

CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA, MOLECULAR Y FISICOQUÍMICA DEL ALMIDÓN DE PLÁTANO OXIDADO Y LINTNERIZADO

MORPHOLOGICAL MOLECULAR AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF OXIDIZED AND LINTNERIZED BANANA STARCH

Mayra Rivas-González, M. Guadalupe C. Méndez-Montealvo*, Mirna M. Sánchez-Rivera, M. Carmen Núñez-Santiago y Luis A. Bello- Pérez

Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del IPN. Apartado Postal 24, 62731, Yauatepec, Morelos, México. (cmendez@ipn.mx)

RESUMEN

Se hizo una caracterización morfológica, molecular y fisicoquímica del almidón extraído de plátano “macho” (*Musa paradisiaca* L.), modificado químicamente por oxidación y por lintnerización. Se empleó el almidón de plátano nativo como referencia. El nivel de modificación se evaluó mediante microscopía de luz polarizada, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y el perfil de viscoamilografía. El almidón oxidado presentó un grado de sustitución de 0.13 y 0.03% de grupos carbonilo y carboxilo. El almidón nativo y los modificados mostraron la cruz de Malta (birrefringencia) indicando una organización cristalina. Los tres almidones presentaron patrones de difracción entre los tipos A- y B-. La espectroscopía infrarroja reveló la presencia de un alto nivel de organización dentro de los gránulos: 1.678, 1.689 y 1.883 para los almidones nativo, oxidado y lintnerizado. No hubo diferencias ($p > 0.05$) en el perfil de viscosidad de los almidones nativo y oxidado, mientras que el almidón lintnerizado presentó valores menores debido a una probable hidrólisis provocada durante la modificación. El almidón lintnerizado también presentó los menores cambios en sus entalpías (ΔH) de gelatinización y retrogradación, sugiriendo la formación de cristales más pequeños e imperfectos. La caracterización realizada a los almidones de plátano modificados podrá sugerir sus posibles aplicaciones industriales.

Palabras clave: Almidón de plátano, almidón modificado, estructura molecular, lintnerizado.

INTRODUCCIÓN

El almidón es la principal fuente de carbohidratos sintetizada por las plantas superiores. En la célula se organiza en partículas discretas (gránulos), cuyo tamaño puede variar de 1 a 100 μm (Freitas *et al.*, 2004). Un gránulo de almidón contiene proporciones variables de amilosa y amilopectina (Munhoz *et al.*, 2004). Ambos polisacáridos están constituidos de

ABSTRACT

A morphological, molecular and physicochemical characterization was made of the starch extracted from the banana (*Musa paradisiaca* L.), chemically modified by oxidation and by lintnerization. Native banana starch was used as reference. The modification level was evaluated through polarized light microscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and the viscoamylographic profile. The oxidized starch presented a substitution degree of 0.13 and 0.03% of carbonyl and carboxyl groups. The native and modified starches presented the Maltese cross (birefringence) indicating a crystalline organization. The three starches presented diffraction pattern between A- and B-types. Infrared spectroscopy revealed the presence of a high level of organization within the granules: 1.678, 1.689 and 1.883 for the native, oxidized and lintnerized starches. There were no differences ($p > 0.05$) in the viscosity profile of the native and oxidized starches, whereas the lintnerized starch presented lower values due to a probable hydrolysis provoked during the modification. The lintnerized starch also presented the least changes in its enthalpies (ΔH) of gelatinization and retrogradation, suggesting the formation of smaller and more imperfect crystals. The characterization made on the modified banana starches could suggest their possible industrial applications.

Key words: Banana starch, modified starch, molecular structure, lintnerized.

INTRODUCTION

Starch is the main source of carbohydrates synthesized by the higher plants. In the cell, it is organized in discrete particles (granules), whose size may vary from 1 to 100 μm (Freitas *et al.*, 2004). A starch granule contains variable proportions of amylose and amylopectin (Munhoz *et al.*, 2004). Both polysaccharides are comprised of D-glucose chains united by $\alpha(1-4)$ linkages. The amylose is essentially linear, whereas the amylopectin is highly branched through $\alpha(1-6)$ linkages. The amylopectin forms type A- and B- polymorphic crystals that influence the

* Autor responsable ♦ Author for correspondence.

Recibido: Noviembre, 2006. Aprobado: Mayo, 2008

Publicado como ARTÍCULO en *Agrociencia* 42: 487-497. 2008.

cadena de D-glucosa unidos mediante enlaces $\alpha(1-4)$. La amilosa es esencialmente lineal, mientras que la amilopectina está altamente ramificada mediante enlaces $\alpha(1-6)$. La amilopectina forma cristales polimórficos tipo A- y B- que influyen en el arreglo de sus dobles hélices (Imberty y Pérez, 1998). Los cristales tipo A producen hélices relativamente compactas con una menor proporción de agua, mientras que los B dan lugar a una estructura más abierta conteniendo un núcleo helicoidal hidratado. Los estudios de difracción rayos X, permiten conocer este tipo de arreglos (Tester *et al.*, 2004).

Los almidones nativos tienen limitaciones de uso ya que son sensibles al pH, a la temperatura y a los esfuerzos de corte extremos; otra desventaja es que son poco solubles. Para mejorar sus características y diversificar sus aplicaciones, los almidones pueden modificarse por diversos tratamientos (Thirathumthavorn y Charoenrein, 2005). La modificación produce una alteración en una o más de las propiedades físicas, químicas o estructurales del almidón, debido a la incorporación de un componente ajeno a su estructura, o a su degradación controlada por una modificación ácida (Rogols, 1986).

Las regiones amorfas de los gránulos de almidón sometidos a tratamientos con agentes químicos como el hipoclorito de sodio (NaOCl) o el ácido clorhídrico (HCl), son más susceptibles a sufrir una hidrólisis que las zonas cristalinas. Además, los tratamientos de degradación por hidrólisis ácida o lintnerización disminuyen la masa molar del almidón, lo que permite obtener moléculas lineales o escasamente ramificadas (Shin *et al.*, 2004).

Los almidones oxidados se obtienen empleando hipoclorito de sodio con pH y temperatura controladas. Durante este tratamiento los grupos hidroxilo (OH-) del almidón son oxidados primero a grupos carbonilo (C=O) y luego a grupos carboxilo (COOH) (Wang y Wang, 2003); estos últimos son productos primarios de la reacción de oxidación. Los almidones oxidados y lintnerizados se usan en las industrias alimentaria, del papel, textil y farmacéutica (Wang y Wang, 2003). Estas empresas requieren más y mejores almidones modificados para desarrollar nuevos productos (Rogols, 1986).

Técnicas como la difracción de rayos X, la espectroscopía de infrarrojo y la calorimetría de barrido diferencial se usan para evaluar los cambios estructurales de los almidones nativos y modificados. Estos análisis contribuyen al conocimiento de la relación estructura-función, a explicar las propiedades funcionales de los almidones modificados y a sugerir sus posibles aplicaciones. Por ello, el objetivo del presente trabajo fue modificar el almidón de plátano macho (*M.*

arrangement of its double helices (Imberty and Pérez, 1998). The type A crystals produce helices that are relatively compact with a low water content, while the B crystals produce a more open structure containing more hydrated helicoidal nucleus. The studies of X-ray diffraction make it possible to know this type of arrangement (Tester *et al.*, 2004).

The native starches have limitations of use, given that they are sensitive to the pH, the temperature and the extreme shear stress; another disadvantage is that they are not very soluble. To improve their characteristics and diversify their applications, the starches can be modified through diverse treatments (Thirathumthavorn and Charoenrein, 2005). Modification produces an alteration in one or more of the physical, chemical or structural properties of the starch, due to the incorporation of a component foreign to its structure, or to its controlled degradation by an acid modification (Rogols, 1986).

The amorphous regions of the starch granules subjected to treatments with chemical agents such as sodium hypochlorite (NaOCl) or hydrochloric acid (HCl), are more susceptible to suffering a hydrolysis than the crystalline zones. Furthermore, the treatments of degradation by acid hydrolysis or lintnerization reduce the molar mass of the starch, making it possible to obtain linear or slightly branched molecules (Shin *et al.*, 2004).

The oxidized starches are obtained by employing sodium hypochlorite with controlled pH and temperature. During this treatment the hydroxyl groups (OH-) of the starch are oxidized first to carbonyl groups (C=O) and then to carboxyl groups (COOH) (Wang and Wang, 2003); the latter are primary products of the oxidation reaction. The oxidized and lintnerized starches are used in the food, paper, textile and pharmaceutical industries (Wang and Wang, 2003). These industries require more and better modified starches in order to develop new products (Rogols, 1986).

Techniques such as X-ray diffraction, infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry are used to evaluate the structural changes of the native and modified starches. These analyses contribute to the knowledge of the structure-function relationship, to explain the functional properties of the modified starches and to suggest their possible applications. Therefore, the objective of the present study was to modify the starch of banana (*M. paradisiacal* L.) by chemical methods such as oxidation and lintnerization, and to characterize them with morphological, molecular and physicochemical techniques.

paradisiaca L.) por métodos químicos como la oxidación y lintnerización, y caracterizarlos con técnicas morfológicas, moleculares y fisicoquímicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Aislamiento del almidón

Se usaron frutos fisiológicamente inmaduros de plátano macho (*M. paradisiaca* L.) adquiridos en la Central de Abasto de Cuautla, Morelos. El almidón se aisló en planta piloto según el protocolo reportado por Flores-Gorosquera *et al.* (2004). El almidón se tamizó en malla 100 U. S.

Almidones modificados por lintnerización y oxidación

Los almidones fueron modificados por lintnerización y oxidación según los métodos reportados por Shin *et al.* (2003) y Wang y Wang (2003). La lintnerización se efectuó en un reactor de 4L. Se colocaron 500 g de almidón y se adicionó 1 L de HCL 1 M. La mezcla se estabilizó a 35 °C y se agitó a 50 rpm por 6 h. Se adicionó 1 L de hidróxido de sodio (NaOH) 1 M y se ajustó el pH a 6.0. Los sólidos de almidón se lavaron 6 veces con 10 L de agua destilada durante cada ciclo. Finalmente el almidón se secó en una estufa a 37 °C (Shin *et al.*, 2003).

El almidón oxidado se obtuvo en un reactor de 4 L, agitando una dispersión acuosa de almidón al 40% a pH 9.5 ajustado con NaOH y a 35 °C. Para promover la oxidación se adicionó una solución de NaOCl con 1% de cloro activo por 30 min (0.3 mL⁻¹ min), manteniendo el pH con NaOH 1 N. La reacción se mantuvo 30 min más hasta completar 1 h. Se tomó una alícuota de 24 mL para neutralizarla con ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1 N. Los sólidos se lavaron en 4 etapas con agua destilada, y se centrifugaron 5 min a 3500 g. Una vez eliminado el exceso de los reactivos, los almidones se secaron 24 h a 40 °C.

Grado de sustitución

El contenido de grupos carbonilo (C=O) y carboxilo (COOH) del almidón oxidado se determinó según la metodología reportada por Sánchez-Rivera *et al.* (2005). Para los grupos carbonilo se preparó una dispersión de 4 g de almidón en ebullición, se enfrió a 40 °C y se ajustó el pH a 3.2 con HCl 0.1 N. Se adicionaron 15 mL de hidroxilamina (25 g en 100 mL de NaOH 0.5 N y 400 mL de agua) y la suspensión se agitó por 4 h. El exceso de hidroxilamina se determinó por titulación (Smith, 1967) y el contenido de grupos C=O se calculó con la ecuación:

$$\% \text{ grupos carbonilo} = \frac{(\text{blanco-muestra, mL}) \cdot (\text{Normalidad del ácido}) \cdot (0.028) \cdot (100)}{\text{Peso de la muestra en base seca}}$$

MATERIALS AND METHODS

Isolation of the starch

Unripe fruits of plantain (*M. paradisiaca* L.) were used, acquired in the Central de Abastos of Cuautla, Morelos. The starch was isolated in pilot plant according to the protocol reported by Flores-Gorosquera *et al.* (2004). The starch was sieved in 100 U.S. mesh.

Starches modified by lintnerization and oxidation

The starches were modified by lintnerization and oxidation according to the methods reported by Shin *et al.* (2003) and Wang and Wang (2003). The lintnerization was carried out in a reactor of 4L. In this procedure 500 g of starch was used, and 1 L of HCL 1 M was added. The mixture was stabilized to 35 °C and agitated at 50 rpm for 6 h. Next, 1 L of sodium hydroxide (NaOH) 1 M was added and the pH was adjusted to 6.0. The starch solids were washed 6 times with 10 L of distilled water during each cycle. Finally, the starch was dried in an oven at 37 °C (Shin *et al.*, 2003).

The oxidized starch was obtained in a reactor of 4L, agitating an aqueous dispersion of starch at 40% to pH 9.5 adjusted with NaOH and at 35 °C. To promote oxidation, a solution of NaOCl was added with 1% active chlorine for 30 min (0.3 mL⁻¹ min), maintaining the pH with NaOH 1N. The reaction was maintained 30 min longer until 1 h was completed. An aliquot of 24 mL was taken to be neutralized with sulfuric acid (H₂SO₄) 1 N. The solids were washed in 4 stages with distilled water, and centrifuged 5 min at 3500 g. Once the excess of the reactivos had been eliminated, the starches were dried 24 h at 40 °C.

Degree of substitution

The content of carbonyl (C=O) and carboxyl (COOH) groups of the oxidized starch was determined according to the methodology reported by Sánchez-Rivera *et al.* (2005). For the carbonyl groups, a dispersion of 4 g of boiling starch was prepared which was cooled to 40 °C and the pH adjusted to 3.2 with HCl 0.1 N. Next, 15 mL of hydroxylamine (25 g in 100 mL of NaOH 0.5 N and 400 mL of water) were added and the suspension was agitated for 4 h. The excess of hydroxylamine was determined by titulation (Smith, 1967) and the content of C=O groups was calculated with the following equation:

$$\% \text{ carbonyl groups} = \frac{(\text{blank-sample, mL}) \cdot (\text{Normality of the acid}) \cdot (0.028) \cdot (100)}{\text{Weight of the sample in dry base}}$$

The carboxyl groups were quantified by agitating 2 g of oxidized starch in 25 mL of HCl 0.1 N for 30 min. The mixture was filtered and washed with 450 mL of distilled water. Then 300 mL of water were added, heating the mixture to boiling for 20 min, in a water bath with constant agitation. Next, 150 mL of distilled water were added and was titled with NaOH 0.01 N standardized to pH 8.3

Los grupos carboxilo se cuantificaron agitando 2 g de almidón oxidado en 25 mL de HCl 0.1 N por 30 min. La mezcla se filtró y se lavó con 450 mL de agua destilada. Se agregaron 300 mL de agua calentando la mezcla hasta ebullición por 20 min, en un baño de agua con agitación constante. Luego, se adicionaron 150 mL de agua destilada y se tituló con NaOH 0.01 N estandarizado a pH 8.3 (Chattopadhyay *et al.*, 1997). El contenido de COOH se calculó con las siguientes ecuaciones:

$$\text{m eq ácido } 100 \text{ g}^{-1} \text{ almidón} = \frac{[(\text{muestra-blanco(mL)}) (\text{Normalidad del NaOH})(100)]}{\text{Peso de la muestra en base seca (g)}}$$

$$\% \text{ carboxilo} = \frac{(\text{m eq ácido})(0.00453)}{100 \text{ g de muestra}}$$

Amilosa aparente

Se determinó por el método descrito por Hoover y Ratnayake (2002). Se disolvieron 100 mg de almidón en 15 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) al 90%. La mezcla se agitó por 20 min y se calentó 15 min en un baño de agua a 85 °C. La disolución se enfrió a temperatura ambiente y la mezcla se diluyó con 25 mL de agua. Se tomó una alícuota de 600 mL, se adicionaron 5 mL de solución I-KI (I₂ 2.5 mM y KI 6.5 mM), se ajustó el volumen a 50 mL con agua destilada y se dejó reposar 15 min a temperatura ambiente. La absorbancia se leyó a 600 nm.

Microscopía de luz polarizada

Se usó un microscopio de luz polarizada (Leitz, Wetzlar, Alemania) con un objetivo 40× y una cámara digital. Las muestras de almidón se espolvorearon en un portaobjeto, se adicionó una gota de agua destilada, se mezcló con una espátula y se colocó un cubreobjeto (Kuakpetoon y Wang, 2008). La captura de las imágenes se hizo con un software Pixela Image Mixer ver 3.0 (Pixela Corporation, Japón).

Difracción de rayos X

Se usaron muestras de 20 mg mantenidas 4 d en una atmósfera con cloruro de potasio (KCl) a 82% de humedad relativa, hasta alcanzar 20 a 25% de humedad. Se utilizó un difractómetro de Rayos-X (Bruker, UK D5005) de ángulo ancho equipado con una fuente de cobre, operado a 40 KV y 40 mA que produjo una radiación de CuK α con una longitud de onda de 1.54 Å. Los datos se recolectaron en un intervalo de 4-38° cada 0.1° con una velocidad de 60 s/o. La línea base del difractograma fue corregida en el intervalo de barrido y el vector fue normalizado con el programa EVA 5.0 (Bruker, UK). El porcentaje de cristalinidad se calculó con la ecuación (Millán-Testa *et al.*, 2005):

(Chattopadhyay *et al.*, 1997). The content of COOH was calculated with the following equations:

$$\text{meq acid } 100\text{g}^{-1} \text{ starch} = \frac{[(\text{sample-blank})(\text{mL}) (\text{Normality of the NaOH})(100)]}{\text{Weight of the sample in dry base}}$$

$$\% \text{ carboxyl} = \frac{(\text{m eq acid}) (0.00453)}{100 \text{ g of sample}}$$

Apparent amylose

Apparent amylose was determined by the method described by Hoover and Ratnayake (2002). In this procedure 100 mg of starch were dissolved in 15 mL of dimethylsulfoxide (DMSO) at 90%. The mixture was agitated for 20 min and heated 15 min in a water bath at 85 °C. The dissolution was cooled at room temperature and the mixture diluted with 25 mL of water. An aliquot of 600 mL was taken, 5 mL of I-KI solution (I₂ 2.5 mM and KI 6.5 mM) were added, the volume was adjusted to 50 mL with distilled water and left to sit 15 min at room temperature. The absorbance was read at 600 nm.

Polarized light microscopy

A polarized light microscope (Leitz, Wetzlar, Germany) was used with a 40× objective and a digital camera. The starch samples were sprinkled onto a slide, a drop of distilled water was added, mixed with a spatula and a cover was added (Kuakpetoon and Wang, 2008). The capture of the images was made with a software Pixela Image Mixer ver 3.0 (Pixela Corporation, Japan).

X-ray diffraction

Samples of 20 mg were used, maintained 4 d in an atmosphere with potassium chloride (KCl) at 82% relative humidity, until reaching 20 to 25% humidity. A wide angle X-Ray diffractometer (Bruker, UK D5005) was used, equipped with a copper source, operated at 40 KV and 40 mA that produced a radiation of CuK α with a wave length of 1.54 Å. The data were collected at an interval of 4-38° every 0.1° with a velocity of 60 s/o. The base line of the diffractometer was corrected in the scanning interval and the vector was normalized with the program EVA 5.0 (Bruker, UK). The percentage of crystallinity was calculated with the equation (Millán-Testa *et al.*, 2005):

$$\% \text{ crystallinity} = \frac{\text{Crystalline dispersed area} \times 100}{\text{Total dispersed area}}$$

Infrared spectroscopy

An infrared spectrophotometer (Bruker, UK) was used along with a simple reflectance thermal cell with a diamond (Graseby-

$$\% \text{ cristalinidad} = \frac{\text{Área cristalina dispersada} \times 100}{\text{Área total dispersada}}$$

Espectroscopía de infrarrojo

Se usó un espectrofotómetro de infrarrojo (Bruker, UK) y una celda térmica de simple reflectancia con un diamante (Graseby-Specac Ltd., UK). Para minimizar las pérdidas de humedad durante las mediciones, se usó una cubierta de zafiro sellada con un anillo de goma. Se recolectaron 32 barridos para cada muestra con una resolución de 4 cm^{-1} y a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Se usó el programa OPUS 3.0 (Bruker, UK) para analizar los datos. A partir de las longitudes de onda 1045 y 1022 cm^{-1} se determinó la proporción de zonas cristalina y amorfa (Smits *et al.*, 1998). Cocientes 1045/1022 mayores a 1.0 se asociaron a una mayor proporción de material cristalino, mientras que los menores a 1.0 a una mayor proporción de material amorfo.

Análisis rápido de viscosidad (ARV)

Se prepararon dispersiones de las muestras al 1% (p/v) de sólidos totales en base seca y se estudiaron en un analizador rápido de viscosidad (ARV) (Newport Scientific Pty. Ltd, Australia). La etapa de calentamiento se inició a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y se llevó hasta $95 \text{ }^\circ\text{C}$ (cocción) manteniéndose 7 min a esa temperatura; se enfrió a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 min. La velocidad de calentamiento-enfriamiento fue $2.5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ y la velocidad de rotación del tazón fue 160 rpm (AACC, 2000).

Análisis térmico

Se usó un calorímetro de barrido diferencial DSC 7 (Perkin-Elmer, U.K) calibrado con indio y ciclohexano. Se pesaron 11 mg de muestra en base seca en una charola de aluminio y se adicionaron $35 \mu\text{L}$ de agua destilada. La charola se selló herméticamente y se equilibró por 12 h en un agitador de rodillos. Como referencia se empleó una charola vacía. La velocidad de calentamiento fue $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ y los datos se analizaron con el programa Pyris Specific Heat Software (Perkin-Elmer, U.K). Las muestras gelatinizadas se almacenaron por 24 (tiempo cero), 120 y 312 h a $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Las determinaciones se hicieron por duplicado.

Análisis estadístico

Se hizo un análisis de variancia de una vía de ($p \leq 0.05$); cuando se encontraron diferencias significativas se usó la prueba de Tukey (Walpole *et al.*, 1999).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Grupos carbonilo y carboxilo

El almidón oxidado presentó un grado de sustitución de grupos $\text{C}=\text{O}$ y COOH de 0.013 y 0.03; los grupos COOH se encontraron en mayor proporción

(Specac Ltd., UK). To minimize the losses of moisture during the measurements, a sapphire cover sealed with a rubber ring was used. For each sample, 32 scans were made with a resolution of 4 cm^{-1} and at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. The OPUS 3.0 (Bruker, UK) program was used to analyze the data. From the wave lengths 1045 and 1022 cm^{-1} , the proportion of crystalline and amorphous zones was determined (Smits *et al.*, 1998). Quotients 1045/1022 higher than 1.0 were associated with a higher proportion of crystalline material, whereas those lower than 1.0 were associated with a higher proportion of amorphous material.

Rapid analysis of viscosity (RVA)

Dispersions of the samples were prepared at 15 (w/v) of total solids in dry base, which were studied in a rapid viscosity analyzer (RVA) (Newport Scientific Pty. Ltd, Australia). The heating stage was started at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ and brought to $95 \text{ }^\circ\text{C}$ (boiling), and maintained for 7 min at this temperature; it was cooled to $50 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 min. The heating-cooling velocity was $2.5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ and the rotation velocity of the bowl was 160 rpm (AACC, 2000).

Thermal analysis

A differential scanning calorimeter DSC 7 (Perkins-Elmer, U.K.) was used, calibrated with indio and cyclohexane. Eleven mg of sample were weighed in dry basis in an aluminum pan and $35 \mu\text{L}$ of distilled water were added. The pan was hermetically sealed and conditioned for 12 h in a roller agitator. An empty pan was used as reference. The heating rate was $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ and the data were analyzed with the program Pyris Specific Heat Software (Perkins-Elmer, U.K.). The gelatinized samples were stored for 24 (zero time), 120 and 312 h at $4 \text{ }^\circ\text{C}$. The determinations were made in duplicate.

Statistical analysis

A one way analysis of variance was made ($p \leq 0.05$); when significant differences were found, the Tukey test was used (Walpole *et al.*, 1999).

RESULTS AND DISCUSSION

Carbonyl and carboxyl groups

The oxidized starch presented a degree of substitution of groups $\text{C}=\text{O}$ and COOH of 0.013 and 0.03; the COOH groups were found in higher proportion than those of $\text{C}=\text{O}$ due to the alkaline pH used in the reaction (Wang and Wang, 2003). These results are equivalent to those reported by Sánchez-Rivera *et al.* (2005), who used the same source of Cl with a 1% concentration of active Cl. Kuakpetoon and Wang (2001) oxidized different types of starch employing an 0.8% concentration of NaOCl . They determined degrees of substitution of groups COOH and $\text{C}=\text{O}$ for different

que los C=O debido al pH alcalino usado en la reacción (Wang y Wang, 2003). Estos resultados son equivalentes a los reportados por Sánchez-Rivera *et al.* (2005), quienes usaron la misma fuente de Cl con una concentración 1% de Cl activo. Kuakpetoon y Wang (2001) oxidaron diferentes tipos de almidón empleando una concentración de NaOCl de 0.8%. Ellos determinaron grados de sustitución de grupos COOH y C=O para diferentes fuentes de almidones modificados encontrando valores de 0.21 y 0.03%; 0.05 y 0.03 % y 0.07 y 0.03% para almidones de papa, maíz y arroz. Así el grado de oxidación depende de la fuente botánica indicando la versatilidad de usos de los almidones según su respuesta a la modificación.

Amilosa aparente

Los contenidos de amilosa aparente para los almidones nativo, oxidado y lintnerizado fueron 36.39, 38.48 y 44.20%. No hubo diferencias significativas ($p > 0.05$) entre el almidón nativo y el oxidado, pero sí entre éstos y el almidón lintnerizado. Aparicio-Saguilán *et al.* (2005) reportaron resultados similares para almidones nativos (37.0%) y lintnerizados (44.8%) de plátano. Con estos datos se refuerza el hecho que la lintnerización produce más cambios en el almidón que la oxidación. Esto se atribuye a que durante el tratamiento ácido de la lintnerización, se rompen las cadenas de amilosa, así como los puntos de ramificación de la amilopectina, fenómeno conocido como despolimerización (Jayakody y Hoover, 2002). Sin embargo, la hidrólisis ácida no degrada completamente la estructura cristalina de los gránulos de almidón (Franco *et al.*, 2002), lo cual podría producir un almidón resistente a la hidrólisis por las enzimas digestivas (Aparicio-Saguilán *et al.*, 2005).

Microscopía de luz polarizada

En los tres almidones se observó la cruz de Malta (birrefringencia) (Figura 1), indicando la presencia de cierto orden en las moléculas que forman el almidón, pero sin hacer referencia a alguna forma cristalina. Así, los dos procesos de modificación aplicados al almidón de plátano no alteraron completamente la estructura molecular del almidón. Esta característica permite tener gránulos de almidón parcialmente despolimerizados con un cierto porcentaje de la estructura cristalina intacta. La estructura de los almidones modificados se caracterizó por la presencia de gránulos que aún mostraban anillos de crecimiento, rodeados por gránulos fragmentados. Resultados similares se obtienen al lintnerizar almidones cerosos de papa y maíz (Bertoft, 2004).

sources of modified starches, finding values of 0.21 and 0.03%; 0.05 and 0.03% and 0.07 and 0.03% for potato, corn and rice starches. Thus the degree of oxidation depends on the botanical source, indicating the versatility of uses of starches according to their response to the modification.

Apparent amylose

The contents of apparent amylose for the native, oxidized and lintnerized starches were 36.39, 38.48 and 44.20%. There were no significant differences ($p > 0.05$) between the native and oxidized starch, but

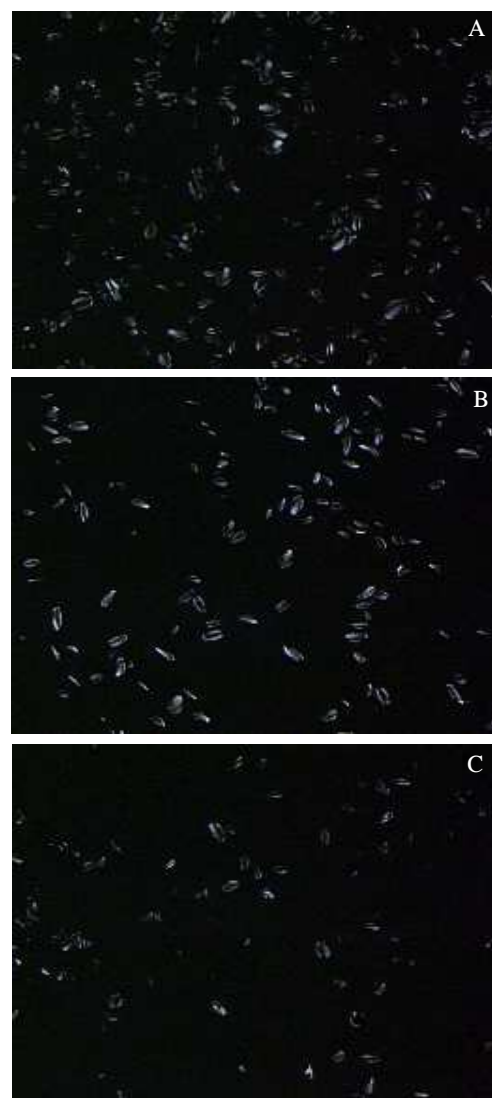


Figura 1. Microscopía de luz polarizada de los gránulos de almidón de plátano: a) nativo, b) oxidado, c) lintnerizado. Figure 1. Polarized light microscopy of the banana starch granules: a) native, b) oxidized, c) lintnerized.

Difracción de rayos X

El patrón de difracción de los tres almidones analizados podría considerarse como una mezcla de los tipos A- y B- (Figura 2). Sin embargo, Zobel (1988) indica que el patrón B presenta dos picos característicos $2\theta=5^\circ$ y $2\theta=18^\circ$, mientras que en este estudio sólo se encontró el segundo ($2\theta=18^\circ$); pero Millán-Testa *et al.* (2005) observaron un patrón tipo C- para el almidón nativo de plátano (*Musa paradisiaca*), debido a que sí mostraron el pico a $2\theta=5^\circ$, aunque en almidones nativos aislados de otras especies de plátano se han reportado patrones de difracción tipo B- (Faisant *et al.*, 1995).

Las modificaciones químicas no afectaron el patrón de difracción pero sí el porcentaje de cristalinidad del almidón, el cual fue diferente ($p \leq 0.05$) en todos los casos: 19.40% para el almidón nativo, 21.19% para el oxidado y 21.79% para el lintnerizado. Una explicación del aumento observado en los almidones oxidados es que durante la oxidación puede ocurrir un cierto grado de despolimerización como efecto secundario (Kuakpetoon y Wang, 2008). Esto permite obtener cadenas lineales de amilosa que se reorganizan en una estructura ordenada (Morrison *et al.*, 1993; Raja, 1994). El proceso de lintnerización fue desarrollado para aumentar el grado de cristalinidad del almidón (Bertoft, 2004). A pesar de que esa tendencia se encontró en este estudio, el efecto no fue tan drástico debido a que las condiciones de reacción aplicadas no fueron suficientes para obtener mayor cristalinidad (6 h reacción). Con almidones de tapioca (39.53% de cristalinidad) Atichokudomchai *et al.* (2001) reportaron aumentos de 41.59% y 57.75% en almidones lintnerizados durante 12 y 768 h. Lo anterior indica que se puede

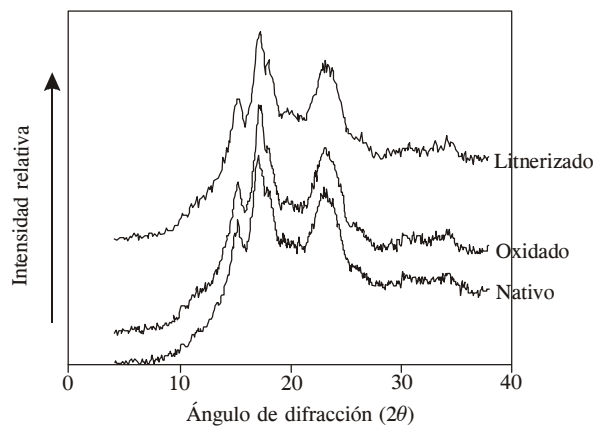


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de los almidones de plátano nativo, oxidado y lintnerizado.

Figure 2. X-ray diffraction patterns of the native, oxidized and lintnerized banana starches.

there was a difference between these and the lintnerized starch. Aparicio-Saguilán *et al.* (2005) reported similar results for native (37.0%) and lintnerized (44.8%) banana starch. These data reinforce the fact that lintnerization produces more changes in the starch than oxidation. This is attributed to the fact that during the acid treatment of the lintnerization, the amylose chains are broken, as well as ramification points of the amylopectin, a phenomenon known as depolymerization (Jayakody and Hoover, 2002). However, the acid hydrolysis does not completely degrade the crystalline structure of the starch granules (Franco *et al.*, 2002), which could produce a starch resistant to the hydrolysis by the digestive enzymes (Aparicio-Saguilán *et al.*, 2005).

Polarized light microscopy

The Maltese cross was observed in the three starches (birefringence) (Figure 1), indicating the presence of a certain order in the molecules that form the starch, but without making reference to any crystalline form. Thus, the two processes of modification applied to the banana starch did not completely alter the molecular structure of the starch. This characteristic makes it possible to have partially de-polymerized starch granules with a certain percentage of the crystalline structure intact. The structure of the modified starches was characterized by the presence of granules that still showed growth rings, surrounded by fragmented granules. Similar results are obtained when waxy potato and corn starches are lintnerized (Bertoft, 2004).

X-ray diffraction

The diffraction pattern of the three starches analyzed could be considered a mixture of types A- and B- (Figure 2). However, Zobel (1988) indicates that the B pattern presents two characteristic peaks $2\theta=5^\circ$ and $2\theta=18^\circ$, whereas in the present study only the latter was found ($2\theta=18^\circ$). However, Millán-Testa *et al.* (2005) observed a C- type pattern for the native banana starch (*Musa paradisiaca*), due to the fact that the peak was at $2\theta=5^\circ$, although in native starches isolated from other banana species, B- type diffraction patterns have been reported (Faisant *et al.*, 1995).

The chemical modifications did not affect the diffraction pattern, but they did affect the percentage of crystallinity of the starch, which was different ($p \leq 0.05$) in all of the cases: 19.40% for the native starch, 21.19% for the oxidized and 21.79% for the lintnerized. An explanation of the increase observed in the oxidized starches is that during oxidation a certain degree of depolymerization can occur as a secondary

variar el tiempo de reacción de lintnerización para obtener el grado de cristalización requerido según las necesidades de la industria.

Espectroscopía de infrarrojo

De la relación 1045/1022 se obtuvieron los siguientes valores para los almidones: nativo 1.678, oxidado 1.689 y lintnerizado 1.883. Esto indica que la mayor cantidad de material cristalino se encontró en la lintnerización, lo cual coincide con lo reportado para un almidón de papa hidrolizado con ácido (con un valor de la relación > 1.5) (Sevenou *et al.*, 2002). No hubo diferencias significativas entre el almidón nativo y el oxidado pero sí ($p \leq 0.05$) entre estos dos y el lintnerizado, pese a que la oxidación introduce los grupos funcionales de carbonilo y carboxilo en las cadenas de amilosa y amilopectina; la región cristalina es la menos afectada. Para almidones nativos de maíz de dos variedades los valores son 1.36 y 1.47 (Agama-Acevedo *et al.*, 2005) y 1.37 y 1.12 para almidones nativos de okenia y de plátano (Millán-Testa *et al.*, 2005). Estos últimos son menores a los encontrados en el presente estudio. Los porcentajes de cristalinidad obtenidos mediante la técnica de rayos X fueron similares para los almidones oxidado y lintnerizado. Sin embargo, con la técnica de infrarrojo el lintnerizado mostró una mayor proporción de zonas cristalinas. Esta diferencia puede deberse a sensibilidad de la técnica, ya que la de infrarrojo mide el ordenamiento de corto alcance (a nivel de los enlaces) en la estructura de los almidones y la de rayos X es de largo alcance (ordenamiento de las cadenas de la amilopectina) (Van Soest *et al.*, 1995).

Viscosidad de las pastas por ARV

El almidón lintnerizado presentó las más bajas viscosidades de pico y de cocción de la pasta (Figura 3), debido probablemente a una mayor hidrólisis de las regiones amorfas del almidón y aumento de las zonas cristalinas (Sevenou *et al.*, 2002). En la etapa isotérmica a la temperatura máxima del experimento (95 °C), la viscosidad de los almidones tuvo una gran disminución, un comportamiento característico del rompimiento de la estructura granular del almidón (Thomas y Atwell, 1999). Durante el enfriamiento se observó la reasociación de las moléculas disueltas durante el calentamiento. En el almidón lintnerizado la reasociación fue menor debido a la producción de cadenas cortas durante esta modificación (Han y Hamaker, 2001). Las modificaciones químicas producen almidones con diferentes propiedades funcionales, y más aún cuando éstos provienen de diferentes fuentes. Kuakpetoon y Wang (2001) reportaron, para el almidón de papa modificado

effect (Kuakpetoon and Wang, 2008). This makes it possible to obtain linear chains of amylose that are rearranged in an ordered structure (Morrison *et al.*, 1993; Raja, 1994). The lintnerization process was developed to increase the degree of crystallinity of the starch (Bertoft, 2004). Although that tendency was found in the present study, the effect was not so drastic due to the fact that the reaction conditions that were applied were not sufficient to obtain greater crystallinity (6 h reaction). With tapioca starches (39.53% crystallinity), Atichokudomchai *et al.* (2001) reported increases of 41.59% and 57.75% in lintnerized starches during 12 and 768 h. The above indicates that the reaction time of lintnerization can be varied to obtain the degree of crystallization required according to the needs of the industry.

Infrared spectroscopy

From the relationship 1045/1022, the following values were obtained for the starches: native 1.678, oxidized 1.689 and lintnerized 1.883. This indicates that the highest amount of crystalline material was found in lintnerization, which coincides with what was reported for a potato starch hydrolyzed with acid (with a value of the relationship > 1.5) (Sevenou *et al.*, 2002). There were no significant differences between the native and the oxidized starch, but there was ($p \leq 0.05$) between these two and the lintnerized, despite the fact that the oxidation introduces the functional groups of carbonyl and carboxyl in the chains of amylose and amylopectin; the crystalline region is the least affected. For native starches of two varieties of corn, the values are 1.36 and 1.47 (Agama-Acevedo *et al.*, 2005) and 1.37 and 1.12 for native starches of okenia and of banana (Millán-

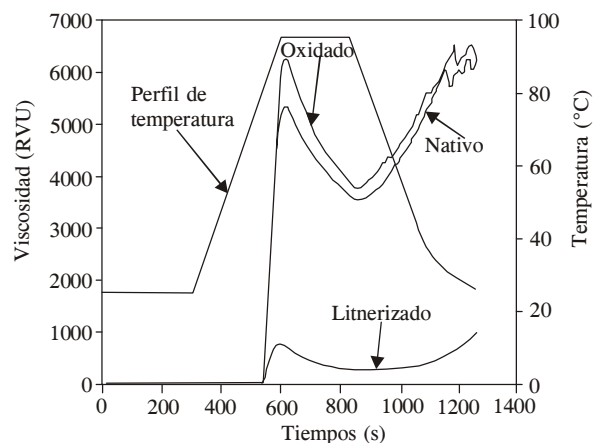


Figura 3. Perfiles de viscosidad de los almidones de plátano nativo, oxidado y lintnerizado.

Figure 3. Viscosity profiles of the native, oxidized and lintnerized banana starches.

con 0.8% de cloro activo, una viscosidad de pico menor que en almidón sin modificar, mientras que el almidón de maíz modificado en las mismas condiciones tuvo una viscosidad de pico mayor con respecto a su almidón nativo.

Propiedades térmicas

La temperatura de gelatinización (T_p) no mostró diferencias estadísticas entre el almidón nativo y los modificados, pero sí ($p \leq 0.05$) entre estos últimos (Cuadro 1). Al analizar la diferencia entre la temperatura final y la inicial (intervalo de gelatinización, I_G), el almidón lintnerizado presentó el valor mayor (13.53 °C), comparado con el nativo y el oxidado (11.50 y 11.75 °C). Entre estos últimos no hubo diferencias significativas, pero sí con el lintnerizado ($p \leq 0.05$). Un valor mayor de I_G sugiere un material más ordenado (Jayakody y Hoover, 2002).

El almidón lintnerizado presentó el menor cambio de entalpía de gelatinización (ΔH) a pesar de tener mayor cristalinidad, pero posiblemente sus cristales son más pequeños e imperfectos, requiriendo menor energía para desorganizarse (Paredes-López *et al.*, 1994). El almidón oxidado presentó la ΔH de gelatinización más alta debido a que los grupos C=O y COOH

Testa *et al.*, 2005). These are lower than those found in the present study. The percentages of crystallinity obtained through the x-ray technique were similar for the oxidized and lintnerized starches. However, with the infrared technique the lintnerized starch showed a higher proportion of crystalline zones. This difference may be due to the sensitivity of the technique, given that that of infrared measures the short range ordering (at the level of the links) in the structure of the starches, and that of x-rays is long range (ordering of the amylopectin chains) (Van Soest *et al.*, 1995).

Viscosity of the pastes through RVA

The lintnerized starch presented the lowest viscosities of peak and of cooking of the paste (Figure 3), probably because of a greater hydrolysis of the amorphous regions of the starch and increase of the crystalline zones (Sevenou *et al.*, 2002). In the isothermal stage at the maximum temperature of the experiment (95 °C), the viscosity of the starches showed a great decrease, a behavior characteristic of the breaking of the granular structure of the starch (Thomas and Atwell, 1999). During the cooling process, the re-association of the molecules dissolved during the heating stage was observed. In the lintnerized starch the re-association

Cuadro 1. Propiedades térmicas de gelatinización de almidones de plátano[†].

Table 1. Thermal properties of gelatinization of banana starches[†].

	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	I_G (°C)	ΔH (J g ⁻¹)
Nativo	70.65±0.0 b	75.33±0.0 a,b	82.18±0.4 b	11.50±0.6 b	16.79±0.0 b
Oxidado	69.50±0.0 c	75.05±0.3 b	81.02±0.6 c	11.75±0.9 b	17.54±0.5 a
Lintnerizado	71.06±0.2 a	76.17±0.5 a	84.59±0.4 a	13.53±0.5 a	15.54±0.4 c

[†] Media de cuatro determinaciones ± desviación estándar ♦ Mean of four determinations ± standard deviation.

Letras diferentes en una columna indican diferencias estadísticas significativas ($p \leq 0.05$) ♦ Different letters in a column indicate significant differences ($p \leq 0.05$).

T_i =temperatura de inicio ♦ Initial temperature; T_p =temperatura de pico ♦ Peak temperature; T_f =temperatura final ♦ Final temperature; ΔH =entalpía de gelatinización ♦ Enthalpy of gelatinization; I_G =intervalo de gelatinización ($T_f - T_i$) ♦ Gelatinization interval.

Cuadro 2. Propiedades térmicas de retrogradación de almidones de plátano[†].

Table 2. Thermal properties of retrogradation of banana starches[†].

	T_p (°C)			ΔH (J g ⁻¹)		
	24 h	120 h	312 h	24 h	120 h	312 h
Nativo	59.33±0.9 a,A	58.13±0.1 a,A	57.83±0.0 a,A	6.58±0.1 a,B	8.30±0.1 a,A	8.38±0.3 a,A
Oxidado	59.63±0.9 a,A	58.29±0.1 a,B	57.92±0.4 a,B	7.29±0.2 a,B	8.15±0.1 aA,B	8.41±0.2 a,A
Lintnerizado	58.46±0.1 a,A	56.37±0.1 b,B	54.46±0.1 b,C	6.72±0.3 a,B	7.68±0.1 b,A	7.85±0.0 a,A

[†] Media de cuatro determinaciones ± desviación estándar ♦ Mean of four determinations ± standard deviation.

Letras minúsculas diferentes en una columna indican diferencias estadísticas significativas ($p \leq 0.05$) ♦ Different lower case letters in a column indicate significant differences ($p \leq 0.05$).

Letras mayúsculas diferentes en una fila indican diferencias estadísticas significativas ($p \leq 0.05$) ♦ Different capital letters in a row indicate significant differences ($p \leq 0.05$).

T_p =temperatura de transición de fase ♦ Phase transition temperature; ΔH =entalpía de gelatinización ♦ Enthalpy of gelatinization.

estabilizan la estructura a través de puentes de hidrógeno, requiriendo mayor energía para su desorganización.

La T_p de transición de fase de la amilopectina retrogradada (Cuadro 2) fue menor a la de gelatinización debido a que los cristales formados durante la retrogradación fueron más pequeños e imperfectos (Paredes-López *et al.*, 1994). La tendencia fue similar para la ΔH de transición durante el almacenamiento, logrando su valor máximo a las 120 h, y luego se mantuvo constante. Esta entalpía fue menor a la de gelatinización para cada almidón, es decir su estructura fue diferente, durante su recristalización. El almidón lintnerizado presentó los valores más bajos de ΔH de transición de fase y de T_p ; además tuvo el menor nivel de reorganización como se observó en el perfil de viscosidad. El almidón nativo presentó la mayor tendencia a retrogradar, propiedad que disminuyó al modificar el almidón.

CONCLUSIONES

Los almidones nativo, oxidado y lintnerizado mostraron birrefringencia, indicando la presencia de una organización estructural. El almidón lintnerizado presentó un mayor grado de cristalinidad, una menor entalpía de gelatinización y formó pastas con viscosidades menores que el almidón oxidado. Esto indica la formación de cristales imperfectos o más pequeños. Así, estos almidones podrían tener aplicación industrial: el almidón lintnerizado podría ser usado en productos de panificación y el almidón oxidado para elaborar aderezo para ensalada y mermeladas.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo económico al SIP-IPN, COFAA-IPN y EDI-IPN. Uno de los autores (MRG) agradece la beca otorgada por el CONACYT.

LITERATURA CITADA

- AACC. 2000. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists. American Association of Cereal Chemists. 10TH ed Vol. II. St. Paul, M. N. pp: 58.
- Agama-Acevedo, E., M. A. Ottenhof, A. F. Imad, y O. Paredes-López. 2005. Aislamiento y caracterización del almidón de maíces pigmentados. *Agrociencia*. 39: 419-429.
- Aparicio-Saguilán, A., E. Flores-Huicochea, J. Tovar, F. García-Suárez, F. Gutiérrez-Meraz, and L. A. Bello-Pérez. 2005. Resistant starch-rich powders prepared by autoclaving of native and lintnerized banana starch: partial characterization. *Starch/Stärke* 57: 405-412.
- Atichokudomchai, N., S. Shobsngob, P. Chinachoti, and S. Varavinit. 2001. A study of some physicochemical properties of high-crystalline tapioca starch. *Starch/Stärke* 53: 577-581.

was lower because of the production of short chains during this modification (Han and Hamaker, 2001). The chemical modifications produce starches with different functional properties, and this even more so when they come from different sources. Kuakpetoon and Wang (2001) reported, for the potato starch modified with 0.8% active chlorine, a peak viscosity lower than in the unmodified starch, whereas for the corn starch modified under the same conditions, there was a peak viscosity that was higher with respect to its native starch.

Thermal properties

The temperature of gelatinization (T_p) did not show statistical differences between the native and the modified starches, but there were differences ($p \leq 0.05$) among the latter (Table 1). When analyzing the difference between the final and initial temperature (gelatinization interval, I_G), the lintnerized starch presented the highest value (13.53 °C), compared with the native and the oxidized (11.50 and 11.75 °C). There were no significant differences between the latter two, but there was with the lintnerized starch ($p \leq 0.05$). A higher value of I_G suggests a more ordered material (Jayakody and Hoover, 2002).

The lintnerized starch presented the lower change of enthalpy of gelatinization (ΔH) despite having higher crystallinity, but possibly its crystals are smaller and more imperfect, requiring less energy to be disorganized (Paredes-López *et al.*, 1994). The oxidized starch presented the highest ΔH of gelatinization due to the fact that the groups C=O and COOH stabilize the structure through hydrogen bridges, requiring more energy for their disorganization.

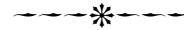
The T_p of transition of phase of the retrograded amylopectin (Table 2) was lower than that of gelatinization, because the crystals formed during retrogradation were smaller and more imperfect (Paredes-López *et al.*, 1994). The tendency was similar for the ΔH of transition during storage, reaching its maximum value at 120 h, and later was maintained constant. This enthalpy was lower than that of gelatinization for each starch, that is, its structure was different during its recrystallization. The lintnerized starch presented the lowest values of ΔH of phase transition and of T_p ; furthermore, it had the lowest level of reorganization, as is observed in the viscosity profile. The native starch presented the highest tendency to retrograde, property that decreased when the starch was modified.

CONCLUSIONS

The native, oxidized and lintnerized starches showed birefringence, indicating the presence of a structural

- Bertoft, E. 2004. Lintnerization of two amylose-free starches of A- and B- crystalline types, respectively. *Starch/Stärke*. 56: 167-180.
- Chattopadhyay, S., R. S. Singhal and P. R. Kulkarni. 1997. Optimization of conditions of synthesis of oxidized starch from corn and amaranth for use in film-forming applications. *Carbohydr. Polym.* 34: 203-212.
- Faisant, N., D. J. Gallant, B. Bouchet, and M. Champ. 1995. Banana starch breakdown in the human small intestine studied by electron microscopy. *Europ. J. Clin. Nutr.* 49: 98-104.
- Flores-Gorosquera, E., F. J. García-Suárez, E. Flores-Huicochea, M. C. Núñez-Santiago, R. A. González-Soto, y L. A. Bello-Pérez. 2004. Rendimiento del proceso de extracción de almidón a partir de frutos de plátano (*Musa paradisiaca*). Estudio en planta piloto. *Acta Cient. Vene.* 55(1):86-90.
- Franco, C. M. L., R. A. F. Cabral, and D. Q. Tavares. 2002. Structural and physicochemical characteristics of lintnerized native and sour cassava starches. *Starch/Stärke* 54(10):469-475.
- Freitas, R. A., P. C. Paula, J. P. A. Feitosa, S. Rocha, and M. R. Sierakowski. 2004. Amylose contents, rheological properties and gelatinization kinetics of yam (*Discorea alata*) and Cassava (*Manihot utilissima*) starches. *Carbohydr. Polym.* 55: 3-8.
- Han X., and B. R. Hamaker, 2001. Amylopectin fine structure and rice starch paste breakdown. *J. Cereal Sci.* 34(3): 279-284.
- Hoover, R., and W. Ratnayake. 2002. Starch characteristics of black bean, chick pea, lentil, navy bean and pinto bean cultivars grown in Canada. *Food Chem.* 78: 489-498.
- Imberty, A., and S. Pérez. 1998. A revisit to the three-dimensional structure of B-type starch. *Biopolymers* 27: 1205-1221.
- Jayakody, L., and R. Hoover. 2002. The effect of lintnerization on cereal starch granules. *Food Res. Int.* 35(7):665-680.
- Kuakpetoon, D., and Y. Wang. 2001. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. *Starch/Stärke* 53:211-218.
- Kuakpetoon, D., and Y. Wang. 2008. Locations of hypochlorite oxidation in corn starches varying in amylose content. *Carbohydr. Research* 343:90-100.
- Millán-Testa, C. E., M. G. Méndez-Montalvo, M. A. Ottenhof, I. A. Farhat, and L. A. Bello-Pérez. 2005. Determination of the molecular and structural characteristics of okenia, mango and banana starches. *J. Agric. Food Chem.* 53: 495-501.
- Morrison, W. R., R. F. Tester, M. J. Gidley, and J. Karkalas. 1993. Resistance to acid hydrolysis of lipid complexed amylose and lipidfree amylose in lintnerized waxy and non-waxy barley starch. *Carbohydr. Res.* 245: 289-302.
- Munhoz, M. P., F. H. Weber, and Y. K. Chang. 2004. Influencia de hidrocoloides na texture de gel de amido de milho. *Ciên. Tecnol. Alment, Campinas* 24(3): 403-406.
- Paredes-López, O., L. A. Bello-Pérez, and M. G. López. 1994. Amylopectin structural gelatinization and retrogradation studies. *Food Chem.* 50:414-417.
- Raja, K. C. M. 1994. Modified properties of lintnerized cassava and maize starches. *Carbohydr. Research.* 24: 85-90.
- Rogols, S. 1986. Starch modifications: A view into the future. *Cereal Foods World* 31(12): 869-874.
- Sánchez-Rivera, M. M., F. J. L. García-Suárez, M. Velásquez del Valle, F. Gutiérrez-Meraz, and L. A. Bello-Pérez. 2005. Partial organization. The lintnerized starch presented a higher degree of crystallinity, a lower enthalpy of gelatinization and formed pastes with viscosities lower than those of oxidized starch. This indicates the formation of imperfect or smaller crystals. Therefore, these starches could have industrial application: the lintnerized starch could be used in breadmaking products and the oxidized starch for the elaboration of salad dressings and marmalades.

End of the English version—



- characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydr. Polym.* 62: 50-56.
- Sevenou, O., S. E. Hill, I. A. Farhat, and J. R. Mitchell. 2002. Organization of the external region of starch granules as determined by infrared spectroscopy. *Int. J. Biol. Macrom.* 31: 79-85.
- Shin, M., K. Woo, and P. A. Seib. 2003. Hot water solubilities and water sorptions of resistant starches at 25 °C. *Cereal Chem.* 80(5): 564-566.
- Shin, S., J. Bien, K. H. Park, and T. W. Moon. 2004. Effect of partial acid hydrolysis and heat-moisture treatment on formation of resistant tuber starch. *Cereal Chem.* 81(2): 194-198.
- Smith, R. J. 1967. Production and use of hypochlorite oxidized starches. In: Whistler R. L. and E. F. Paschall (eds). *Starch Chemistry and Technology*. Academic Press, New York. pp: 620-625.
- Smits, A. L., F. C. Ruhnau, J. F. Vliegthart, and J. J. Van Soest. 1998. Ageing of starch based systems as observed with FT-IR and solid-state NMR spectroscopy. *Starch/Stärke* 50: 478-483.
- Tester, R.F., J. Karkalas, and X. Qi. 2004. Starch-composition, fine structure and architecture. *J. Cereal Sci.* 39: 151-165.
- Thirathumthavorn, P., and S. Charoenrein. 2005. Thermal and pasting properties of acid-treated rice starches. *Starch/Stärke* 57: 217-222.
- Thomas, D. J., and W. A. Atwell. 1999. *Starches: Practical Guides for the Food Industry*. St. Paul, MN. USA. Egan Press Handbook Series AACC. pp: 19-22.
- Van Soest, J. J. G., H. Tournois, D. de Wit, and J. F. G. Vliegthart. 1995. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy. *Carbohydr. Research.* 279: 201-214.
- Walpole, R. E., R. H. Myers, y S. L. Myers. 1999. *Probabilidad y Estadística para Ingenieros*. 6ª ed. Prentice-Hall Hispanoamericana. México. pp: 481-482.
- Wang, Y., and L. Wang. 2003. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydr. Polym.* 52: 207-217.
- Zobel, H. F. 1988. Starch crystal transformation and their industrial importance. *Starch/Stärke* 40:1-7.