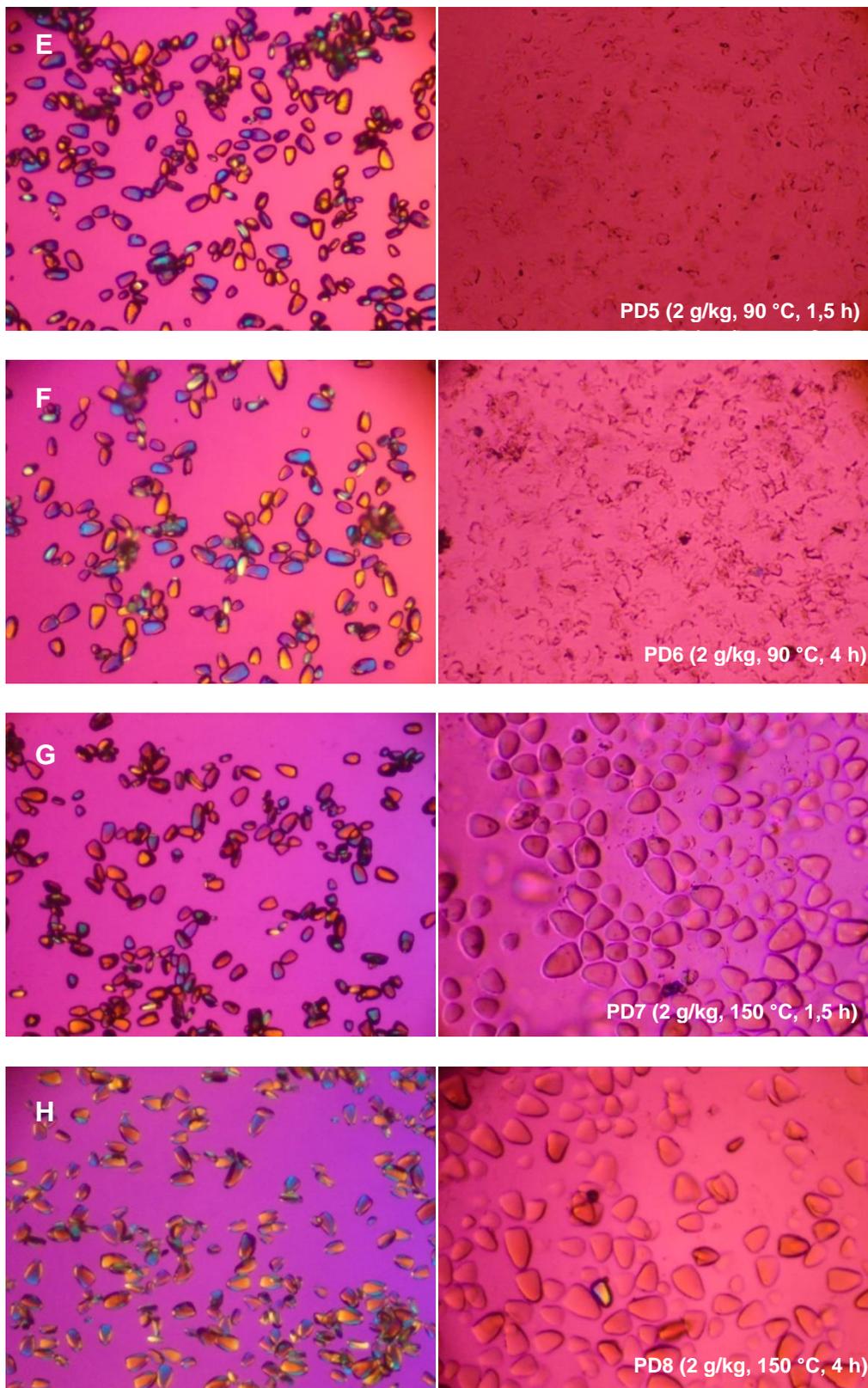


Figura 13. Fotomicrografías ópticas de luz polarizada de pirodextrinas de mapuey blanco. Continuación, ver leyenda en página 69. Aumento 60x.

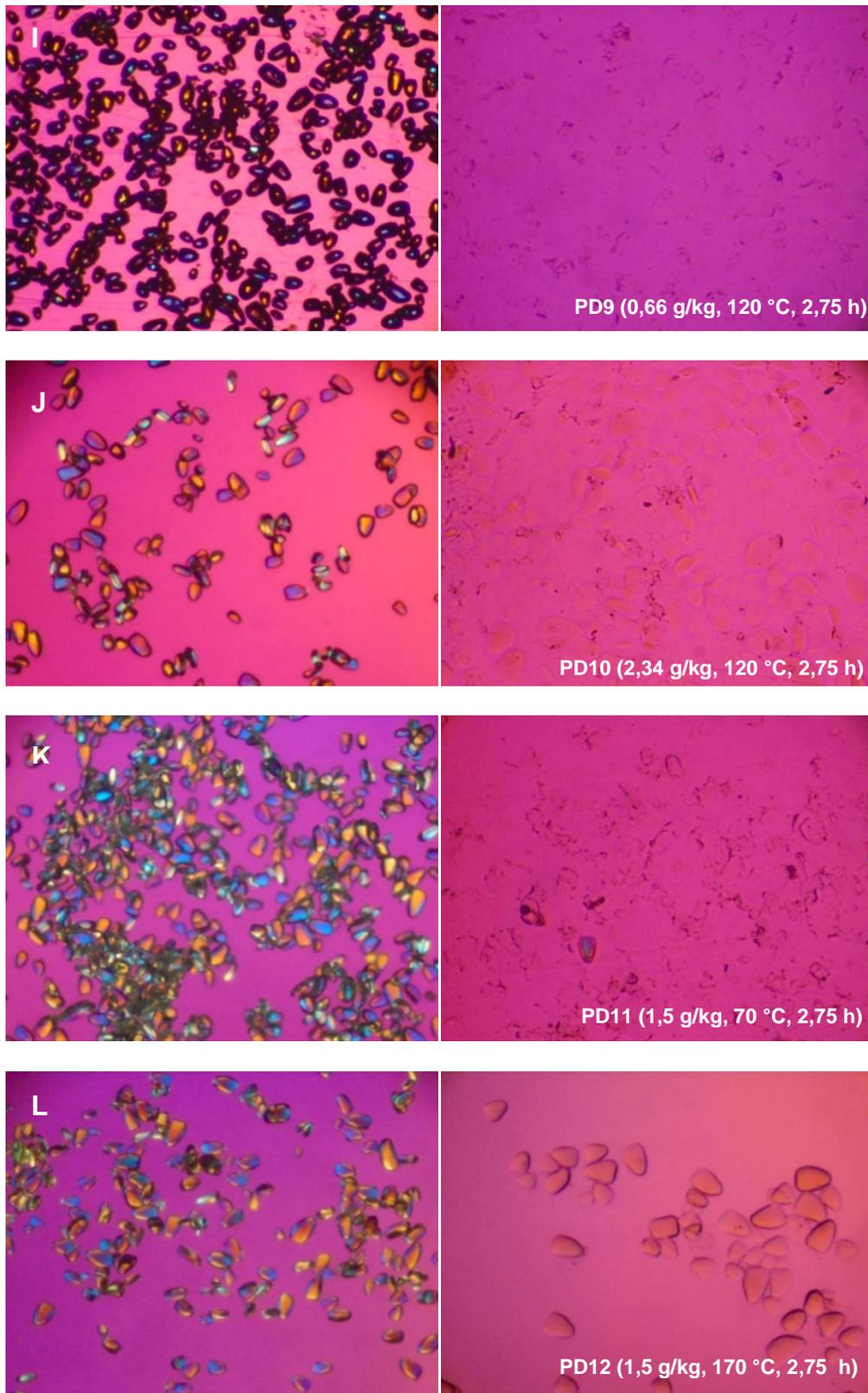


Figura 13. Fotomicrografías ópticas de luz polarizada de pirodextrinas de mapuey blanco. Continuación, ver leyenda en página 69. Aumento 60x.

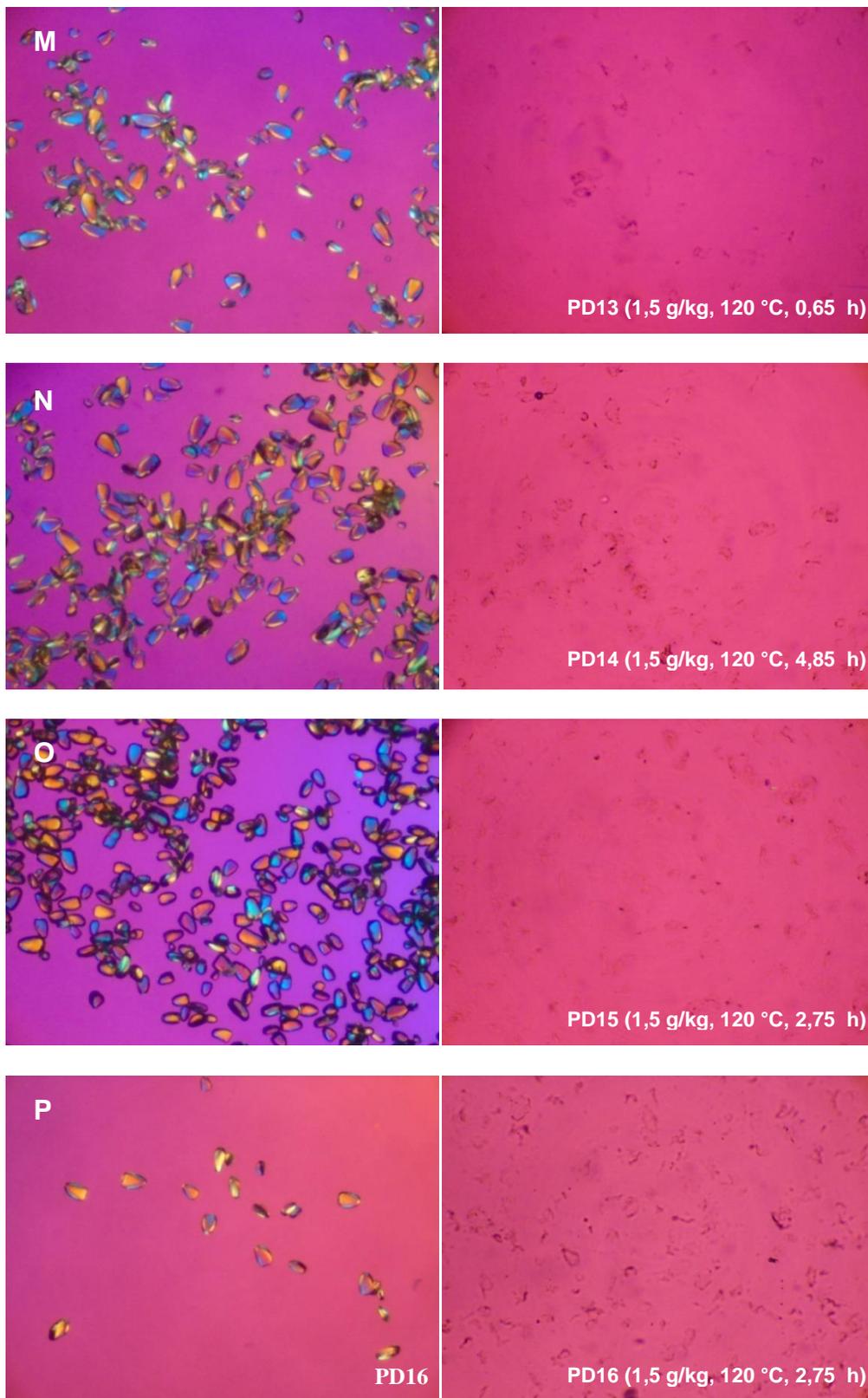


Figura 13. Fotomicrografías ópticas de luz polarizada de pirodextrinas de mapuey blanco. Continuación, ver leyenda en página 69. Aumento 60x.

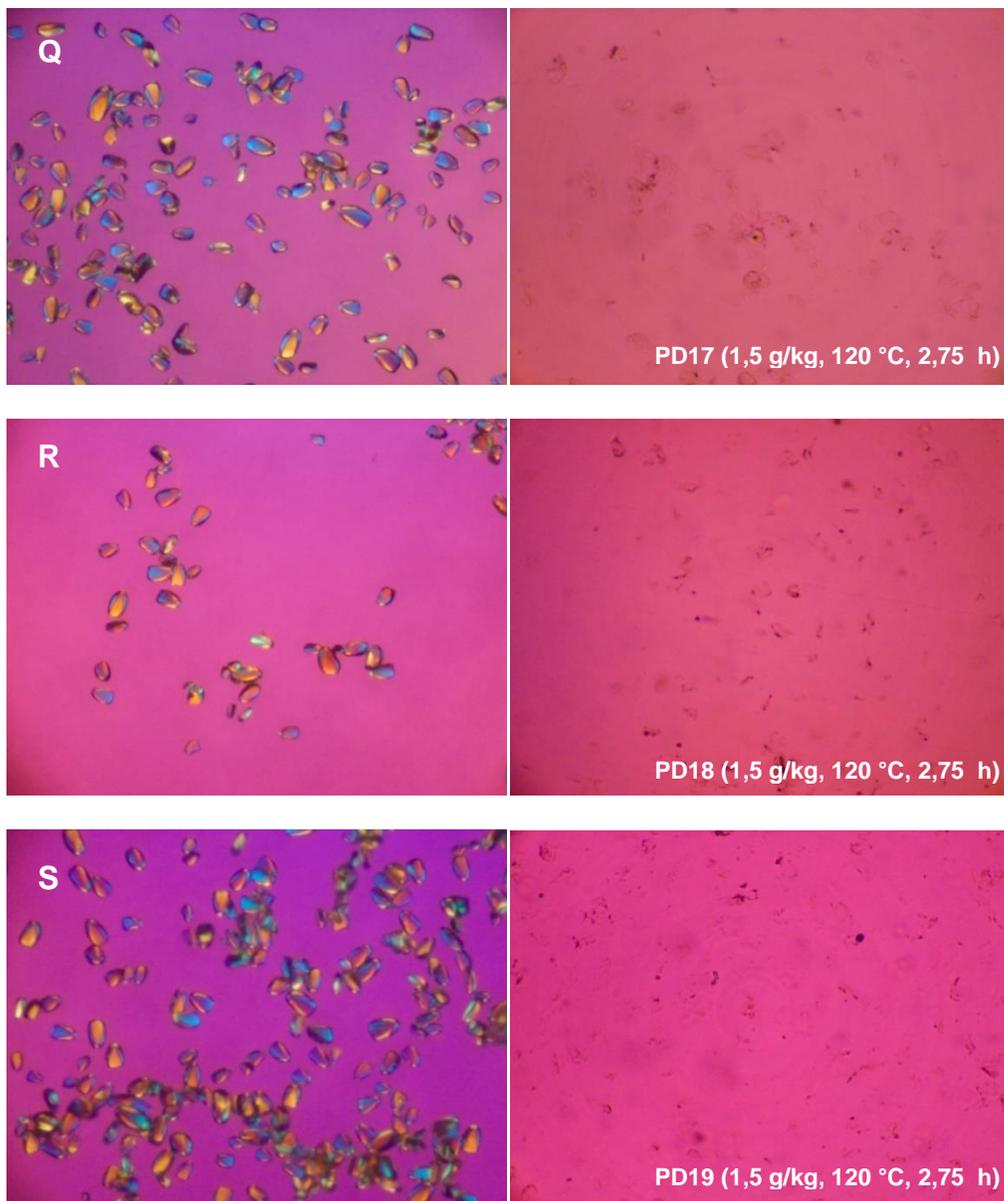


Figura 13. Fotomicrografías ópticas de luz polarizada de pirodextrinas de mapuey blanco. Continuación, ver leyenda en página 69. Aumento 60x.

5. Solubilidad a 25 °C

Mediante el estudio morfológico de las muestras pirodextrinizadas se pudo observar que los gránulos de almidón pirodextrinizados tuvieron un comportamiento distinto al almidón nativo cuando fueron dispersados en agua. De esta manera, se evaluó la solubilidad en agua a temperatura ambiente de las pirodextrinas producidas mediante todas las condiciones de pirodextrinización utilizadas.

En la **Tabla 9** se encuentran las solubilidades a 25 °C del almidón nativo y de las pirodextrinas. El almidón de mapuey blanco nativo presentó una solubilidad de 1,4%, valor cercano a los obtenidos por Pérez y col. en el 2011 para la misma variedad de mapuey, pero a 75 y 90 °C. Incluso a estas temperaturas altas, las solubilidades del almidón nativo no fueron mayores al 3%.

La pirodextrinización del almidón de mapuey blanco generó un importante aumento en la solubilidad (71 – 99%) en comparación con el almidón nativo. La mayoría de las pirodextrinas presentaron solubilidades mayores al 95%. La pirodextrina PD1 fue la que mayor porcentaje de solubilidad presentó, mientras que el menor valor de solubilidad fue obtenido con PD12 (**Tabla 9**). El incremento de la solubilidad es reportado por diversos autores. Entre ellos, están Orozco-Martínez y Betancur-Ancona (2004) y Lin y col. (2018), quienes indican que el incremento de la solubilidad se debe a la ruptura de los enlace glucosídicos del almidón y formación de fragmentos de bajo peso molecular con grupos hidroxilos (OH) que facilitan la solubilidad en agua.

Al realizarse el análisis de superficie de respuesta, se obtuvo un modelo significativo y el valor de R^2 fue alto, pero la falta de ajuste fue significativa (**Tabla 10**). También, el valor de R^2 (predicho), que indica la capacidad de predicción del modelo, fue muy bajo. Por esta razón, el

modelo no fue aceptado (no se muestra ni la ecuación que describe el modelo ni la superficie de respuesta). No obstante, el efecto de las variables sobre la solubilidad se reporta en la **Tabla 10**. El ANOVA indicó que la temperatura, su término cuadrado (temperatura*temperatura) y la interacción de este factor con la relación ácido almidón, tuvieron efectos significativos ($p < 0,05$) en la solubilidad de las pirodextrinas. El tiempo, los términos cuadráticos de la relación ácido almidón y del tiempo, y las interacciones del tiempo con los otros dos factores no fueron significativos y se eliminaron del modelo. Esto puede relacionarse con los valores de solubilidad que presentaron las pirodextrinas PD3, PD4, PD7, PD8 y PD12 (**Tabla 9**), en donde se puede observar que utilizando temperaturas de 150 – 170°C, combinadas con relaciones de ácido almidón entre 1 y 2 g/kg se obtienen solubilidades menores del 95%. Aunque algunas pirodextrinas correspondientes al punto central presentaron solubilidades menores a 95%, el promedio de las réplicas fue 94,9%.

Los resultados obtenidos en este caso se asemejan a lo observado por Kwon y col. en el 2005, quienes prepararon pirodextrinas de almidón de sorgo ceroso utilizando ácido clorhídrico como catalizador y observaron que con el incremento de la temperatura de piroconversión (utilizaron 120, 140 y 160 °C) la solubilidad de las pirodextrinas disminuye. Lo contrario es obtenido por Lin y col. (2018), que prepararon pirodextrinas de almidón de maíz utilizando ácido acético como catalizador y determinaron que la solubilidad de las pirodextrinas aumenta sinérgicamente con el incremento de la temperatura de piroconversión y de la relación ácido almidón. Kwon y col. (2005) indican que el efecto negativo de la temperatura en la solubilidad puede ser causado por la repolimerización o formación de material que no es almidón durante la conversión, que incluso podía estar relacionado con el aumento del contenido de fracciones no digeribles. De esta manera, es importante señalar que, al realizar el método para

determinar la solubilidad, en algunas pirodextrinas como PD12, se observaron partículas que no se disolvieron a pesar de la agitación administrada. Estas partículas pueden corresponder a productos de la caramelización, como la caramelana, el carameleno y la caramelina, que tienen carácter polimérico y se presentan en forma de partículas coloidales (Badui Dergal, 2006). Particularmente, la caramelina puede ser insoluble en muchos solventes ordinarios y no se derriten (Tomasik y col., 1989a).

Tabla 9. Solubilidad a 25 °C de las pirodextrinas elaboradas con el almidón de mapuey blanco.

Tratamiento	ácido/almidón (g/kg)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Solubilidad a 25 °C (%)
PD1	1	90	1,5	99,2
PD2	1	90	4	95,6
PD3	1	150	1,5	91,9
PD4	1	150	4	93,9
PD5	2	90	1,5	96,5
PD6	2	90	4	97,1
PD7	2	150	1,5	85,7
PD8	2	150	4	76,2
PD9	0,66	120	2,75	96,0
PD10	2,34	120	2,75	95,9
PD11	1,5	70	2,75	94,2
PD12	1,5	170	2,75	71,1
PD13	1,5	120	0,65	95,7
PD14	1,5	120	4,85	96,3
PD15 (C)	1,5	120	2,75	95,9
PD16 (C)	1,5	120	2,75	94,3
PD17 (C)	1,5	120	2,75	95,3
PD18 (C)	1,5	120	2,75	93,4
PD19 (C)	1,5	120	2,75	95,4
Nativo				1,4

Los valores son el promedio sobre la base seca (n = 2). El promedio en el punto central del diseño fue $94,9 \pm 1,0\%$; n = 5.

C, punto central.

Al comparar la solubilidad con lo observado mediante microscopía con luz polarizada, se puede destacar que en las microfotografías ópticas correspondientes a PD3, PD4, PD7, PD8 y PD12 (**Figura 10C, D, G, H y L**) se observaron gránulos que mantuvieron su integridad durante el período de observación, lo que coincidió con la baja solubilidad que presentaron las

pirodextrinas elaboradas a mayor temperatura de piroconversión. Sería interesante establecer si hay una relación directa entre ambas observaciones.

Tabla 10. Significancia del modelo de regresión y el efecto de las variables en la solubilidad de las pirodextrinas de mapuey blanco.

Fuente de variación	GL	Suma de cuadrados ajustado	Cuadrado medio ajustado	Valor F	Valor p
Modelo	9	860,239	95,582	10,02	0,001
Lineal	3	514,456	171,485	17,98	0,000
Ácido/almidón	1	46,713	46,713	4,90	0,054
Temperatura	1	461,143	461,143	48,35	0,000
Cuadrático	3	271,433	90,478	9,49	0,004
Temperatura*Temperatura	1	238,235	238,235	24,98	0,001
Interacción de 2 factores	3	74,350	24,783	2,60	0,117
Ácido/almidón*Temperatura	1	65,155	65,155	6,83	0,028
Error	9	85,841	9,538		
Falta de ajuste	5	81,994	16,399	17,05	0,008
Error puro	4	3,847	0,962		
Total	18	946,080			

R² fue 90,9%; el R² (ajustado) fue 81,8%; el R² (predicho) fue 28,4%.

6. Índice de dextrosa equivalente

El poder reductor de las pirodextrinas fue evaluado mediante la determinación del índice de dextrosa equivalente. En la **Tabla 11** se encuentran reportados estos valores, junto con el índice de dextrosa equivalente del almidón de mapuey nativo. Se puede observar que todas las pirodextrinas presentaron valores de dextrosa equivalente mayores que el valor del almidón nativo, que fue de 1%. Generalmente, valores bajos de este índice (menores a 1) son reportados para los almidones nativos (Laurentin, 1999), aunque Fuchs en el 2018 obtuvo un valor de 1,8% para el almidón nativo de ñame.

Tabla 11. Índice de dextrosa equivalente de las pirodextrinas elaboradas con el almidón de mapuey blanco.

Tratamiento	Ácido/almidón (g/kg)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Dextrosa equivalente (%)
PD1	1	90	1,5	10,3 ± 0,2
PD2	1	90	4	8,9 ± 0,3
PD3	1	150	1,5	5,0 ± 0,2
PD4	1	150	4	5,0 ± 0,1
PD5	2	90	1,5	12,2 ± 0,2
PD6	2	90	4	12,0 ± 0,2
PD7	2	150	1,5	6,7 ± 0,2
PD8	2	150	4	5,9 ± 0,2
PD9	0,66	120	2,75	6,3 ± 0,2
PD10	2,34	120	2,75	9,6 ± 0,2
PD11	1,5	70	2,75	11,7 ± 0,1
PD12	1,5	170	2,75	3,6 ± 0,2
PD13	1,5	120	0,65	8,1 ± 0,2
PD14	1,5	120	4,85	7,6 ± 0,1
PD15 (C)	1,5	120	2,75	7,9 ± 0,0
PD16 (C)	1,5	120	2,75	7,7 ± 0,2
PD17 (C)	1,5	120	2,75	7,3 ± 0,2
PD18 (C)	1,5	120	2,75	6,4 ± 0,1
PD19 (C)	1,5	120	2,75	8,0 ± 0,2
Nativo				1,0 ± 0,0

Los valores son el promedio ± la desviación estándar sobre la base seca (n = 3). Como control de calidad para el ensayo de dextrosa equivalente se utilizó el almidón de maíz comercial (Maizina Americana®, Alfonso Rivas & Cía, C.A., Caracas, Venezuela); obteniéndose un valor de 1,4 ± 0,3%; n = 15. El promedio en el punto central del diseño fue 7,5 ± 0,6%; n = 5. C, punto central.

La pirodextrinización generó un aumento en el índice de dextrosa equivalente de 3,6 – 12%. La pirodextrina que presentó menor valor de dextrosa equivalente fue PD12 y la que presentó mayor valor fue PD5. El aumento en el poder reductor también es evidenciado por Fuchs (2018) en pirodextrinas de almidón de ñame. Este efecto de la pirodextrinización en el poder reductor evidencia la hidrólisis de los enlaces glucosídicos del almidón durante el proceso, generando compuestos de bajo peso molecular que presentan grupos aldehídos potenciales (Wurzberg, 1986b; Lin y col., 2018).

Mediante el análisis de ANOVA se determinó que solo la relación ácido almidón y la temperatura tuvieron efectos significativos ($p < 0,05$) en el índice de dextrosa equivalente. Luego de eliminar los términos no significativos (las interacciones del tiempo con los otros dos factores) se obtuvo un modelo que se ajustó mejor a la superficie de respuesta; la falta de ajuste para este modelo no fue significativa, el valor de p del modelo fue 0,000 y el R^2 fue alto (**Tabla 12**).

Los coeficientes de regresión codificados de este modelo se encuentran reportados en la **Tabla 13**. El valor absoluto del coeficiente de regresión asociado a la temperatura es mayor que el valor absoluto del coeficiente del término lineal de la relación ácido almidón, indicando un mayor efecto de la temperatura en la variable respuesta (**Tabla 13**). El modelo con los coeficientes no codificados es descrito en la **ecuación 11**.

$$\begin{aligned} \text{DE (\%)} = & 17,8 + 1,25 \text{ Ácido/álmidón} - 0,0918 \text{ Temperatura} - 0,972 \text{ Tiempo} \\ & + 1,027 \text{ Ácido/álmidón} * \text{ Ácido/álmidón} + 0,000159 \text{ Temperatura} * \text{ Temperatura} \\ & + 0,1440 \text{ Tiempo} * \text{ Tiempo} - 0,0200 \text{ Ácido/álmidón} * \text{ Temperatura} \end{aligned}$$

(**Ecuación 11**)

Tabla 12. Significancia del modelo de regresión y el efecto de las variables en el índice de dextrosa equivalente de las pirodextrinas de mapuey blanco.

Fuente de variación	GL	Suma de cuadrados ajustado	Cuadrado medio ajustado	Valor F	Valor p
Modelo	7	101,464	14,4949	54,45	0,000
Lineal	3	99,264	33,0880	124,30	0,000
Ácido/almidón	1	12,684	12,6842	47,65	0,000
Temperatura	1	85,891	85,8913	322,67	0,000
Tiempo	1	0,688	0,6884	2,59	0,136
Cuadrático	3	1,482	0,4940	1,86	0,195
Ácido/almidón*Ácido/almidón	1	0,899	0,8990	3,38	0,093
Temperatura*Temperatura	1	0,279	0,2790	1,05	0,328
Tiempo*Tiempo	1	0,691	0,6910	2,60	0,135
Interacción de 2 factores	1	0,718	0,7183	2,70	0,129
Ácido/almidón*Temperatura	1	0,718	0,7183	2,70	0,129
Error	11	2,928	0,2662		
Falta de ajuste	7	1,292	0,1846	0,45	0,831
Error puro	4	1,636	0,4090		
Total	18	104,392			

R² fue 97,2%; el R² (ajustado) fue 95,4%; el R² (predicho) fue 92,4%.

Tabla 13. Coeficientes codificados y significancia del modelo cuadrático para el índice de dextrosa equivalente disponible de las pirodextrinas de mapuey blanco.

Término	Coefficiente codificado	Error estándar del coeficiente	Valor T	Valor p	FIV
Constante	7,459	0,230	32,36	0,000	
Ácido/almidón	0,964	0,140	6,90	0,000	1,00
Temperatura	-2,508	0,140	-17,96	0,000	1,00
Tiempo	-0,225	0,140	-1,61	0,136	1,00
Ácido/almidón*Ácido/almidón	0,257	0,140	1,84	0,093	1,04
Temperatura*Temperatura	0,143	0,140	1,02	0,328	1,04
Tiempo*Tiempo	0,225	0,140	1,61	0,135	1,04
Ácido/almidón*Temperatura	-0,300	0,182	-1,64	0,129	1,00

FIV, factor de inflación de la variancia

Mediante este modelo se obtuvieron las gráficas de superficies de respuesta que contrastan la variable contra dos factores por vez (**Figura 14**). En la **Figura 14A** se representa el porcentaje de dextrosa equivalente contra la relación ácido almidón y la temperatura. En esta se puede ver que el poder reductor de las pirodextrinas fue mayor cuando fueron elaboradas utilizando bajas temperaturas y mayores cantidades de ácido, pero a medida que se aumentó la temperatura de piroconversión el porcentaje de dextrosa equivalente disminuyó; más aún si la relación ácido almidón disminuye. En la **Figura 14B** se encuentran los cambios de la misma variable dependiente contra la relación ácido almidón y el tiempo de piroconversión. Se puede observar que la variación del tiempo no causó ningún efecto en el porcentaje de dextrosa equivalente pero sí el contenido de ácido utilizado; a un tiempo constante, el incremento de la relación ácido almidón generó el aumento de poder reductor en las pirodextrinas. Por último, en la **Figura 14C** se describe gráficamente el efecto de la temperatura y el tiempo de piroconversión sobre el poder reductor de las pirodextrinas. Nuevamente se observa que el tiempo no generó cambios en el índice de dextrosa equivalente pero el aumento de la temperatura generó su disminución con mayor intensidad que el aumento de la relación ácido almidón; lo cual también se puede apreciar en la **Figura 14A**.

El comportamiento de las tres superficies de respuesta se corresponde con las observaciones experimentales. PD12 fue preparada utilizando una temperatura mayor y una relación ácido almidón menor que PD5 y presenta el menor valor de dextrosa equivalente. También, la comparación de PD1 con PD5 es un ejemplo de que el aumento de la relación ácido almidón produjo el aumento del poder reductor. Ahora, al comparar las pirodextrinas que variaron solamente en la temperatura de piroconversión, se tuvo que el aumento de la temperatura generó una disminución en el índice de dextrosa equivalente (comparar PD1 con

PD3; **Tabla 11**). Por otro lado, si se comparan PD1 con PD2, se tiene que el aumento del tiempo de piroconversión disminuyó el valor del índice de dextrosa equivalente, pero la diferencia no fue significativa.

Fuchs (2018) también obtuvo que solo la concentración de ácido, y no el tiempo de piroconversión, tiene influencia positiva en el valor de dextrosa equivalente de las pirodextrinas. Por otro lado, Lin y col. (2018) señalan que mediante el incremento de la temperatura de piroconversión desde 140 °C a 170 °C se genera un aumento en los valores de dextrosa equivalente, pero luego hay una disminución cuando se alcanzan los 180 °C. Es importante señalar que el catalizador utilizado por estos autores en este caso es ácido acético y las condiciones en los otros factores varían con respecto a los utilizados en la presente investigación.

La hidrólisis predomina en la etapa temprana de la piroconversión, promovida por las bajas temperaturas y el bajo pH (Evans y Wurzburg, 1967; Wurzburg 1986b). Por ende, estas condiciones incrementan el poder reductor de las pirodextrinas. En este caso, los tiempos utilizados no permitieron observar diferencias en el contenido de azúcares reductores, pero sí se observó el efecto del ácido catalizador (**Figura 14B**). Por otro lado, la disminución del contenido de azúcares reductores en las pirodextrinas (**Figura 14C**) que ocurre con el aumento de la temperatura se debe a que son las reacciones de transglucosidación las que predominan en las etapas intermedias y tardías de la piroconversión e, incluso, las reacciones de repolimerización también pueden contribuir a la disminución del índice de dextrosa equivalente (Evans y Wurzburg, 1967).

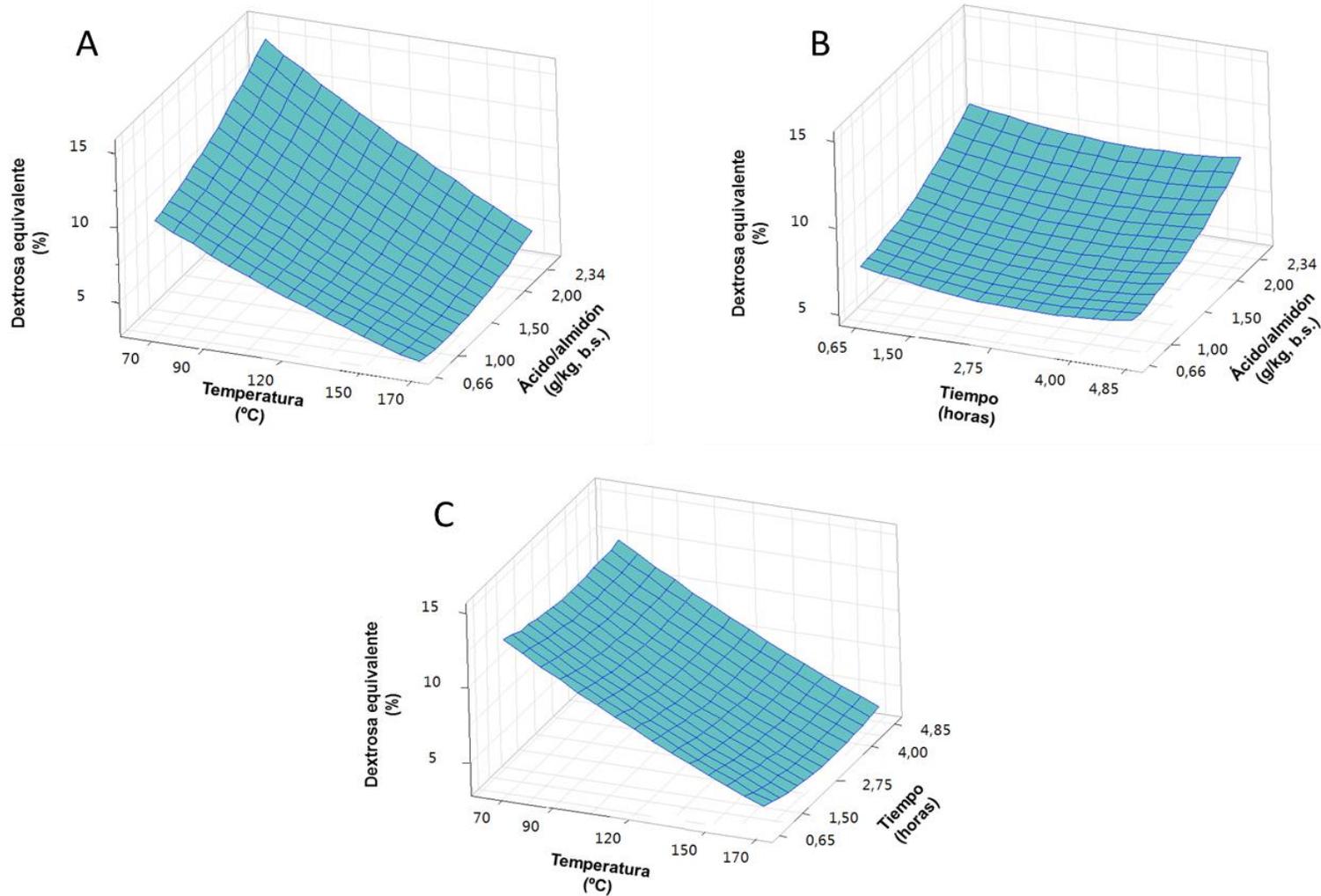


Figura 14. Superficie de respuesta ajustada para el efecto de la relación ácido almidón, la temperatura y el tiempo sobre el índice de dextrosa equivalente de las pirodextrinas de mapuey blanco.
 Efecto de la relación ácido almidón y la temperatura (A), de la relación ácido almidón y el tiempo (B) y de la temperatura y el tiempo (C).

Es interesante hacer notar que las pirodextrinas que fueron producidas a 150 y 170 °C presentaron valores de dextrosa equivalente menores del 7% (**Tabla 11**). Entre estas están PD3, PD4, PD7, PD8 y PD12, todas mencionadas anteriormente por presentar solubilidades menores del 95% (**Tabla 9**) y presentar gránulos como “fantasmas” traslucidos a la luz polarizada (**Figura 13C, D, G, H y L**). La pirodextrina PD9 también presentó un valor de dextrosa equivalente menor del 7% a pesar de ser producida a menor temperatura; sin embargo, en este caso la baja relación ácido almidón utilizada para su elaboración influyó en esta variable respuesta (**Tabla 11 y Figura 14A**).

Las pirodextrinas producidas a temperaturas de 70, 90 y 120 °C presentaron índices de dextrosa equivalente mayores a 7% e, incluso, se pueden separar en dos grupos. En un primer grupo están las pirodextrinas que presentaron valores de la variable entre 7 – 8,5%, que fueron preparadas a 120 °C, y en un segundo grupo están las pirodextrinas que presentaron índices de dextrosa equivalentes mayores que 8,5%, preparadas a 70 y 90 °C. En el primer grupo se encuentran PD13, PD14 y las pirodextrinas correspondientes al punto central (PD15, PD16, PD17, PD18, PD19); cuyo valor promedio fue 7,5%. En el segundo grupo están PD1, PD2, PD5, PD6 y PD11. En este grupo también se encuentra PD10, que fue preparada 120 °C, ya que el valor de dextrosa equivalente fue mayor que 8,5% pero nuevamente hay una mayor influencia de la relación ácido almidón (**Tabla 11 y Figura 14A**). Las pirodextrinas incluidas en estos dos grupos presentaron todas solubilidades mayores al 95% y al ser observadas al microscopio, no se visualizó estructura granular alguna, solo fracciones o vestigios de los gránulos desintegrados; diferencia de los “fantasmas” traslúcidos mencionados anteriormente (**Figura 13**).

7. Almidón potencialmente disponible

El contenido de almidón potencialmente disponible de las pirodextrinas y el almidón nativo se encuentra en la **Tabla 14**. El valor de almidón disponible del almidón nativo fue de 80,9%, menor al valor obtenido por Lovera (2015), que fue $94,0 \pm 1,7\%$. Esto pudiera ser el resultado de condiciones distintas durante el cultivo.

Como se observa, la pirodextrinización generó la disminución del contenido de almidón disponible hasta valores de 22 – 51%. El menor tenor de almidón disponible se obtuvo en PD12 y el mayor contenido en PD9. Este efecto de la pirodextrinización sobre el almidón potencialmente disponible al ataque enzimático ya ha sido reportado por diversos autores (Laurentin y col., 2003; Campechano-Carrera y col. 2007; Lin y col., 2018; Fuchs, 2018). Incluso, Laurentin y col. (2003) obtuvieron una pirodextrina de almidón de yuca con un $2,0 \pm 0,4\%$ de almidón disponible.

Debido a que los métodos para determinar la cantidad de fibra alimentaria soluble asociada a las dextrinas resistentes resultan muy costosos, se puede emplear una aproximación alternativa para estimarla. La diferencia entre el contenido de almidón disponible medido antes y después de la pirodextrinización es una manera fácil y menos costosa de estimar las fracciones no digeribles (Laurentin y col. 2003). De esta manera, en la **Tabla 14** también se reporta la caída del almidón disponible, que estuvo entre 30 – 59%. Se puede decir que en PD12, cerca del 59% de la muestra correspondió a fracciones resistentes a la hidrólisis enzimática. Fuchs (2018) reporta una caída máxima de 54,4% en pirodextrinas de almidón de ñame, aunque las condiciones de pirodextrinización difieren a las utilizadas en este estudio.

Las investigaciones indican que la disminución del contenido de almidón disponible refleja la formación de nuevos enlaces (enlaces no amiláceos) en la molécula de almidón durante

las reacciones de transglucosidación que no son susceptibles a las enzimas α -amilasa y amiloglicosidasa (Lin y col., 2018), como los enlaces β -(1,6), α -(1,2) y β -(1,2) reportados por Bai y Shi (2016) para una pirodextrina de maíz ceroso preparada a pH 3 (con ácido clorhídrico), 170 °C y 4 horas.

Tabla 14. Almidón disponible en las pirodextrinas elaboradas con el almidón de mapuey blanco.

Tratamiento	Ácido/almidón (g/kg)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Almidón disponible (%)	Caída de almidón disponible (%)
PD1	1	90	1,5	42,0 ± 1,3	38,9
PD2	1	90	4	45,2 ± 2,1	35,7
PD3	1	150	1,5	36,8 ± 0,5	44,1
PD4	1	150	4	30,4 ± 0,6	50,5
PD5	2	90	1,5	38,0 ± 0,7	42,9
PD6	2	90	4	40,2 ± 1,7	40,7
PD7	2	150	1,5	22,2 ± 0,8	58,7
PD8	2	150	4	23,6 ± 0,2	57,3
PD9	0,66	120	2,75	50,9 ± 0,6	30,0
PD10	2,34	120	2,75	27,8 ± 1,4	53,1
PD11	1,5	70	2,75	42,3 ± 1,9	38,6
PD12	1,5	170	2,75	21,6 ± 0,7	59,3
PD13	1,5	120	0,65	36,2 ± 0,6	44,7
PD14	1,5	120	4,85	32,3 ± 0,4	48,6
PD15 (C)	1,5	120	2,75	34,1 ± 0,4	46,8
PD16 (C)	1,5	120	2,75	36,6 ± 0,9	44,3
PD17 (C)	1,5	120	2,75	35,6 ± 1,0	45,3
PD18 (C)	1,5	120	2,75	33,0 ± 1,2	47,9
PD19 (C)	1,5	120	2,75	31,7 ± 1,6	49,2
Nativo				80,9 ± 0,5	

Los valores son el promedio \pm la desviación estándar sobre la base seca ($n = 3$). La caída de almidón disponible es la diferencia del valor del almidón nativo menos el valor de la correspondiente pirodextrina. Como control de calidad para el ensayo de almidón disponible se utilizó almidón de papa comercial (*Potatis mjöl*, Lyckeby Stärkelsen, Suecia); obteniéndose un valor de $95,1 \pm 2,3\%$ ($n = 8$). El promedio en el punto central del diseño fue $34,2 \pm 2,0\%$; $n = 5$ que corresponde a una caída de almidón disponible de $46,7 \pm 2,0\%$; $n = 5$. C, punto central.

El ANOVA indicó que la relación ácido almidón y la temperatura tuvieron efectos significativos ($p < 0,05$) en el contenido de almidón disponible, así como también el término

cuadrático de la relación ácido almidón (ácido/almidón*ácido/almidón). Luego de eliminar los términos no significativos (el tiempo, su término cuadrático y sus interacciones con los otros dos factores), se obtuvo un modelo que se ajustó mejor a la superficie de respuesta; la falta de ajuste para este modelo no fue significativa (**Tabla 15**), el valor de p del modelo fue 0,000 y el R² fue alto. En la **Tabla 16** se encuentran los coeficientes codificados dados por el análisis de regresión; destacándose una mayor magnitud (valor absoluto) del efecto de la temperatura seguido de la relación ácido almidón y, por último, se encuentra el término cuadrático de la relación ácido almidón.

Tabla 15. Significancia del modelo de regresión y el efecto de las variables en el contenido de almidón disponible de las pirodextrinas de mapuey blanco.

Fuente de variación	GL	Suma de cuadrados ajustado	Cuadrado medio ajustado	Valor F	Valor p
Modelo	5	986,01	197,202	30,71	0,000
Lineal	2	907,25	453,624	70,64	0,000
Ácido/almidón	1	350,37	350,375	54,56	0,000
Temperatura	1	556,87	556,872	86,72	0,000
Cuadrático	2	59,56	29,778	4,64	0,030
Ácido/almidón*Ácido/almidón	1	42,67	42,673	6,65	0,023
Temperatura*Temperatura	1	10,49	10,489	1,63	0,224
Interacción de 2 factores	1	19,21	19,206	2,99	0,107
Ácido/almidón*Temperatura	1	19,21	19,206	2,99	0,107
Error	13	83,48	6,422		
Falta de ajuste	9	67,86	7,540	1,93	0,275
Error puro	4	15,62	3,904		
Total	18	1069,49			

R² fue 92,2%; el R² (ajustado) fue 89,2%; el R² (predicho) fue 78,0%.

Ahora, en la **ecuación 12** se encuentra los coeficientes no codificados para los términos del modelo que describen la respuesta. Los dos términos lineales afectaron negativamente el contenido de almidón disponible. La superficie de respuesta obtenida mediante este modelo se

presenta en la **Figura 15**, donde se observa la variación del porcentaje de almidón disponible en función de la relación ácido almidón y la temperatura de piroconversión. Es claro que a medida que se aumentó la temperatura de piroconversión, el contenido de almidón disponible en las pirodextrinas disminuyó. Lo mismo ocurrió al aumentar la relación ácido almidón, aunque la magnitud de este cambio en el almidón disponible no fue tan evidente como cuando se aumentó la temperatura.

Las pirodextrinas PD12 y PD9, que presentaron la mayor y menor caída de almidón disponible, representan ejemplos de estos efectos, ya que PD12 fue elaborada utilizando una mayor relación ácido almidón y una mayor temperatura de piroconversión que PD9 (**Tabla 14**). Por otro lado, la comparación de PD1 con PD2 muestra que las diferencias en el almidón disponible o la caída de este, generadas por el tiempo de piroconversión, no fueron tan grandes como las obtenidas al variar la temperatura de piroconversión (comparar PD11 con PD12) o la relación ácido almidón (comparar PD9 con PD10).

Tabla 16. Coeficientes codificados y significancia del modelo cuadrático para el contenido de almidón disponible de las pirodextrinas de mapuey blanco.

Término	Coefficiente codificado	Error estándar del coeficiente	Valor T	Valor p	FIV
Constante	34,132	0,935	36,50	0,000	
Ácido/almidón	-5,065	0,686	-7,39	0,000	1,00
Temperatura	-6,386	0,686	-9,31	0,000	1,00
Ácido/almidón*Ácido/almidón	1,749	0,678	2,58	0,023	1,02
Temperatura*Temperatura	-0,867	0,678	-1,28	0,224	1,02
Ácido/almidón*Temperatura	-1,549	0,896	-1,73	0,107	1,00

FIV, factor de inflación de la variancia.

Diversos autores han determinado efectos negativos del almidón disponible dado por la relación ácido almidón y la temperatura (Laurentin y col., 2003; Campechano-Carrera y col.,

2007; Lin y col., 2018; Fuchs, 2018). Campechano-Carrera y col. (2007), quienes pirodextrinizan almidones de haba de Lima y frijol de caupí, obtienen que el contenido de almidón disponible en las pirodextrinas de haba de Lima fue afectado por los tres factores; siendo la temperatura el factor que más afectó la pirodextrinización, al igual que en este estudio. En cambio, para las pirodextrinas de frijol de caupí, la temperatura fue el único factor que tuvo un efecto significativo en el contenido de almidón disponible y, por ende, en el grado de pirodextrinización. Las diferencias en los resultados de esta investigación con lo obtenido por estos autores reflejan que la influencia de un factor u otro es dependiente también de la fuente de almidón utilizada, como mencionan Laurentin y col. (2003).

Igualmente, estos autores (Laurentin y col., 2003; Campechano-Carrera y col., 2007; Lin y col., 2018; Fuchs, 2018) han señalado que el tiempo de piroconversión tiene un efecto negativo en el contenido de almidón disponible, aunque esto no se observó en la presente investigación.

$$AD (\%) = 58,1 - 18,7 \text{ Ácido/almidón} - 0,173 \text{ Temperatura} + 7,00 \text{ Ácido/almidón} \\ * \text{ Ácido/almidón} - 0,000963 \text{ Temperatura} * \text{ Temperatura} - 0,1033 \text{ Ácido/almidón} \\ * \text{ Temperatura}$$

(Ecuación 12)

Nuevamente, las pirodextrinas pudieron ser agrupadas de acuerdo a la caída en el tenor de almidón disponible y su relación con las condiciones de pirodextrinización empleadas; encontrándose los mismos grupos diferenciados por los valores del índice de dextrosa equivalente, aunque con algunas excepciones.

En un primer grupo se encuentran las pirodextrinas PD4, PD7, PD8, PD10 y PD12, que tuvieron una caída de almidón disponible mayor que 50%. Estas pirodextrinas fueron preparadas a 150 y 170 °C excepto PD10, que fue preparada a 2,34 g/kg y 120 °C; aquí se vio la influencia

de la relación ácido almidón. En general, estas pirodextrinas tuvieron valores de dextrosa equivalente menores al 7% y solubilidades menores al 95%.

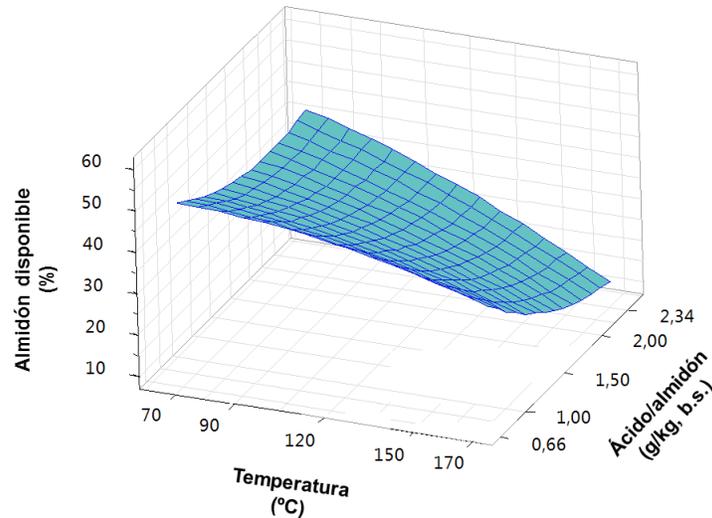


Figura 15. Superficie de respuesta ajustada para el efecto de la relación ácido almidón y la temperatura sobre el contenido de almidón disponible de las pirodextrinas de mapuey blanco.

Las pirodextrinas PD3, PD13, PD14, PD15, PD16, PD17, PD18 y PD19 tuvieron una caída de almidón disponible de 44 – 50%. Estas fueron preparadas a 120 °C excepto PD3, que fue preparada a 150 °C. Otra pirodextrina elaborada a 120 °C fue PD9, pero fue incluida en un tercer grupo junto con PD1 PD2, PD5, PD6 y PD11, que presentaron valores de caída de almidón disponible menores que 44%. Casi todas las pirodextrinas que tuvieron una caída de almidón disponible menor que 44%, presentaron índices de dextrosa equivalente mayores al 8,5%, y las pirodextrinas PD13, PD14 y las del punto central tuvieron valores entre 7 – 8,5% de dextrosa equivalente. Estos dos últimos grupos mencionados presentaron solubilidades mayores al 95%.

Es importante resaltar a PD12, que presentó la mayor caída de almidón disponible, el menor índice de dextrosa equivalente y la menor solubilidad; además de tener un alto valor de

ΔE y uno de los menores contenidos de humedad. Esto enfatiza la influencia de la temperatura en la elaboración de las pirodextrinas, modelada en algunas variables por la relación ácido almidón.

8. Optimización del proceso de pirodextrinización

La aplicación del diseño compuesto central rotatable se realizó con la intención de optimizar el proceso de pirodextrinización y así obtener las condiciones óptimas que permitan producir pirodextrinas con bajo contenido de almidón disponible, alta solubilidad y baja diferencia de color. A pesar de que los modelos obtenidos para las respuestas solubilidad (**Tabla 8**) y diferencia de color (**Tabla 10**) presentaron una falta de ajuste significativa, igualmente se tomaron en cuenta para restringir la búsqueda de las condiciones que permitieran minimizar el contenido de almidón disponible. En la **Tabla 17** se encuentran los valores de los factores que permiten obtener la respuesta compuesta indicada y en la **Tabla 18**, los valores predichos mediante los modelos para cada respuesta individual.

Tabla 17. Configuración óptima de los factores para minimizar tanto el contenido de almidón disponible como la diferencia de color y maximizar la solubilidad de las pirodextrinas de almidón mapuey blanco.

Factor	Nivel
Ácido/almidón (g/kg)	1,00
Temperatura (°C)	124

Tabla 18. Respuesta predicha al minimizar tanto el contenido de almidón disponible como la diferencia de color y maximizar la solubilidad de las pirodextrinas de almidón de mapuey blanco.

Respuesta	Meta	Valor de la respuesta	Error estándar de la respuesta	Intervalo de confianza de 95%	Intervalo de predicción de 95%
Almidón disponible (%)	Mínimo	39,7	0,9	(37,7; 41,8)	(33,8; 45,6)
ΔE	Mínimo	37,7	1,5	(34,5; 41,0)	(29,0; 46,5)
Solubilidad (%)	Máximo	97,2	1,2	(94,7; 99,7)	(90,6; 103,9)

ΔE , diferencia de color

De esta manera, la optimización permitió identificar que pretratando el almidón de mapuey blanco con 1,00 g de ácido/kg de almidón y piroconvirtiéndolo a 124 °C, se pudiera obtener una pirodextrina con un contenido de almidón disponible de 39,7% (caída de almidón disponible: 41,2%), junto con una solubilidad de 97,2 % y una diferencia de color de 37,7.

Estas características son muy importantes porque condiciona su utilización en la industria alimentaria. Por ejemplo, Fibersol®-LQ es un jarabe que presenta un color ámbar y Fibersol®-DLQ, que es la versión sólida del jarabe, presenta colores que van desde el blanco hasta amarillo claro. Ambos son utilizados como ingredientes en productos como postres congelados, yogures, bebidas, cereales, salsas, dulces y barras (Fibersol®, 2019) Así como estos, muchos otros productos de la línea Fibersol® pueden ser utilizados en una amplia variedad de alimentos y bebidas, como pan, tortas, cereales, chocolates, caramelos, jugo, café, té, etc (Prepared Foods, 2017; Fibersol®, 2019). De esta manera, dependiendo de la aplicación que se le quiera dar a la pirodextrina, el color de esta tendrá menor y mayor relevancia. Por esto, se determinaron bajo qué condiciones se puede obtener una menor y una mayor diferencia de color.

Al optimizar para obtener un valor de ΔE de 17,7 (menor valor experimental obtenido en PD9; **Tabla 7**) se determinó que la configuración de los factores requeridos corresponde a 0,66 g/kg y 112 °C (**Tabla 19**); obteniéndose un 48,2% de almidón disponible y una solubilidad de 99,7% (**Tabla 20**). Aunque no se obtiene un valor más bajo de almidón disponible, la disminución de este con respecto al nativo equivale a la formación de un 32,7% de fracciones resistentes.

Tabla 19. Configuración óptima de los factores para obtener una pirodextrina de almidón de mapuey blanco con una diferencia de color baja, el mínimo contenido de almidón disponible y la máxima solubilidad.

Factor	Nivel
Ácido/almidón (g/kg)	0,66
Temperatura (°C)	112

Tabla 20. Respuesta predicha para una pirodextrina de almidón de mapuey blanco con una diferencia de color baja, el mínimo contenido de almidón disponible y la máxima solubilidad.

Respuesta	Meta	Valor de la respuesta	Error estándar de la respuesta	Intervalo de confianza de 95%	Intervalo de predicción de 95%
Almidón disponible (%)	Mínimo	48,2	2,0	(43,9; 52,5)	(41,2; 55,2)
ΔE	17,7	17,7	2,9	(11,5; 23,9)	(7,53; 27,9)
Solubilidad (%)	Máximo	99,7	2,2	(94,9; 104,6)	(91,9; 107,6)

ΔE , diferencia de color

Por otro lado, se realizó la optimización con un valor objetivo de 68,0 (mayor valor experimental obtenido en PD10; **Tabla 7**) para la diferencia de color. Se obtuvo que pirodextrinizando el almidón con 2,12 g/kg de ácido y a 150 °C (**Tabla 21**), se pudiera obtener una pirodextrina con esa diferencia de color, junto con un valor de almidón disponible y de solubilidad mucho menor (**Tabla 22**). Así, esta condición es buena si se desea aumentar aún más el contenido de fracciones resistentes (hasta un 59,1%) y el color oscuro de la pirodextrina no es importante o es requerido para su uso. La solubilidad disminuye en este caso, pero sigue siendo mucho más alta con respecto al almidón nativo (**Tabla 9**).

Tabla 21. Configuración óptima de los factores para obtener una pirodextrina de almidón de mapuey blanco con una diferencia de color alta, el mínimo contenido de almidón disponible y la máxima solubilidad.

Factor	Nivel
Ácido/almidón (g/kg)	2,12
Temperatura (°C)	150

Tabla 22. Respuesta predicha para una pirodextrina de almidón de mapuey blanco con una diferencia de color alta, el mínimo contenido de almidón disponible y la máxima solubilidad.

Respuesta	Meta	Valor de la respuesta	Error Estándar de la respuesta	Intervalo de confianza de 95%	Intervalo de predicción de 95%
Almidón disponible (%)	Mínimo	21,8	1,8	(18,0; 25,6)	(15,0; 28,5)
ΔE	68,0	68,1	2,0	(63,7; 72,5)	(58,9; 77,3)
Solubilidad (%)	Máximo	80,3	2,0	(76,0; 84,6)	(72,8; 87,8)

ΔE , diferencia de color

9. Pirodextrinas del almidón de mapuey blanco

La modificación del almidón de mapuey blanco mediante dextrinización por calor permitió obtener 19 pirodextrinas que presentaron diferencias con relación al almidón nativo. Estas diferencias corresponden a un menor contenido de almidón disponible, una mayor solubilidad, un mayor poder reductor, una menor humedad y diferencias de color con respecto al almidón nativo notables.

Las distintas condiciones utilizadas para la modificación del almidón destacaron características particulares en las pirodextrinas. La temperatura fue el factor que mayor influencia tuvo en casi todas las variables, seguido por la relación ácido almidón; mientras que el tiempo no influyó significativamente en las variables estudiadas. De esta manera, se encontró que a 150 y 170 °C se generaron pirodextrinas con menor contenido de almidón disponible (o mayor caída de almidón disponible), menor solubilidad, menor poder reductor y con humedad alrededor del 1%; en contraposición con las pirodextrinas elaboradas a temperaturas de 70, 90 y 120 °C. La diferencia de color tuvo una fuerte influencia por la relación ácido almidón y, junto con el factor temperatura, permitió obtener una amplia gama de colores en las pirodextrinas.

Aunque a 150 y 170 °C se generaron pirodextrinas con una solubilidad entre 71 y 94%, estos valores aun permiten que ellas puedan ser utilizadas como ingrediente en la formulación de

bebidas (como jugos, café o té). Estas bebidas enriquecidas con almidón resistente tipo IV pudieran ser un vehículo para aumentar la baja ingesta de fibra alimentaria en la población venezolana; dando valor agregado a un rubro poco utilizado, como lo es el almidón de mapuey blanco.

VI. CONCLUSIONES

1. Utilizando un diseño compuesto central rotatable se obtuvieron 19 pirodextrinas de almidón de mapuey blanco; variando la relación ácido almidón (0,66 – 2,34 g/kg), la temperatura (70 – 170 °C) y el tiempo de piroconversión (0,65 – 4,85 h).
2. Las pirodextrinas presentaron colores desde crema hasta el marrón y la diferencia de color fue afectada positivamente por la relación ácido almidón y por la temperatura de piroconversión.
3. Los gránulos de almidón pirodextrinizados mantuvieron la birrefringencia y presentaron características alteradas en la cruz de Malta al ser observados sin agua; mientras que al ser dispersados en agua perdieron la birrefringencia y se desintegraron total o parcialmente.
4. La solubilidad de las pirodextrinas fue mayor que la del almidón nativo y los valores fueron dependientes de las condiciones: a mayor temperatura y una relación ácido almidón alta, la solubilidad fue menor.
5. Las pirodextrinas presentaron una menor humedad y un mayor índice de dextrosa equivalente que el almidón nativo. La relación ácido almidón afectó positivamente a ambas variables; mientras que la temperatura de piroconversión las afectó negativamente.
6. La pirodextrinización generó la disminución en el contenido de almidón disponible en el almidón de mapuey blanco; la relación ácido almidón y la temperatura de piroconversión afectaron negativamente a esta variable.
7. El tiempo de piroconversión no afectó significativamente a ninguna de las propiedades físicas, química y nutricional evaluadas

8. Según la metodología de superficie de respuesta empleada, las condiciones óptimas para obtener una pirodextrina de almidón de mapuey blanco con el menor contenido de almidón disponible, la menos diferencia de color y la mayor solubilidad fueron 1 g/kg de ácido/almidón y 124 °C independiente del tiempo.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Association of Official Analytical Chemist (AOAC). Official methods of analysis of analysis of AOAC International. Décima séptima edición. Horwitz, William, editor. Arlington, VA: AOAC International, 2002
- AOAC. 1990. Total dietary fiber in foods: Enzymatic-gravimetric method. *Official Methods of Analysis de AOAC International*. Décimo Quinta edición. (Sec. 985.29). Gaithersburg, MD, EE.UU.
- AACC. 2000. Total starch assay procedure (Megazyme amyloglucosidase/ α -amylase method). *Approved methods of the American Association of Cereal Chemists*. Décima edición. (Sec 76-13.01). St. Paul, MN, EE.UU: the Association.
- AOAC. 2012. Insoluble, soluble and total dietary fiber in foods enzymatic-gravimetric-liquid chromatography method. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. Décima Séptima edición. (Sec. 2011.25). Gaithersburg, MD, EE.UU.
- Ashwar, B. A., Gani, A., Shah, A., Wani, I. A. y Masoodi, F. A. 2016. Preparation, health benefits and applications of resistant starch— a review. *Starch/Stärke*, **68** (3-4): 287-301.
- Asp, N. G. y Bjorck, I. 1992. Resistant starch. *Trends in Food Science & Technology*, **3**: 111-114.
- Atwell, W. A., Hood, L. F., Lineback, D. R., Varriano-Marston, E. y Zobel, H. F. 1988. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. *Cereal Foods World*, **33**: 306-311.
- Badui Dergal, S. 2006. Química de los alimentos. Cuarta Edición. Pearson Educación, México.
- Bai, Y., Cai, L., Douch, J., Gilbert, E. P. y Shi, Y-C. 2014. Structural changes from native waxy maize starch granules to cold-water-soluble pyrodextrin during thermal treatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **62**: 4186-4194.
- Bai, Y. y Shi, Y. C. 2016. Chemical structures in pyrodextrin determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, **151**: 426-433.
- BeMiller, J. y Whistler, R. 2009. Starch: Chemistry and Technology. Tercera Edición. Elsevier, Amsterdam.
- Berdanier, C. D., Dwyer, J. y Feldman, E. B. 2010. Nutrición y alimentos. Segunda Edición. McGraw-Hill Interamericana, México.
- Bertoft, E., Piyachomkwan, K., Chatakanonda, P. y Sriroth, K. 2008. Internal unit chain composition in amylopectins. *Carbohydrate Polymers*, **74**: 527-543.
- Berry, C. S. 1986. Resistant starch: formation and measurement of starch that survives exhaustive digestion with amylolytic enzymes during the determination of dietary fiber. *Journal of Cereal Science*, **4**: 301-314.
- Blazek, J. y Gilbert, E. P. 2010. Effect of enzymatic hydrolysis on native starch granule structure. *Biomacromolecules*, **11**: 3275–3289.
- Bou Rached, L., de Vizcarrondo, C. A., Rincón, A. M., y Padilla, F. 2006. Evaluación de harinas y almidones de mapuey (*Dioscorea trifida*), variedades blanco y morado. *Archivos latinoamericanos de nutrición*, **56**: 375-383.

- Brimhall, B. 1944. Structure of pyrodextrins. *Industrial and engineering chemistry*, **36**: 72-75.
- Butterworth, P. J., Warren, F. J. y Ellis, P. R. 2011. Human α -amylase and starch digestion: An interesting marriage. *Starch/Stärke*, **63**: 395-405.
- Briggs, D. 2007. Part 1. The dimensions introduced. Sidney, Australia: The dimensions of colour. Recuperado de <http://www.huevaluechroma.com>. Fecha de acceso: 3/4/19.
- Caesar, G. V. 1950. Dextrinization. En Kerr, R. W. (Ed), *Chemistry and industry of starch* (pp. 345-355). Nueva York, EE. UU: Academic Press.
- Campechano-Carrera, E., Corona-Cruz, A., Chel-Guerrero, L. y Betancur-Ancona, D. 2007. Effect of pyrodextrinization on available starch content of Lima bean (*Phaseolus lunatus*) and Cowpea (*Vigna unguiculata*) starches. *Food Hydrocolloids*, **21**: 472-479.
- Cao, Y., Chen, X., Sun, Y., Shi, J., Xu, X. y Shi, Y. C. 2018. Hypoglycemic effects of pyrodextrins with different molecular weights and digestibilities in mice with diet-induced obesity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **66**: 2988-2995.
- Dreher, M. L., Dreher, C. J., Berry, J. W. y Fleming, S. E. 1984. Starch digestibility of foods: a nutritional perspective. *Food Science and Nutrition*, **20**: 47-71.
- Ellis, R. P., Cochrane, M. P., Dale, M. F. B., Duffus, C. M., Lynn, A., Morrison, I. M., Prentice, R. D. M., Swanston, J. S. y Tiller, S. A. (1998). Starch production and industrial use. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **77**: 289-311.
- Englyst, H. N., Wiggins, H. S. y Cummings, J. H. 1982. Determination of the non-starch polysaccharides in plant foods by gas-liquid chromatography of constituent sugars as alditol acetate. *Analyst*, **107**: 307-318.
- Englyst, H., Kingman, S., Cumming, J. 1992. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. *European Journal of Clinical Nutrition*, **46**: 33-50.
- Erdman, J. W., Macdonald, I. A. y Zeisel, S. H. 2012. Present knowledge in nutrition. Décima Edición. Wiley-Blackwell. Hoboken, Nueva Jersey, EE. UU.
- Evans, R. B. y Wurzburg, O. B. 1967. Production and use of starch dextrans. En Whistler, R. L. y Paschall, E. F., (Eds.), *Starch: Chemistry and Technology* (pp. 253-278). Nueva York, EE. UU.: Academic Press.
- Fennema, O. 2000. Química de los alimentos. Segunda Edición. Editorial ACRIBIA. Zaragoza, España.
- Fakheri, F., Moghaddas, J., Zadghaffari, R. y Moghaddas, Y. 2012. Application of central composite rotatable design for mixing time analysis in mechanically agitated vessels. *Chemical Engineering Technology*, **35**: 353-361.
- Fibersol. 2019. Products. <https://www.fibersol.com/>. Fecha de acceso: 16/05/19.
- Fuchs, M. 2018. Pirodextrinizacao do amido de inhame brasileiro (*Dioscorea sp.*) e caracterizacao físico-química das dextrinas resistentes. Tesis de maestría. Universidad Federal de Ceará. Fortaleza, Brasil.
- Ganong, W.F. 2002. Fisiología Médica. El Manual Moderno, Décima Octava Edición, México.
- Garrison, B. 2017. ADM/Matsutani's Fibersol: Boost Fiber, Cut Sugar. Prepared foods <https://www.preparedfoods.com/articles/120200-admmatsutanis-fibersol-boost-fiber-cut-sugar>. Fecha de acceso: 16/05/19.

- Ghali, Y., Ibrahim, N., Gabr, S., Aziz, H. 1979. Modification of corn starch and fine flour by acid and gamma irradiation. Part 1. Chemical investigation of the modified products. *Starch/Stärke*, **31**: 325-328.
- Guevara, L., y Benítez de Rojas, C. 2004. Caracterización morfológica y relaciones fenéticas entre especies de los órdenes liliales y poales. *Bioagro*, **16**: 99-112.
- Gutierrez Pulido, H. y Salazar, V. R. 2008. Análisis y diseño de experimentos. Segunda Edición. McGraw-Hill Interamericana, México.
- Holm, J.; Björck, I.; Drews, A.; Asp, N-G. 1986. A rapid method for the analysis of starch. *Starch/Stärke*, **38**: 224-226.
- Hoover, R. 2001. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: A review. *Carbohydrate Polymers*, **45**: 253-267.
- Horton, D. 1965. Pyrolysis of starch. En Whistler, R. L. y Paschall, E.F., *Starch: chemistry and technology* (Vol 1, pp. 421-437). Nueva York, EE.UU: Academic Press.
- Hostettler, F., Borel, E. y Deuel, H. (1951). Über die reduktion der 3,5 dinitrosalicylsäure durch Zucker. *Helvetica Chimica Acta*, **34**: 2132-2139.
- Jacobs, H. y Delcour, J. A. 1998. Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: a review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46**: 2895-2905.
- Kapusniak, J y Jane, J. 2007. Preparation and characteristics of enzyme-resistant pyrodextrins from corn starch. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, **57**: 261-265.
- Kapusniak, J., Kapusniak, K., Ptak, S., Barczynska, R. y Zarski, A. 2014. Products of thermolysis of potato starch treated with hydrochloric and citric acids as potential prebiotics. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, **6**: 347-356.
- Klein, D. 2014. Química Orgánica. Editorial Médica Panamericana. Madrid, España.
- Kwon, S-K., Chung, K. M., Shin, S. I. y Moon, T. W. 2005. Contents of indigestible fraction, water solubility, and color of pyrodextrins made from waxy sorghum starch. *American Association of Cereal Chemists*, **82**:101-104.
- Langan, R. E. 1986. Food industry. En O. B. Wurzburg (Ed.), *Modified starches: properties and uses* (pp. 199-212). Boca Raton, EE. UU: CRC Press
- Laurentin, A. 1999. Caracterización fisicoquímica y digestibilidad *in vitro* de almidones de maíz, ocumo y lenteja, irradiados con microondas y pirodextrinizados. Trabajo de Ascenso. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- Laurentin, A. 2004. Starch pyrodextrins: in vitro fermentation and physiological effects. Tesis doctoral. Universidad de Glasgow, Escocia.
- Laurentin, A. 2005. Pirodextrinas de almidón: Producción, digestibilidad y fermentación colónica *in vitro*. *Memorias del Instituto de Biología Experimental*. **4**: 221-224.
- Laurentin, A., Cárdenas, M., Ruales, J., Pérez, E. y Tovar, J. 2003. Preparation of indigestible pyrodextrins from different starch sources. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**: 5510-5515.
- Laurentin, A. y Edwards. C. A. 2004. Differential fermentation of glucose-based carbohydrates in vitro by human faecal bacteria: A study of pyrodextrinised starches from different source. *European Journal of Nutrition*, **43**: 183-189.

- Laurentin, A. y Edwards, C. A. 2013. Fiber: resistant starch and oligosaccharides. *Encyclopedia of Human Nutrition*, **2**: 246-253. Elsevier.
- Lefranc-Millot, C. 2008. Nutriose® 06: a useful soluble dietary fibre for added nutritional value. *Nutrition Bulletin*, **33**: 234-239.
- Lin, C. L., Lin, J. H., Zeng, H. M., Wu, Y. H. y Chang, Y. H. 2018. Indigestible pyrodextrins prepared from corn starch in the presence of glacial acetic acid. *Carbohydrate Polymers*, **188**: 68-75.
- Lovera, M., Pérez, E., y Laurentin, A. 2017. Digestibility of starches isolated from stem and root tubers of arracacha, cassava, cush-cush yam, potato and taro. *Carbohydrate polymers*, **176**: 50-55.
- Lovera, M. 2015. Evaluación fisicoquímica y nutricional de almidones y películas comestibles a base de almidón. Tesis doctoral. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- Lowary T. L. y Richards G. N. 1990. Mechanisms of pyrolysis of polysaccharides: Cellobiitol as a model for cellulose. *Carbohydrate Research*, **198**: 79-89.
- Magallanes-Cruz, P. A., Flores-Silva, P. C. y Bello-Perez, L. A. 2017. Starch structure influences its digestibility: a review. *Journal of Food Science*, **82**: 2016-2023.
- Martin, F. W. y Degras, L. 1978. Tropical yams and their potential: Parte 5. *Dioscorea trifida*. Handbook 522, (pp 1-26), Washington, EE. UU: United States Department of Agriculture.
- Megazyme. 2008. Dietary fiber measurement: product guide. Recuperado de www.megazyme.com.
- Miles, M. J., Morris, V. J., Orford, P. D. y Ring, S. G. 1985. Recent observations on starch retrogradation. En Hill, R. D., Munch, L. (Eds.), *New approaches to research on cereal carbohydrates* (pp. 109-115). Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
- Minitab. 2019. Soporte de Minitab 18. <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/response-surface/analyze-response-surface-design/interpret-the-results/interpret-the-results/>. Fecha de acceso: 23/04/19.
- Moorthy, S. N. 2002. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: a review. *Starch/Starke*, **54**: 559-592.
- Nogales, A. 1998. Situación nutricional de la infancia. *Alimentación, nutrición y salud*. **5**: 65-73.
- Orozco-Martínez, T. y Betancur-Ancona, D. 2004. Indigestible starch of *Phaseolus lunatus* obtained by pyroconversion: changes in physicochemical properties. *Starch/Stärke*, **56**: 241-247.
- Pereira, J. 2014. Oxidação do amido de milho com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio. Trabajo de conclusión de curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, Paraná, Brasil.
- Pérez, E., Bahnassey, Y., Breene, W. 1993. A simple laboratory scale method for isolation of amaranthus starch. *Starch /Stärke*, **45**: 211-214.
- Pérez, E., Gibert, O., Rolland-Sabate, A., Jimenez, Y., Sanchez, T., Giraldo, A., Pontoire, B., Guilois, S., Lahon, M-C., Reynes, M. y Dufour, D. 2011. Physicochemical, functional, and macromolecular properties of waxy yam starches discovered from “Mapuey” (*Dioscorea trifida*) genotypes in the Venezuelan Amazon. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **59**: 263-273.

- Pérez, E., Segovia, X., Tapia, M. S. y Schroeder, M. 2012. Native and cross-linked modified *Dioscorea trifida* (cush-cush yam) starches as bio-matrices for edible films. *Journal of Cellular Plastics*, **48**: 545-556.
- Pérez, S. y Bertoft, E. 2010. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: a comprehensive review. *Starch/Stärke*, **62**: 389-420.
- Rutenberg, M. V., Solarek, D. 1984. Starch derivatives: production and uses. En Whistler, R. L., BeMiller, J. N., Paschall, E. F. (Eds.) *Starch: chemistry and technology*. Segunda edición, (pp. 311-388). Nueva York, EE.UU: Academic Press.
- Sajilata, M. G., Singhal, R. S. y Kulkarni, P. R. 2006. Resistant starch - a review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **5**: 1-17.
- Sánchez Baltasar, R., Sánchez, N. y Melo Niño, L. 2015. Metodología de superficie de respuesta en la obtención de biodiesel: Optimización de la transesterificación del aceite de ricino para la obtención de biodiesel. Editorial Academia Española. Saarbrücken, Alemania.
- Schanda, J. 2007. CIE Colorimetry. En Schanda, J. (Ed), *Colorimetry: Understanding the CIE System* (pp. 25-78). Nueva Jersey, EE. UU.: John Wiley & Sons.
- Shen, L., Xu, H., Kong, L. y Yang, Y. (2015). Non-Toxic Crosslinking of Starch Using Polycarboxylic Acids: Kinetic Study and Quantitative Correlation of Mechanical Properties and Crosslinking Degrees. *Journal of Polymers and the Environment*. **23**: 588-594.
- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Singh Sodhi, N. y Singh Gill, B. 2003. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, **81**: 219-231.
- Singhal, R. S., Kennedy, J. F., Gopalakrishnan, S. M., Kaczmarek, A., Knill, C. J. y Akmar, P. F. 2008. Industrial production, processing, and utilization of sago palm-derived products. *Carbohydrate Polymers*, **72**: 1-20.
- Slade, L. y Levine, H. 1987. Recent advances in starch retrogradation. En Stivala, S. S., Crescenzi, V., Dea, I. C. M (Eds.), *Industrial polysaccharides. The Impact of Biotechnology and Advanced Methodologies* (pp. 387-430). Nueva York, EE. UU.: Gordon and Breach Science.
- Subpuch, N., Huang, T-C. y Suwannaporn, P. 2014. Enzymatic digestible starch from pyrodextrinization to control the release of tocopheryl acetate microencapsulation in simulated gut model. *Food Hydrocolloids*, **53**: 277-283.
- Taggart, P. 2004. Starch as an ingredient: manufacture and applications. En Eliasson, A. C. (Ed.), *Starch in food: Structure, function and applications* (pp. 363-392). Inglaterra: Woodhead Publishing.
- Tamiru, M.; Maass, B.; Pawelzik, E. 2008. Characterizing diversity in composition and pasting properties of tuber flour in yam germplasm (*Dioscorea* spp.) from Southern Ethiopia. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **88**: 1675-1685.
- Terpstra, K. R., Woortman, A. J. J. y Hopman, J. C. P. 2010. Yellow dextrans: Evaluating changes in structure and colour during processing. *Starch/Stärke*, **62**: 449-457.
- Thanh-Blicharz, J. L., Sip, A., Malcher, A., Prochaska, K. y Lewandowicz, G. 2015. The effect of surface activity of pyrodextrans on their assimilability by selected strains of bacteria from genus *Lactobacillus*. *Starch/Stärke*, **67**: 267-275.

- Tomasik, P., Pałasiński, M., y Wiejak, S. 1989a. The thermal decomposition of carbohydrates. Part I. The decomposition of mono-, di-, and oligo-saccharides. En *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry* (Vol. 47, pp. 203-278). Nueva York, EE. UU: Academic Press.
- Tomasik, P., Wiejak, S., y Pałasiński, M. 1989b. The thermal decomposition of carbohydrates. Part II. The decomposition of starch. En *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry* (Vol. 47, pp. 279-343). Nueva York, EE. UU: Academic Press.
- Venter, G. y Haftka, R. 1998. Construction of response surface approximations for design optimization. *AIAA Journal*. **36**: 2242-2249.
- Vamadevan, V. y Bertoft, E. 2014. Structure-function relationships of starch components. *Starch/Stärke*, **66**: 1-14.
- Wang, Y. J., Kozłowski, R. y Delgado, G. A. 2001. Enzyme resistant dextrins from high amylose corn mutant starches. *Starch/Stärke*, **53**: 21-26.
- Wankhede, D. B. y Umadevi, S. 1982. Preparation and some physicochemical properties of pyrodextrins of ragi, wheat, jowar and rice starches. *Starch/Stärke*, **34**: 162-165.
- Wolever, T. M. S., Spadafora, P., Cunnane, S. C. y Pencharz, P. B. 1995. Propionate inhibits incorporation of colonic [1,2-¹³C] acetate into plasma lipids in humans. *American Journal of Clinical Nutrition*, **61**: 1241-1247.
- Wurzburg, O. B. 1986a. Introduction. En Wurzburg, O. B., (Ed.), *Modified starches: properties and uses* (pp. 1-16). Boca Raton, EE. UU: CRC Press.
- Wurzburg, O. B. 1986b. Converted starches. En Wurzburg, O. B., (Ed.), *Modified starches: properties and uses* (pp. 17-40). Boca Raton, EE. UU: CRC Press.
- Wurzburg, O. B. 2006. Modified starches. En Stephen, A. M., Phillips, G. O. y Williams, P. A. (Eds.), *Food polysaccharides and their applications* (pp. 98-118). Boca Ratón, EE. UU: Taylor & Francis Group.

VIII. ANEXOS

Anexo 1. L*, a* y b* de las pirodextrinas elaboradas con el almidón de mapuey blanco.

Tratamiento	HCl/almidón (g/kg)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	L*	a*	b*
PD1	1	90	1,5	84,13 ± 0,12	2,43 ± 0,04	25,95 ± 0,10
PD2	1	90	4	84,85 ± 0,03	2,33 ± 0,03	24,79 ± 0,09
PD3	1	150	1,5	70,59 ± 0,14	8,95 ± 0,07	34,75 ± 0,16
PD4	1	150	4	65,78 ± 0,49	11,26 ± 0,09	37,08 ± 0,28
PD5	2	90	1,5	59,78 ± 0,10	6,00 ± 0,03	31,56 ± 0,23
PD6	2	90	4	63,45 ± 0,10	5,37 ± 0,05	31,40 ± 0,19
PD7	2	150	1,5	38,24 ± 0,14	12,67 ± 0,02	27,45 ± 0,13
PD8	2	150	4	37,26 ± 0,45	13,76 ± 0,09	27,17 ± 0,16
PD9	0,66	120	2,75	88,02 ± 0,10	2,75 ± 0,02	19,28 ± 0,24
PD10	2,34	120	2,75	31,79 ± 0,12	8,36 ± 0,12	21,07 ± 0,20
PD11	1,5	70	2,75	76,91 ± 0,08	3,56 ± 0,02	29,87 ± 0,06
PD12	1,5	170	2,75	45,61 ± 0,21	15,79 ± 0,07	34,01 ± 0,10
PD13	1,5	120	0,65	58,98 ± 0,08	5,90 ± 0,05	29,79 ± 0,20
PD14	1,5	120	4,85	47,34 ± 0,15	9,14 ± 0,03	29,92 ± 0,18
PD15 (C)	1,5	120	2,75	50,64 ± 0,34	8,01 ± 0,08	30,06 ± 0,18
PD16 (C)	1,5	120	2,75	50,68 ± 0,12	7,47 ± 0,01	29,01 ± 0,13
PD17 (C)	1,5	120	2,75	47,78 ± 0,17	8,04 ± 0,05	28,98 ± 0,03
PD18 (C)	1,5	120	2,75	50,53 ± 0,04	7,72 ± 0,04	29,45 ± 0,15
PD19 (C)	1,5	120	2,75	47,82 ± 0,38	8,26 ± 0,12	29,26 ± 0,25
Nativo				97,30 ± 0,03	1,35 ± 0,01	4,26 ± 0,05

Los valores son el promedio ± la desviación estándar (n = 3). El promedio en el punto central del diseño para los parámetros L*, a* y b* fueron 49,49 ± 1,54, 7,90 ± 0,31 y 29,35 ± 0,44, respectivamente; n = 5. C, punto central.