

LINTNERIZACIÓN DE ALMIDONES NATIVOS DE YUCA (*Manihot Esculenta Crantz*) Y ÑAME (*Dioscorea rotundata*)

LINTNERIZATION OF NATIVE STARCHES CASSAVA (*Dioscorea rotundata*) AND YAM (*Dioscorea rotundata*)

Jairo G. SALCEDO MENDOZA¹, Manuel A. CERVERA RICARDO², Carlos A. RESTREPO MEDINA²

Recibido: Febrero 12 de 2016 Aprobado: Noviembre 02 de 2017

RESUMEN

Antecedentes: Actualmente, es necesario el desarrollo y producción de almidones modificados que permitan potenciar las propiedades funcionales de los almidones nativos y ampliar su aplicabilidad como aditivo en la industria alimentaria. Asimismo, surge la iniciativa de promover el aprovechamiento de materias primas amiláceas de gran importancia socioeconómica en Colombia. **Objetivo:** Se evaluó el efecto del proceso de lintnerización sobre almidones de yuca y ñame, para valorar su posible aplicación a nivel industrial. **Métodos:** Fue propuesto un proceso de modificación química por hidrólisis ácida en almidones nativos, variando la relación ácido clorhídrico: almidón (2, 4, 6% p/p) y el tiempo de reacción (4, 6 y 8 horas). El grado de hidrólisis fue evaluado a través de la producción de equivalentes de dextrosa (ED). Espectroscopia de infrarrojo (FTIR), difracción de rayos X y microscopia de barrido electrónico (SEM), fueron utilizadas para determinar cambios estructurales y morfológicos en los gránulos de almidón hidrolizados. El comportamiento de las pastas de almidón durante ciclos de calentamiento y enfriamiento, basados en un perfil de viscosidad (viscoamilograma). Además, se realizó un análisis de las propiedades funcionales de los almidones lintnerizados. **Resultados:** La concentración de ácido influyó significativamente ($p < 0.05$) en el grado de hidrólisis de los almidones nativos de yuca y ñame. La variación en las señales de absorbancia en los espectros de infrarrojo, debido al estiramiento de grupos funcionales O-H y C-H, permite inferir cambios en la estructura y enlaces de los gránulos de almidón. El proceso de hidrólisis provocó cambios significativos en las propiedades funcionales de los almidones de yuca y ñame. **Conclusiones:** El proceso de lintnerización disminuyó significativamente la viscosidad máxima, asociado a un aumento del grado de cristalinidad y disminución del contenido de amilosa por hidrólisis ácida. Los almidones lintnerizados alcanzan una mayor estabilidad durante el calentamiento y tienden a disminuir el proceso de retrogradación. Las diferencias estructurales, morfológicas y parámetros de gelatinización entre los almidones lintnerizados de las dos especies están en función del arreglo estructural de la amilopectina, relación amilosa/amilopectina y arquitectura del gránulo o una combinación de las mismas.

Palabras clave: Hidrólisis ácida, *Dioscorea rotundata* cv, retrogradación, sinéresis, cristalinidad.

ABSTRACT

Antecedents: Actually, is necessary the development and production of modified starches for enhancing the functional properties of native starches and extend its applicability as an additive in the food industry furthermore, there is the initiative to promote the use of amylaceous raw materials of great

1 Doctor en Ingeniería Química. Profesor Asociado. Universidad de Sucre. Sincelejo, Colombia.

2 Ing. Agroindustrial. Grupo de Investigación PADES. Universidad de Sucre. Sincelejo, Colombia.

socioeconomic importance in Colombia. **Objective:** The effect of sintering process on structural, morphological and functional properties of native starches and lintnerizados cassava and yams were assessed for to value their applicability to industrial level **Methods:** A process of chemical modification by acid hydrolysis in native starches was proposed, varying the concentration of hydrochloric acid (2, 4, 6% w/w) and the reaction time (4, 6 and 8 hours). The degree of hydrolysis was evaluated by the production of dextrose equivalents (DE). Infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM) was used to determine structural and morphological changes in the granules of starch hydrolysates. The behavior of starch pastes during heating and cooling cycles, based on a viscosity profile (viscoamilograma), were related through the study of functional properties. **Results:** The acid concentration significantly influenced ($p < 0.05$) in the degree of hydrolysis of native starch cassava and yam. The variation in absorbance signals in the infrared spectra due to stretching of functional groups O-H and C-H, produce changes in the structure and bonding of the starch granules. The hydrolysis process caused significant changes in the functional properties of the yam and cassava starch. **Conclusions:** Linterization process produces a significantly decreased maximum viscosity, associated with an increased degree of crystallinity and decreased amylose by acid hydrolysis. The modified starches reach greater stability during heating and tend to slow down the process of retrogradation. The differences between in the structure, morphology and parameters gelatinization of starches lintnerizados of the two species are based on the structural arrangement of amylopectin, amylose/amylopectin ratio and architecture granule or a combination thereof.

Keywords: Acid hydrolysis, *Dioscorea rotundata* cv, starch, retrogradation, syneresis, crystallinity.

INTRODUCCIÓN

Los cultivos de yuca (*Manihot Esculenta Crantz*) y ñame (*Dioscorea ssp.*), ostentan gran importancia socioeconómica en la región Caribe, ubicada al noroeste de Colombia. Los almidones nativos de yuca y ñame son biopolímeros de bajo costo, biodegradables, y renovables que se sintetizan en formas granulares. Aunque los gránulos del almidón de ñame son bastante similares a los de yuca, tienen características estructurales, fisicoquímicas y funcionales únicas. Poseen un alto contenido de amilosa, patrones cristalinos tipo B, alta temperatura de gelatinización, son más estables a la sinéresis y alcanza una mayor viscosidad durante el calentamiento (1-4).

Dado que algunos almidones nativos no poseen propiedades funcionales requeridas deseadas por el mercado como la baja solubilidad, y resistencia a procesos térmicos, alta retrogradación, poca resistencia a esfuerzos mecánicos y limitado rango de pH, se hacen esfuerzos para modificarlos, proporcionando valor agregado y aptitud tecnológica para ser usados en aplicaciones industriales en alimentos. Los almidones modificados se utilizan para mejorar la viscosidad, estabilidad, parámetros de procesamiento, textura, solubilidad, emulsificación, entre otros (3). La hidrólisis ácida se ha utilizado para modificar la estructura del gránulo y producir

“almidón soluble”. El curso de la descomposición ácida se observa en dos fases, como función del tiempo. La primera fase se atribuye a una hidrólisis relativamente rápida que ocurre principalmente en las laminillas amorfas, mientras una reacción más lenta se produce en las laminillas cristalinas en la segunda fase. El proceso de lintnerización ha sido el método químico más usado para generar estructuras cristalinas, y gránulos más resistentes a una modificación enzimática (4-6).

Se han realizado varios estudios para evaluar el proceso de lintnerización en almidones nativos de yuca (7-10) y se reportan extensas investigaciones relacionados con modificaciones ácidas en almidones de ñame, plátano, y maíz (3, 4, 6, 11-14). La modificación ácida puede cambiar las características morfológicas, cristalinas, propiedades de gelatinización y viscoelásticas de los gránulos (4, 15, 16). Dada que las características morfológicas, estructurales y funcionales de los almidones nativos dependen de la fuente vegetal que proceden, es importante entender cómo el tratamiento con ácido modificará y alterará la funcionalidad del gránulo. Por lo tanto, en el presente estudio se plantea evaluar el efecto del proceso de lintnerización en almidones nativos de yuca y ñame, y valorar su potencial uso en la industria de alimentos.

MATERIALES Y MÉTODOS

El almidón nativo de yuca fue suministrado por la empresa Almidones de Sucre S.A.S. El almidón nativo de ñame fue obtenido en la Planta de Operaciones Unitarias de la Universidad de Sucre (Colombia), mediante un equipo de burbujeo rediseñado por Salcedo *et al.* (17). El material vegetal utilizado en la investigación corresponde a la variedad de ñame *Dioscorea rotundata cv.* Espino, suministrado por productores locales en Sincelejo (Colombia).

Proceso de modificación del almidón

El proceso de modificación fue realizado según el método propuesto por Aparicio *et al.* (6). Una dispersión homogénea de 100 g de almidón de yuca y ñame de una pureza de 96,45% y 98,7% b.s., respectivamente, fue preparada con 100 g de almidón en base seca en 250 mL de agua con agitación a 100 rpm durante 10 minutos. 2, 4 y 6 g de HCl (0,2, 0,42 y 0,63 M) fueron adicionados a la dispersión de almidón, variando el tiempo de reacción. El proceso de modificación se realizó a temperatura de 35°C. Al final la suspensión fue ajustada a un pH a 6,0 con una solución de NaOH 2,0 M. El almidón obtenido fue lavado con agua destilada, sometido a un proceso de secado a 60°C y reducido de tamaño hasta pasar una malla No 100 (Norma ASTM).

Rendimiento y grado de hidrólisis

El rendimiento de almidón modificado producido fue estimado mediante la relación: almidón lintnerizado (g)/ almidón nativo (g). Los azúcares reductores fueron determinados por el método DNS (ácido 3,5-dinitrosalicílico) según Miller (18). El grado de hidrólisis fue expresado en términos de equivalentes de dextrosa (ED).

Microfotografía de barrido electrónico (SEM)

Las muestras fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido (JEOL, JSU-5600 LV, Japón) según el método propuesto por Atichokudomchai *et al.*, (7). Las muestras son fijadas en un portamuestras con cinta de carbón electroconductiva, cubiertas con una aleación de platino/oro. Las condiciones de observación de las muestras fueron establecidas a 15 KV, 30 mA y una ampliación de 1000X.

Espectroscopia FTIR

Los espectros de infrarrojo de los diferentes almidones fueron obtenidos en un espectrómetro FTIR (Thermo Scientific, Nicolet IS50 FT-IR, USA), en la región de 500 a 4000 cm^{-1} número de ondas, conducido por el software Thermo ScientificTM OMNICTM. Las muestras para medición fueron preparadas en una mezcla de almidón y bromuro de potasio en relación 1:5. Se recolectaron 32 barridos para cada muestra con una resolución de 4 cm^{-1} , a temperatura de 25°C (12).

Grado de cristalinidad (Difracción de rayos X)

Fue utilizado un difractómetro (Panalytical, X'Pert Pro MPD, Italy) equipado con una fuente de cobre operada a 40kV y 30 mA, con longitud de onda de 1,54 Å. Los datos se recolectaron en un intervalo 2 θ de 4-32° cada 0,1° a una velocidad de barrido de 0,5°/60s. El grado de cristalinidad fue cuantificado a partir de la relación de los picos de absorción de las regiones cristalinas respecto al área total de la muestra (Ec. 1), empleando herramientas de cálculo integral (16).

$$\text{Grado de Cristalinidad (\%)} = \left(\frac{A_c}{A_c + A_a} \right) * 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

La proporción de áreas cristalinas (A_c) y áreas amorfas (A_a), fueron determinadas mediante el procesamiento de los difractogramas con el programa Origin 8.0, (OriginLab Corp., USA).

Amilosa

El contenido de amilosa de las muestras de almidón (100 mg) fue analizado aplicando el método colorimétrico de yodo estandarizado (19). Se utilizó para la curva de calibración amilosa estándar de papa procedente de Sigma Aldrich (St Louis, MI USA). La absorbancia de las muestras de almidón-yodo se midió a 620 nm.

Comportamiento de la pasta en frío y caliente

Suspensiones de almidón al 4% p/v fueron estudiadas en un reómetro (Anton Paar, MCR 302, Austria) basados en el método descrito por Nasrin y Anal (19) con ligeras modificaciones, la suspensión se calentó hasta de 50°C durante 1,0 minutos, luego se elevó a 95°C manteniéndose 7,5 minutos, se enfrió hasta 50°C en 7,5 minutos y finalmente se

mantuvo a 50°C durante 2,0 minutos. La velocidad del husillo (Anton Paar, ST24-2D/2V, Austria) fue de 960 rpm durante los primeros 10 segundos para homogeneizar la dispersión, y luego se redujo a 160 rpm para el resto del ensayo.

Estabilidad al descongelamiento

Una suspensión de almidón al 2% (p/v) en agua destilada es sometida a agitación durante 15 minutos a temperatura de ebullición, seguida de un enfriamiento a temperatura ambiente, una muestra de 10 g de gel es depositada en tubos de centrifuga, para ser almacenados a -20°C durante 24 horas, las muestras congeladas fueron colocadas en un baño de agua a 30°C durante 90 minutos, posteriormente fueron centrifugadas a 1250 g durante 15 minutos. La estabilidad es calculada como porcentaje del agua liberada en el tiempo (20).

Capacidad de retención de agua (CRA), capacidad de absorción de agua (CAA) e índice de capacidad emulsificante (ICE)

La CRA se determinó homogeneizando una suspensión de almidón al 1% p/v durante una hora, sin ser sometida a estrés mecánico (21). La CRA se expresó como los gramos de agua retenida por gramo de muestra. La CAA en muestras de almidones fue determinada basada en la técnica descrita por Sosulski (22). El ICE fue estimada a partir del método propuesto por Falade y Ayetigbo (3) con ligeras modificaciones, utilizando 1,0 g de muestra al cual se le adiciona 25 mL de agua destilada, se mezcla con 25 mL de aceite vegetal y se homogeneiza durante un minuto a 10000 rpm en un Ultraturrax (Heidolph, Silent Crusher M, US). La emulsión es vertida en dos tubos de centrifuga (25mL por tubo) y centrifugada a 4000 rpm durante 10 minutos. El ICE se determina a partir de la relación, volumen de capa emulsionada y volumen total ocupado en el tubo.

Capacidad de absorción de aceite (CAAc) y solubilidad

La CAAc en muestras de almidones fueron determinadas basados en la técnica descrita por Sosulski (22). El porcentaje de solubilidad fue estimado de acuerdo a Nasrin y Anal (19) a temperatura de 60°C, a partir de la relación entre el peso de sobrenadante y peso de la muestra.

Diseño experimental

Para la experimentación fue establecido un diseño rotacional central compuesto con puntos axiales. Los factores y niveles establecidos en el estudio están definidos en la Tabla 1. Los resultados fueron analizados estadísticamente mediante análisis de varianza prueba de falta de ajuste y determinación de coeficientes de regresión utilizando el software Statgraphics Centurion XVI, versión 16.1.18. Los datos experimentales se ajustaron al siguiente modelo de segundo orden (Ec.2).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^2 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^2 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i \neq j=1} \beta_{ij} X_i X_j \quad (\text{Ec.2})$$

Donde β_0 , β_i , β_{ii} , β_{ij} son los coeficientes de regresión para el intercepto, términos de interacción lineales y cuadráticos, respectivamente y X es la variable independiente.

Tabla 1. Factores analizados y codificación de los niveles establecidos.

Factor	Símbolo	Bajo	Medio	Alto
Codificación		-1	0	+1
Relación HCl (M)/almidón (p/p)	X_1	2	4	6
Tiempo reacción (horas)	X_2	6	8	10

RESULTADOS

En la Tabla 2, se muestran los resultados del grado de hidrólisis y el porcentaje de rendimiento en almidones lintnerizados de yuca y ñame. La concentración de ácido y el tiempo de reacción no influyeron significativamente ($p > 0.05$) en el porcentaje de rendimiento (Tabla 3).

Tabla 2. Comportamiento en el porcentaje de rendimiento y grado de hidrólisis en el proceso de lintnerización en almidones nativos de yuca y ñame espino.

Tratamiento	X1	X2	Rendimiento (%)		ED (%)	
			Yuca	Ñame	Yuca	Ñame
AL1	-1	1	75.74	89.07	2.82	1.16
AL2	-1.41	0	83.79	92.77	1.04	1.18
AL3	0	0	82.87	90.57	3.53	1.35
AL4	-1	-1	87.88	81.16	2.33	1.10
AL5	0	0	84.72	92.74	2.67	1.29
AL6	0	1.41	75.51	82.63	3.20	1.33
AL7	1	-1	87.82	86.28	3.54	1.55
AL8	0	-1.41	84.72	89.98	2.13	1.29
AL9	1	1	76.34	85.37	4.40	1.63
AL10	1.41	0	80.90	90.05	4.53	1.72
Promedio			82.09±4.73	88.06±4.03	3.01±1.05	1.36±0.20

Los coeficientes de determinación, R^2 estimados para los modelos matemáticos que resumen el comportamiento en el rendimiento de almidones de yuca y ñame fueron del 0.90% y 0.75%, respectivamente (Tabla 3). La prueba de bondad de ajuste ($p>0.05$), nos permite inferir que los coeficientes de regresión estimados pueden describir adecuadamente los modelos seleccionados, el porcentaje de rendimiento en almidones de yuca osciló entre 75.51 y 87.82%. Los modelos matemáticos estima-

dos registraron un coeficiente de determinación de 91.50 y 98.95% en el comportamiento del grado de hidrólisis en almidones lintnerizados de yuca y ñame, respectivamente. En relación a la prueba de falta de ajuste, se infiere que los coeficientes de regresión describen adecuadamente los modelos estimados ($p>0.05$). No obstante, los almidones nativos de yuca exhibieron una mayor producción en el porcentaje de equivalentes de dextrosa respecto a los almidones de ñame.

Tabla 3. Efectos del modelo de regresión para rendimiento de almidón y grado de hidrólisis.

Coef. de regresión	R (%)		ED (%)		CRA		CAA		CAAc		Solub.	
	Y	Ñ	Y	Ñ	Ñ	Y	Ñ	Y	Ñ	Y	Ñ	Y
β_0	83.79	81.68	3.09	1.31	92.13	66.85	97.78	64.51	0.84	0.69	3.46	2.03
β_1	-0.44	1.46	0.79*	0.21*	1.47	-2.83	2.34	2.05	0.02	0.04*	0.05	0.09
β_2	-4.58	0.99	0.32	---	3.59	2.71	4.30*	6.1*	-0.03	-0.02	0.19*	0.10
β_{12}	---	-2.20	0.09	-0.01	-5.10	4.90	1.70	-1.12	0.01	0.05*	-0.86	-0.54*
β_{11}	-0.55	1.64	0.16	0.06	-2.80	-1.55	-4.09	0.01	0.02	-0.03	-0.05	0.01
β_{22}	-1.67	3.61	-0.11	---	-4.86	8.00	3.54	0.13	-0.01	0.00	0.77*	-0.47*
R ²	0.90	0.75	0.92	0.98	0.78	0.79	0.87	0.81	0.79	0.86	0.97	0.96
Falta de ajuste (valor p)	0.43	0.33	0.90	0.14	0.22	0.62	0.72	0.57	0.61	0.09	0.44	0.37

*Factores con efecto significativo a $p<0.05$, 1: tiempo, 2: Relación HCl (M)/almidón (p/p), R: Rendimiento, Y: yuca, Ñ: ñame, Solub: Solubilidad

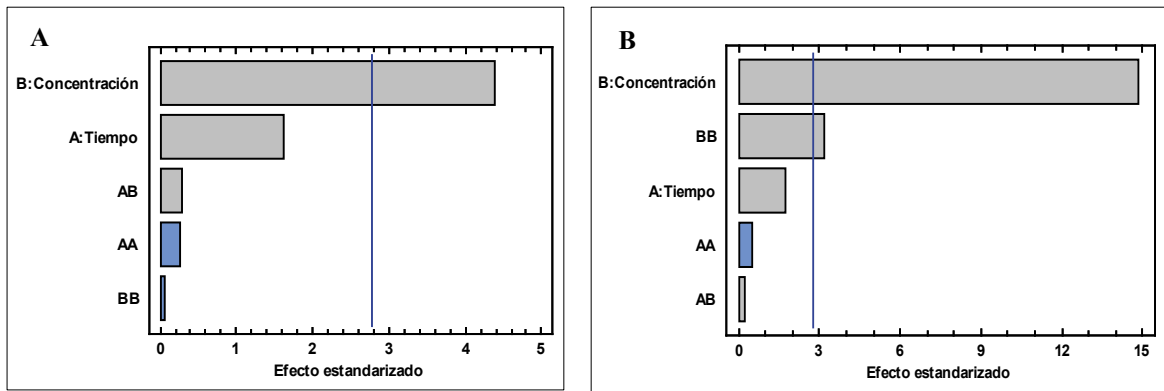


Figura 1. Diagrama de Pareto para grado de hidrólisis en almidones de: A) Yuca, B) Ñame.

La concentración de ácido, influyó significativamente ($p < 0.05$) en el grado de hidrólisis de los almidones nativos de yuca y ñame (Figura 1, Tabla 3), no presentando interacciones entre las variables

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

La Figura 2 muestra los espectros de FTIRs de almidones nativos y lintnerizados de yuca (Figura 2A) y ñame (Figura 2B) correspondientes a los tratamientos AL No. 4, AL No. 5 y AL No. 9.

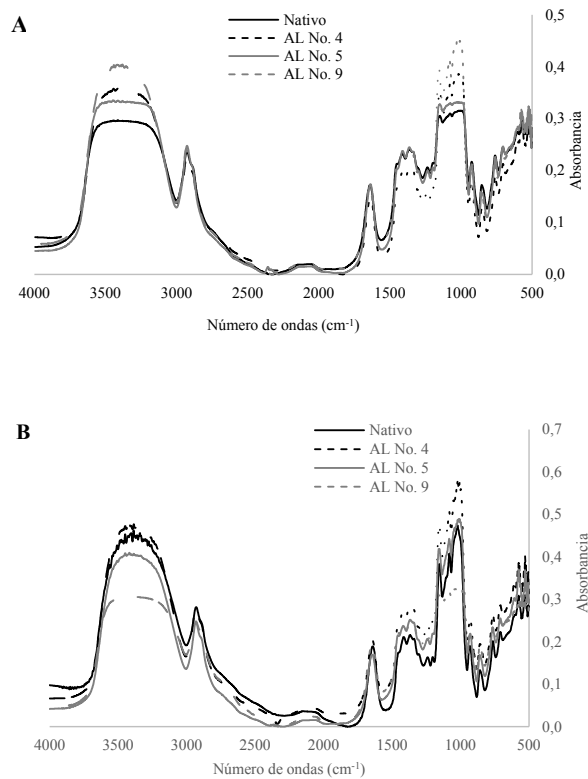


Figura 2. Espectros FT-IR de almidones nativos y lintnerizados: A) Yuca, B) Ñame.

Los patrones de difracción de rayos X en almidones nativos y lintnerizados de yuca y ñame se muestran en la Figura 3. Los almidones de yuca presentaron un patrón de difracción tipo A (Figura 3A), con picos de mayor intensidad en los ángulos 2θ de 15° , 17° , 18° y 23° (9), que corresponden a las dobles hélices empaquetadas en forma monoclinica y con presencia en su estructura entre 4-8 moléculas de agua. Los almidones de ñame presentaron un patrón de difracción tipo B (Figura 3B) debido a la presencia de picos característicos de mayor intensidad en los ángulos 2θ de 6° , 15° , 17° , 22° y 24° , que responden a las dobles hélices arregladas en forma hexagonal y con presencia en su estructura de 36 moléculas de agua (27).

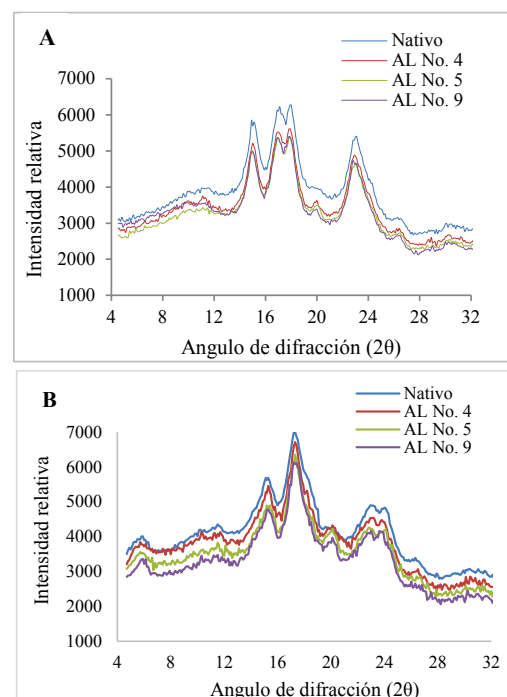


Figura 3. Difractogramas Rayos X en almidones nativos y lintnerizados: A) Yuca, B) Ñame.

Microfotografía de barrido electrónico (SEM)

Las microfotografías de almidones nativos y lintnerizados de las especies de yuca y ñame, se muestran en la Figura 4. Los gránulos de almidón nativo de yuca presentan formas esféricas, ovoides,

y otros gránulos formas irregulares (Figura 1A). Se observa claramente la diferencia en la morfología entre los gránulos de almidón de las especies de yuca y ñame espino. Estos últimos presentan forma ovoide, elíptica, esférica e irregular (Figura 2A).

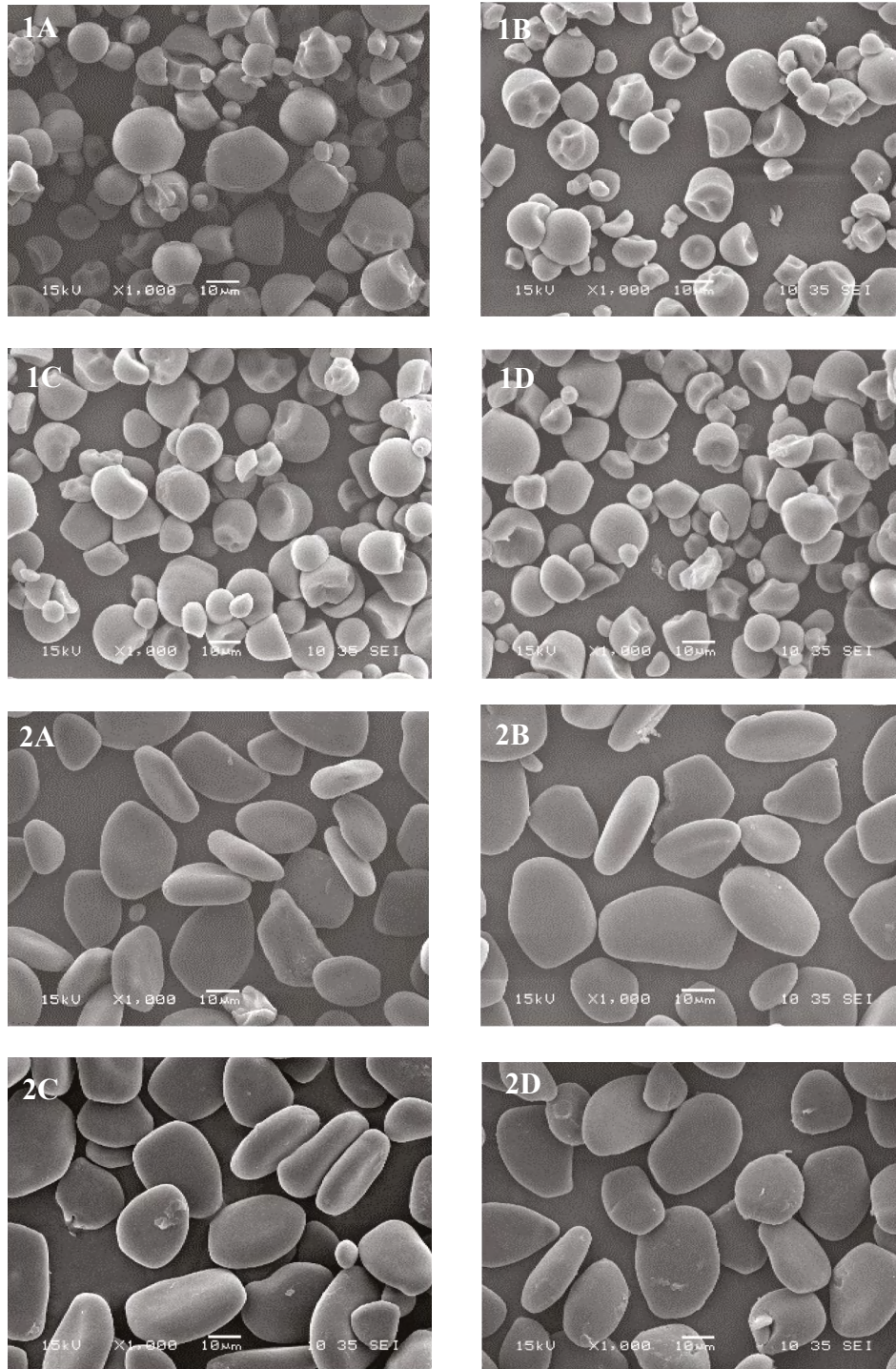


Figura 4. Microfotografías de gránulos de almidones: 1A) Nativo de yuca, 1B) Lintnerizado yuca ALNo. 4, 1C) Lintnerizado yuca ALNo. 5, 1D) Lintnerizado yuca ALNo. 9, 2A) Nativo de ñame, 2B) Lintnerizado ñame No. 4, 2C) Lintnerizado ñame No. 5, 2D) Lintnerizado ñame ALNo. 9.

Comportamiento de la pasta en frío y caliente

La Figura 5 y Tabla 4 muestran el comportamiento de suspensiones de almidones de yuca y ñame,

durante ciclos de calentamiento-enfriamiento. Se observa un ligero aumento en la temperatura inicial de gelatinización de los almidones lintnerizados de yuca, respecto a la estimada en los nativos.

Tabla 4. Características estructurales y reológicas de suspensiones de almidones nativos y modificados de yuca y ñame espino.

Tratamiento	GC	Amilosa (%)	A	B	C	D	E	F	Sinéresis (%)
Nativo	0.54 ± 0.11	19.46 ± 0.29	67.6	2726.0	1408.3	1981	745.1	1748.6	2.46 ± 0.54
AL No. 4	0.55 ± 0.06	18.88 ± 0.17	68.2	1021.1	597.9	685.4	335.6	634.8	6.74 ± 1.20
AL No. 5	0.56 ± 0.03	18.64 ± 0.11	68.1	329.6	112.4	148.9	180.7	253.78	9.18 ± 1.87
AL No. 9	0.56 ± 0.04	18.75 ± 0.10	67.9	338.7	113.2	157.7	181.4	262.67	13.35 ± 1.32

Nativo	0.53 ± 0.10	23.54 ± 0.25	81.2	2654	2732	3701	1047	505	4.82 ± 0.84
AL No. 4	0.53 ± 0.07	23.44 ± 0.12	80.3	1805	1713	2900	1095	184	6.84 ± 1.03
AL No. 5	0.54 ± 0.13	23.34 ± 0.18	80.2	1510	1506	2489	979	52	7.34 ± 1.28
AL No. 9	0.55 ± 0.08	22.70 ± 0.10	79.6	1039	1036	1578	539	45.3	8.03 ± 1.17

GC: Grado de cristalinidad (%); A: Temperatura inicial de pasta (°C); B: Máxima viscosidad (cP); C: Viscosidad a 95°C (cP); D: Viscosidad final (cP); E: Asentamiento (setback); F: Estabilidad (breakdown); AL No: almidón lintnerizados.

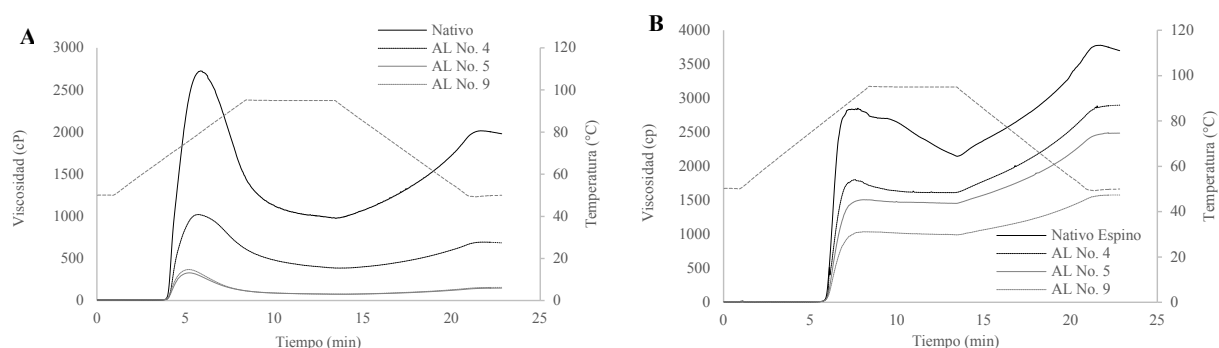


Figura 5. Viscoamilogramas de almidones nativos y lintnerizados: A) Yuca, B) Ñame.

Capacidad de retención de agua (CRA), capacidad de absorción de agua (CAA) e índice de capacidad emulsificante (ICE)

La Tabla 5 muestra los resultados de CRA, CAA y CE en almidones lintnerizados yuca y

ñame. Por lo general los almidones modificados de ñame presentan una mayor CRA, Solubilidad, CAA y CAAC que los almidones modificados de yuca. Asimismo, los valores de ICE en almidones modificados de yuca son superiores a los de ñame.

Tabla 5. Capacidad de retención de agua (CRA), capacidad de absorción de agua (CAA) e índice de capacidad emulsificante (ICE) en almidones lintnerizados de yuca y ñame.

Tratamiento	CRA (%)		CAA (%)		ICE		CAAC (g/g)		Solubilidad (%)	
	Yuca	Ñame	Yuca	Ñame	Yuca	Ñame	Yuca	Ñame	Yuca	Ñame
AL1	85.54±0.42	92.81±0.59	72.05±1.12	111.81±2.02	0.42±0.01	0.14±0.02	0.68±0.04	0.73±0.11	0.86±0.02	2.05±0.07
AL2	77.99±0.91	84.76±1.60	68.29±1.34	90.81±1.94	0.43±0.03	0.14±0.01	0.64±0.01	0.82±0.01	1.32±0.03	2.25±0.07
AL3	70.81±1.01	93.66±1.55	61.48±0.32	95.60±2.12	0.43±0.23	0.09±0.00	0.70±0.03	0.87±0.05	2.09±0.05	3.55±0.21
AL4	73.08±0.6	79.12±1.10	58.27±0.94	93.22±1.43	0.43±0.01	0.18±0.01	0.64±0.04±0.01	0.87±0.01	0.84±0.02±0.00	1.69±0.01
AL5	62.96±0.72	90.61±2.41	67.54	101.97	0.40±0.03	0.14±0.01	0.69±0.03	0.82±0.01	1.98±0.04	3.37±0.65
AL6	86.48±0.40	82.93±0.29	70.03±1.10	107.72±1.58	0.56±0.02	0.15±0.02	0.65±0.03	0.81±0.01	1.39±0.02	2.25±0.07
AL7	72.18±0.41	85.01±2.04	59.41±0.86	105.55±2.87	0.52±0.02	0.29±0.01	0.82±0.01	0.88±0.01	1.03±0.02	1.75±0.07
AL8	84.36±0.38	74.01±0.01	55.06±0.21	96.93±1.97	0.59±±0.01	0.25±0.02	0.77±0.04	0.87±0.02	0.88±0.04	1.49±0.01
AL9	78.42±0.72	87.49±0.05	73.26±1.03	107.75±1.98	0.56±0.02	0.16±0.01	0.72±0.01	0.85±0.02	1.12±0.05	1.89±0.39
AL10	74.01±1.05	81.94±0.75	65.02±0.33	104.34±2.65	0.45±0.01	0.27±0.01	0.89±0.03	0.91±0.03	1.12±0.04	1.89±0.01
Nativo	89.91±0.25	100.25±0.12	75.49±1.54	113.56±2.50	0.14±0.01	0.04±0.00	0.98±0.02	0.91±0.02	0.21±0.01	0.40±0.02

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Grado de hidrólisis y rendimiento

En almidones de yuca el porcentaje de rendimiento osciló entre 75.51 y 87.82%, a diferencia del estimado para almidones lintnerizados de ñame donde se obtuvo un mayor rendimiento, entre 81.16 y 92.77%, presentándose diferencia significativa entre las medias ($p=0.006$). Esta diferencia puede ser explicada por las propiedades estructurales y moleculares características de los almidones nativos de cada especie (5). Sin embargo, estos valores son similares a los reportados en almidones de batata y ñame, hidrolizados con ácido clorhídrico durante 24 horas (4, 23). Los %ED oscilaron entre 4.53 - 1.04 y 1.72 - 1.10 para almidones lintnerizados de yuca y ñame respectivamente, presentados diferencia significativa entre las medias ($p=0.001$). De acuerdo al modelo estadístico el factor que tuvo un efecto significativo sobre los %ED ($p<0.05$) es el tiempo de hidrólisis (Tabla 3)

Kim *et al.*, (11) señala que el tipo y concentración de ácido, son importantes en dictaminar el rendimiento y estado de almidones lintnerizados durante la reacción. No obstante, los almidones nativos de yuca exhibieron una mayor producción en el porcentaje de equivalentes de dextrosa respecto a los almidones de ñame. Las diferencias en la velocidad y grado de hidrólisis entre almidones de diferentes especies de tubérculos, se han atribuido a diferencias en el tamaño del gránulo y ramificaciones e interacciones de las cadenas dentro de los dominios amorfos y cristalinos del gránulo (5, 24). Asimismo, se reporta que el aumento en el grado de hidrólisis depende del contenido de amilosa y del contenido de almidón de rápida digestión influido por la acción del ácido clorhídrico sobre los gránulos (25).

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

Luego de la hidrólisis ácida en los almidones se observó una variación en las señales de absorbancia alrededor de la banda 3400 cm^{-1} que corresponde a enlaces hidrógeno de grupos hidroxilos, y en las bandas 1658 y 1465 cm^{-1} relacionadas con enlaces O-H de agua debido al aumento en la tensión en la estructura del almidón (26). Las señales de absorbancia alrededor de 3389 cm^{-1} y 2930 cm^{-1} se puede asignar a enlaces O-H y C-H (19), respectivamente. En la región de la banda de 1010 cm^{-1} a 1097 cm^{-1} los

números de onda para el estiramiento de los enlaces C-O y C-O-H, muestran una variación en las señales de absorbancia de los almidones lintnerizados, indicando una mayor tensión. Las bandas 1222 , 1300 , 1530 y 1638 cm^{-1} fueron más pronunciadas, se asocian a grupos conjugados carbonilo o carboxilo y vibraciones C-O (14). Todas estas observaciones sugieren los cambios producidos por la hidrólisis ácida en la estructura y enlaces de los gránulos de almidón.

Difracción de rayos X

Resultados similares fueron reportados en estudios donde el patrón tipo A incluía almidón nativo de la especie *Manihot* (9); mientras que el tipo B está representado por almidones nativos de diferentes especies de ñame entre ellas *Dioscorea alata* (4). El grado de cristalinidad de los almidones modificados tiene una tendencia a aumentar con respecto al almidón nativo, no mostrando diferencias significativas entre los tratamientos (Tabla 4), se presenta un leve aumento con la extensión de la modificación. También, se puede percibir que una reducción del contenido de amilosa conduce a un aumento de la cristalinidad.

Microfotografía de barrido electrónico (SEM)

Shandu *et al.*, (21) citan que el gránulo de almidón ostenta diferentes formas y tamaños, en función de la especie vegetal de la que procede. Además, resaltan que la forma y tamaño del gránulo son determinantes en la funcionalidad del almidón, lo cual afecta propiedades como la solubilidad, estabilidad a la interfase aceite-agua y el poder de hinchamiento.

Las imágenes muestran que durante el proceso de lintnerización, la reacción con HCl no provocó cambios en la superficie granular de almidón de yuca (Figuras 1B-1D), observaciones similares fueron descritas por Atichokudomchai *et al.*, (7), quienes encontraron que la superficie del almidón modificado de yuca después de 12 h de hidrólisis ácida, permaneció lisa. En otro estudio se anotó que la superficie de los gránulos de almidón lintnerizado de maíz ceroso mantuvo su morfología intacta después de 8 horas de tratamiento (21). No obstante, se evidencian pequeñas laceraciones en la superficie granular de almidones modificados de ñame (Figuras 2B-2D). Esta diferencia en los cambios morfológicos de los gránulos de almidón modificado de yuca y ñame, probablemente se relacione con el contenido de amilosa disponible en

cada especie. Ligeras alteraciones en la superficie lisa del almidón modificado de ñame después de 24 horas de hidrólisis ácida fueron descritas por Shujun *et al.* (27). Wang y Copeland (25) argumentan que éstos cambios pueden estar asociados a la liberación y asociación de cadenas cortas de amilosa durante la reacción ácida. Además, se resalta que el proceso de hidrólisis inicia con la destrucción parcial de la estructura granular preferentemente en las zonas amorfas permaneciendo intactas las zonas cristalinas (5).

Se ha encontrado que el tiempo de tratamiento con ácido provoca cambios significativos en la degradación de las zonas amorfas, afectando la forma y cristalinidad de los gránulos de almidón (6). Estudios reportan alteraciones severas en la superficie granular del almidón como por el ataque de iones hidrogeno cuando fueron sometidos a largos periodos de hidrólisis (13, 28). En almidón de ñame lintnerizado se advierten fisuras o bordes grabados debido al proceso de hidrólisis de las cadenas laterales de la capa del gránulo, alterando así la estructura superficial del gránulo (3).

Comportamiento de la pasta en frío y caliente

El aumento de la temperatura puede ser un indicio de la formación de cristales más perfectos, unidades de cadenas más largas o un tamaño más grande del cristal. Miao *et al.*, (16) argumentan que la temperatura de formación de pasta de almidones modificados de maíz ceroso estuvo influenciada por la arquitectura de la región cristalina, que corresponde a la distribución de cadenas cortas, y no al grado de cristalinidad sujeto a la relación amilosa/amilopectina. Un comportamiento similar fue reportado en almidones lintnerizados de yuca (8). Asimismo, Beninca *et al.*, (10) describieron un aumento de la temperatura de gelatinización de 67.7 a 69°C, en almidones de yuca tratados con HCl durante 8 horas. Además, en los gránulos tratados de ñame se detectó una disminución de la temperatura de gelatinización, que se puede relacionar con la reducción del contenido de amilosa, un aumento del grado cristalinidad, expresado en una mayor asociación de las macromoléculas al interior del gránulo (29). Autores asocian el descenso de la temperatura de gelatinización en almidones lintnerizados de maíz a la estructura de doble hélice de amilosa (30). Asimismo, se especifica que los parámetros de gelatinización pueden ser controlados por la estructura molecular de la amilopectina, compo-

sición de almidón (relación amilosa/amilopectina), complejo amilosa-lípido, arquitectura del gránulo o una combinación de los mismos (16).

El proceso de lintnerización disminuyó significativamente la viscosidad máxima, posiblemente por el aumento del grado de recristalización de amilosa por hidrólisis ácida, debido a que las dobles hélices de amilosa no se funden durante el calentamiento ocasionado que los gránulos reduzcan la capacidad para absorber, retener agua, e hincharse (30). Se ha reportado descenso de la viscosidad máxima en almidones lintnerizados de maíz ceroso, yuca, ñame y plátano (10, 12, 21). La diferencia de la viscosidad a 50°C con respecto a la viscosidad máxima es denominada “asentamiento o setback”, y se relaciona con la capacidad de los almidones al proceso de retrogradación. La reducción de los valores de asentamiento, probablemente se presente por la introducción de grupos sustituyentes en los derivados modificados y esto restringe la tendencia de las moléculas para alinear durante el enfriamiento (31). Cada almidón tiene una tendencia diferente a la retrogradación, la cual está relacionada con su contenido de amilosa, la longitud de esta molécula y el estado de dispersión de las cadenas lineales (29). Esto puede explicar la característica de alta retrogradación de los almidones de ñame, lo cuales ostentan mayor contenido de amilosa, facilitando el reordenamiento de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas del gránulo. La estabilidad “o breakdown” permite evaluar la diferencia entre la viscosidad alcanzada al final del periodo de calentamiento con respecto al pico máximo (14). Esta diferencia disminuye significativamente en los almidones tratados, adquiriendo los gránulos estabilidad a los esfuerzos de deformación durante la cocción. Franco *et al.*, (9) han sugerido una mayor estabilidad interna de los gránulos de almidones hidrolizados de yuca. Los almidones de ñame tienden a presentar menores valores de breakdown, siendo más estables respecto a los almidones tratados de yuca. Esto se puede explicar dado que gránulos de almidón de yuca tienden a ser más frágiles, se destruyen fácilmente y son más susceptibles a la ruptura por las fuerzas térmicas y mecánicas aplicadas (29).

Estabilidad al descongelamiento

La estabilidad al descongelamiento consiste en verificar el agua expulsada (sinéresis) contenida en los geles como consecuencia de la reorganización de las moléculas del almidón. Los almidones lint-

nerizados presentaron un aumento significativo ($p < 0.05$) en el porcentaje de sinéresis con respecto a los almidones nativos, mostrando una menor estabilidad al ciclo congelación-descongelación (Tabla 4). Este fenómeno puede atribuirse a una degradación parcial de constituyentes macromoleculares del almidón durante la hidrólisis ácida (28). Según estos autores, la fragmentación de las cadenas de almidón durante el tratamiento está asociada a una mayor liberación de agua, debido a la re-asociación molecular intensiva. Resultados similares han sido reportados en almidones lintnerizados de pinhao y semilla de jaca (20, 28).

Capacidad de retención de agua (CRA), capacidad de absorción de agua (CAA) e índice de capacidad emulsificante (ICE)

Los almidones modificados de ñame presentaron una mayor CRA, respecto a los almidones de yuca. Sin embargo, el modelo estadístico no mostró efecto significativo de las variables estudiadas sobre la CRA (Tabla 3). Mutungi *et al.*, (32) citan que la CRA se reduce a medida que el tiempo de hidrólisis ácida es prolongado. Wang y Copeland (25) resaltan que la CRA en almidones hidrolizados con ácido está altamente relacionada con el contenido de amilosa, y varía en gran medida con la fuente de almidón. Además, se observa una disminución de la CRA, expresado en la baja viscosidad de las suspensiones de los almidones tratados, respecto a los almidones nativos, como se muestra en los viscoamilogramas (Figura 5). Resultados similares han sido reportados en almidones de yuca, señalando una relación inversa entre la unión de moléculas de agua y la despolimerización de cadenas largas de polímeros en los gránulos de almidón durante la reacción ácida (32).

La concentración de ácido ejerció un efecto significativo ($P < 0.05$) sobre el CAA (Tabla 3). Los almidones lintnerizados de ñame presentaron mayor CAA, en comparación con los almidones lintnerizados de yuca. El contenido de amilosa se relaciona con la facultad de asociación de moléculas de agua al gránulo de almidón, presentando los almidones de ñame una mayor ramificación del área amorfa. Asimismo, se observa que los almidones nativos presentan una mayor CAA que los modificados, producto de la hidrólisis ácida. Resultados similares han sido reportados en almidones lintnerizados de ñame, batata y maíz (21, 23, 3). La reducción de la CAA está unida a la pérdida del

material amorfo, que se refleja en el aumento de la región cristalina la cual se representa en el análisis infrarrojo de los almidones y en el aumento del grado de cristalinidad. Asimismo, Lawal (31) y Sandhu *et al.*, (21) citan que durante el proceso de hidrólisis el ácido pudo haber desnaturalizado la estructura del almidón, disminuyendo los sitios hidrofílicos. A su vez se puede producir un debilitamiento de las fuerzas asociativas entre polímeros y reducción de la región amorfa, fenómenos responsables de una baja absorción de agua.

El tiempo de hidrolisis presentó efecto significativo sobre el ICE ($p < 0.05$) en los almidones lintnerizados de ñame, mostrando una disminución al aumentar este factor. En el caso de la yuca no se presentó ningún efecto por parte del tiempo y la concentración de ácido. Estas discrepancias pueden ser explicadas por el contenido proteico característico de cada especie, dado que las proteínas se utilizan como formadoras de emulsión y agentes estabilizantes (33). Además, se observa que el proceso de lintnerización produjo un aumento significativo en el ICE con respecto a los almidones nativos. Comportamientos similares han sido evaluados en almidones de ñame (*Dioscorea rotundata*, *D. cayenensis*) hidrolizados con ácido clorhídrico durante 192 horas. Koxsel *et al.*, (33) también reportan un aumento significativo en la capacidad emulsificante de almidones lintnerizados de maíz para un tiempo de reacción de 4 horas. Otros autores señalan que los gránulos hidrolizados de almidón pueden sufrir cambios morfológicos y estructurales, mejorando la capacidad para permanecer en la interface aceite-agua, disminuyendo la precipitación a la sedimentación y aumentando la formación de emulsión (34). Koxsel *et al.*, (33) citan que una mejora de la ICE en almidones lintnerizados posiblemente se explique por la despolimerización de la cadena de almidón, en la conversión a equivalente de dextrosa, ocasionando una reducción en el peso molecular promedio del gránulo que lo hace más estable en la interface aceite con otros componentes.

Capacidad de absorción de aceite (CAAc) y solubilidad

De acuerdo al modelo estadístico solamente para el almidón lintnerizado de yuca (Tabla 3), los factores presentaron efecto significativo ($P < 0.05$) sobre el CAAc son el tiempo de hidrólisis y el efecto combinado tiempo de hidrólisis, concentración de ácido. El proceso de modificación produjo una

disminución en la CAAc en comparación con los almidones nativos. Este mismo comportamiento fue registrado por Lawal *et al.*, (15) en almidones nativos de maíz híbrido hidrolizado con HCl durante 24 horas. Falade y Ayetigbo (3) reportan un comportamiento similar en almidones de ñame (*D. alata*, *D. cayenensis*) con ácido diluido durante 192 horas. Ellos citan que la disminución de la CAAc en los almidones modificados, se presente probablemente como resultado de leves alteraciones en la morfología del gránulo de almidón disminuyendo la densidad de los residuos lipófilos en la superficie del mismo. Además, Lawal *et al.*, (15) sugieren que un aumento en la cristalinidad de los almidones debido a la reacción con HCl diluido, genera una barrera a la transferencia de aceite al interior del gránulo. No obstante, los almidones modificados de ñame ostentan un ligero aumento en la CAAc, respecto a los almidones modificados de yuca. Esta diferencia puede estar relacionada a las alteraciones morfológicas y estructurales que sufre el gránulo durante la hidrólisis ácida, dependientes de características intrínsecas de los almidones nativos de cada especie como tamaño del gránulo, relación amilosa/amilopectina y fuerzas intra e intermoleculares (3).

El modelo estadístico mostro que el factor concentración de ácido y el factor cuadrático de la concentración de ácido tuvieron un efecto significativo ($P < 0.05$) sobre la solubilidad del almidón lintnerizado de ñame, la interacción de los factores concentración de ácido y tiempo de hidrólisis, y el factor cuadrático de la concentración presentaron efecto significativo sobre la solubilidad del almidón lintnerizado de yuca (Tabla 3). La solubilidad en almidones lintnerizados de yuca osciló entre 0.84 – 2.09%, siendo superior al cuantificado en los almidones hidrolizados de ñame que varió de 1.49 – 3.55%. El comportamiento de solubilidad en los almidones depende del contenido de amilosa, del contenido de lípidos, estructura del gránulo, complejo amilosa-lípido y lixiviación de la amilosa (21). Se ha identificado un aumento en la solubilidad de almidones hidrolizados tratados con HCL en almidones lintnerizados maíz ceroso, pinhão y plátano (6, 20, 21). Este aumento probablemente se deba a la formación de fracciones lineales de bajo peso molecular con el posterior incremento de grupos hidroxilos, los cuales tienen la capacidad para retener las moléculas de agua por medio de enlaces de hidrógeno, facilitando la solubilidad de los gránulos en agua (21).

CONCLUSIONES

Los almidones nativos de yuca y ñame presentan diferentes grados de cristalinidad, debido a su conformación estructural (arreglo amilosa-amilopectina), que le confieren cierto grado de resistencia durante la hidrólisis ácida. El proceso de lintnerización en los almidones de yuca y ñame afecta principalmente la parte amorfa del gránulo, reflejado en la disminución del contenido de amilosa, corrosión leve en la superficie de los gránulos y aumento del grado de cristalinidad. La conformación estructural de los almidones resultó afectada por la concentración de ácido y tiempo de reacción, lo que se evidencia en el aumento de la solubilidad y capacidad emulsificante, y una disminución del pico de viscosidad máxima como pérdida en la capacidad de absorción y retención de agua.

Los almidones lintnerizados alcanzan una mayor estabilidad durante el calentamiento, lo que sugiere su posible uso como espesantes en productos sometidos a cocción, tales como sopas deshidratadas, caldos y salsas. El aumento de la cristalinidad en los almidones modificados indica un efecto en la disminución de la viscosidad final y del proceso de retrogradación, resultados que posibilitan su uso en la formulación de alimentos de textura suave como productos de panadería.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (COLCIENCIAS) y a la Gobernación de Sucre, el apoyo económico del proyecto de investigación radicado en el Acuerdo No. 005 del 19 de Julio de 2013, a través de convocatorias del Sistema General de Regalías.

REFERENCIAS

1. Wang S, Gao, W, Liu H, Chen H, Yu, J, Xiao P. Studies on the physicochemical, morphological, thermal and crystalline properties of starches separated from different *Dioscorea opposita* cultivars. *Food Chem.* 2006; 99: 38-44.
2. Vargas AP, Hernández VD. Harinas y almidones de yuca, ñame, camote y ñampí: Propiedades funcionales y posibles aplicaciones en la industria alimentaria. *Tecnol. Marcha.* 2012; 26(1): 37-45.
3. Falade OK, Ayetigbo EO. Effects of annealing, acid hydrolysis and citric acid modifications on physical and functional properties of starches from four yam (*Dioscorea spp.*) cultivars. *Food Hydrocolloids.* 2015; 43(1): 529-539.
4. Wang S, Yu J, Yu J, Chen H, Pang J. The effect of acid hydrolysis on morphological and crystalline properties of *Rhizoma Dioscorea* starch. *Food Hydrocolloid.* 2007; 21(7): 1217-1222.

5. Jayakody, L., Hoover, R. The effect of lintnerization on cereal starch granules. *Food Res Int*, 2002; 35(7): 665-680.
6. Aparicio S, Zaragoza V, Perucini A, Páramo C, Aguirre C, Ramírez H, Bello P. Lintnerization of banana starch isolated from underutilized variety: morphological, thermal, functional properties, and digestibility. *CyTA*. 2014;13(1): 3-9.
7. Atichokudomchai N, Shobsngob S, Varavinit S. Morphological properties of acid-modified tapioca starch. *Starch/Stärke*, 2000; 52(8): 283-289.
8. Atichokudomchai N, Varavinit S, Chinachoti P. A study of annealing and freeze-thaw stability of acid-modified tapioca starches by Differential Scanning Calorimetry (DSC). *Starch/Stärke*. 2002; 54 (8): 343-349.
9. Franco CM, Cabral RA, Tavares DQ. Structural and physicochemical characteristics of lintnerized native and sour cassava starches. *Starch/Stärke*, 2002; 54: 469-475.
10. Beninca C, Denck C, Lacerda G, Silva CFM, Bannach G, Schnitzler E. The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperature. *Thermochim Acta*. 2013; 552(20): 65-69.
11. Kim HY, Lee JH, Kim JY, Lim WJ, Lim ST. Characterization of nanoparticles prepared by acid hydrolysis of various starches. *Starch/Stärke*. 2012; 64: 367-373.
12. Rivas GM, Méndez MG, Sánchez RM, Núñez SM, Bello PL. Caracterización morfológica, molecular y fisicoquímica del almidón de plátano oxidado y lintnerizado. *Agrociencia*. 2008; 42: 487-497.
13. Singh S, Singh N, Taik LS. A comparison of native and acid thinned normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. *LWT-Food Sci Technol*. 2007; 40(9): 1527-1536.
14. Wang J, Tang X, Chen P, Huang H. Changes in resistant starch from two banana cultivars during postharvest storage. *Food Chem*. 2014; 156(1): 319-325.
15. Lawal O, Adebowale K, Ogunsanwo B, Barba L, Ilo N. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties. *Int. J. Biol. Macromol*. 2005; 35: 71-79.
16. Miao M, Jiang B, Zhang T, Jin Z, Mu Z. Impact of mild acid hydrolysis on structure and digestion properties of waxy maize starch. *Food Chem*. 2011; 126(2): 506-513.
17. Salcedo MJ, Chávez GD, Lozano RE, Fernández QA. Rediseño y evaluación de un sistema para obtención de almidón de ñame y subproductos. *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*. 2014; 67(2): 361-364.
18. Miller GL. Dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem*. 1959; 31(3): 426-428.
19. Nasrin TAA, Anal AK. Resistant starch III from culled banana and its functional properties in fish oil emulsion. *Food Hydrocolloids*. 2014; 35(1): 403-409.
20. Thys SR, Aires GA, Marczak F L, Noreña ZC. The effect of acid hydrolysis on the technological functional properties of pinhão (*Araucaria brasiliensis*) starch. *Food Sci Technol*. 2013; 33(1): 89-94.
21. Sandhu KS, Singh N, Lim ST. A comparison of native and acid thinned normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. *LWT-Food Sci Technol*. 2007; 40(1): 1527-1536.
22. Sosulski FW. The centrifuge methods for determining flour absorption in hard red spring wheat. *Cereal Chem*. 1962; 39: 344-350.
23. Olorunsola E, Isah A, Allagh T. Effects of varying conditions of acid hydrolysis on some physicochemical properties of *Ipomoea batatas* starch. *Nig. Journ. Pharm. Sci*. 2011; 9(2): 73-80.
24. Singh V, Ali SZ. Acid degradation of starch. The effect of acid and starch type. *Carbohydr. Polym*. 2000; 41: 191-195.
25. Wang SJ, Copeland L. New insights into loss of swelling power and pasting profiles of acid hydrolyzed starch granules. *Starch/Stärke*, 2012; 64(7): 538-544.
26. Mathew S, Abraham TE. Characterization of ferulic acid incorporated starch – chitosan blend films. *Food hydrocolloids*. 2008; 22(5): 826-883.
27. Shujun W, Jinglin Y, Wenyuan G, Jiping P, Hongyan L, Jiugao Y. Granule structural changes in native Chinese Yam (*Dioscorea opposita Thunb var. Anguo*) starch during acid hydrolysis. *Carbohydr. Polym*. 2007; 69(1): 286-292.
28. Dutta H, Kumar PS, Kalita D, Lata MC. Effect of acid concentration and treatment time on acid-alcohol modified jackfruit seed starch properties. *Food Chem*. 2011; 128(1): 284-291.
29. Bou L, Vizcarrondo C, Rincón A, Padilla F. Evaluación de harinas y almidones de mapuey (*Dioscorea trifida*), variedades blanco y morado. *ALAN*. 2006; 56(4): 375-383.
30. Chung HJ, Jeong HY, Lim ST. Effects of acid hydrolysis and defatting on crystallinity and pasting properties of freeze-thawed high amylose corn starch. *Carbohydr. Polym*. 2003; 54 (1): 449-455.
31. Lawal OS. Composition, physicochemical properties and retrogradation characteristics of native, oxidized, acetylated and acid thinned new cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) starch. *Food Chem*. 2004; 87: 205-218.
32. Mutungi C, Onyango C, Rost F, Doert T, Jaros D, Rohma H. Structural and physicochemical properties and in vitro digestibility of recrystallized linear α -D (1-4) glucans derived from mild-acid-modified cassava starch. *Food Res. Int*. 2010; 43(4): 1144-1154.
33. Koksels H, Ozturk S, Kahraman S, Basman A, Ozboy O, Ryu G. Evaluation of molecular weight distribution, pasting and functional properties, and enzyme resistant starch content of acid-modified corn starches. *Food Sci. Biotechnol*. 2008; 17(4): 755-760.
34. Dunder AN, Gocmen D. Effects of autoclaving temperature and storing time on resistant starch formation and its functional and physicochemical properties. *Carbohydr. Polym*. 2013; 97: 764-771.