

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LA MOLINA
FACULTAD DE INDUSTRIAS ALIMENTARIAS**



“MODIFICACIÓN DE ALMIDÓN DE CAÑIHUA (*Chenopodium pallidicaule*) CON ANHÍDRIDO OCTENIL SUCCÍNICO Y EVALUACIÓN DE SU FUNCIÓN ESTABILIZANTE DE EMULSIONES”

TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO EN INDUSTRIAS ALIMENTARIAS

ENRIQUE DANIEL ISHARA SHIMBO

LIMA – PERÚ

2024

La UNALM es titular de los derechos patrimoniales de la presente investigación (Art. 24. Reglamento de Propiedad Intelectual de la UNALM)

MODIFICACIÓN DE ALMIDÓN DE CAÑIHUA (*Chenopodium pallidicaule*) CON ANHÍDRIDO OCTENIL SUCCÍNICO Y EVALUACIÓN DE SU FUNCIÓN ESTABILIZANTE DE EMULSIONES

Dr. Indira M. Betalleluz Pallardel
19 de junio 2024

INFORME DE ORIGINALIDAD



FUENTES PRIMARIAS

1	repositorio.lamolina.edu.pe Fuente de Internet	6%
2	orcid.org Fuente de Internet	2%
3	hdl.handle.net Fuente de Internet	2%
4	repositorio.unajma.edu.pe Fuente de Internet	1%
5	repositorio.unap.edu.pe Fuente de Internet	1%
6	repositorio.ute.edu.ec Fuente de Internet	1%
7	repositorio.unal.edu.co Fuente de Internet	1%
8	rid.unam.edu.ar Fuente de Internet	1%

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LA MOLINA
FACULTAD DE INDUSTRIAS ALIMENTARIAS**

**“MODIFICACIÓN DE ALMIDÓN DE CAÑIHUA (*Chenopodium
pallidicaule*) CON ANHÍDRIDO OCTENIL SUCCÍNICO Y
EVALUACIÓN DE SU FUNCIÓN ESTABILIZANTE DE
EMULSIONES”**

**Presentado por:
ENRIQUE DANIEL ISHARA SHIMBO**

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO EN INDUSTRIAS
ALIMENTARIAS**

Sustentada y aprobada ante el siguiente jurado:

Dra. Gloria J. Pascual Chagman
PRESIDENTE

Jenny D. C. Valdez Arana, PhD.
MIEMBRO

Dr. Edwin O. Baldeón Chamorro
MIEMBRO

Dra. Indira M. Betalleluz Pallardel
ASESORA

Mirtha P. Martínez Tapia, PhD.
CO-ASESORA

Lima – Perú

2024

DEDICATORIA

*A Dios, por brindarme la fortaleza y
sabiduría para superar las
adversidades y alcanzar mis metas.*

*A mis padres, Diana y Enrique,
por su infinito amor, apoyo
incondicional e invaluable
consejos. Mis logros son también
los suyos.*

*A mis hermanos, Karen,
Alexandra y Eduardo, por su
cariño, compañía y apoyo
constantes.*

*A toda mi familia y amigos, por
su gran apoyo y consejos.*

AGRADECIMIENTOS

A mis asesoras, Dra. Indira Betalleluz Pallardel y Mg. Sc. Patricia Martínez Tapia, por la confianza depositada, apoyo incondicional e invaluable enseñanzas a lo largo de cada etapa en la elaboración de la tesis.

A los miembros del Jurado, Dra. Gloria Pascual Chagman, PhD. Jenny Valdez Arana y Dr. Edwin Baldeón Chamorro, por sus valiosos aportes en la revisión de la presente investigación.

A la Dra. Marianela Inga Guevara, Mg. Sc. Alejandro Saito Roncal, Ing. Fiorela Peña Carrasco e Ing. Sandra Pari Choque, por su invaluable apoyo durante la elaboración de la presente investigación.

A Marco Palomino, Fernando Salinas, Lucero Villalobos, Sandra Chupica, Erick Contreras y al Sr. Juan Maihuire, técnicos de los Laboratorios de Ingeniería de Alimentos, Investigación e Instrumentación, Fisicoquímica de Alimentos y Planta Piloto de Alimentos.

A mi familia, por su amor incondicional, apoyo y consejos.

Al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) y al Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT), por haberme permitido desarrollar la presente investigación a través del financiamiento del **PROYECTO N° 136-2020- FONDECYT**.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN

ABSTRACT

I.	INTRODUCCIÓN	1
II.	REVISIÓN DE LITERATURA	3
2.1.	CAÑIHUA	3
2.1.1.	GENERALIDADES	3
2.1.2.	CULTIVO.....	4
2.1.3.	PRODUCCIÓN	4
2.1.4.	ECOTIPOS Y VARIEDADES MEJORADAS.....	5
2.1.5.	COMPOSICIÓN NUTRICIONAL	9
2.2.	ALMIDÓN.....	10
2.2.1.	ESTRUCTURA QUÍMICA	10
2.2.2.	ESTRUCTURA DEL GRÁNULO.....	12
2.2.3.	TAMAÑO DEL GRÁNULO	14
2.2.4.	PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS.....	14
2.2.5.	PROPIEDADES FUNCIONALES	17
2.2.6.	PROPIEDADES TÉRMICAS	19
2.2.7.	PROPIEDADES REOLÓGICAS.....	20
2.3.	METODOLOGÍAS EMPLEADAS PARA LA MODIFICACIÓN DE ALMIDONES NATIVOS	28
2.3.1.	MÉTODOS FÍSICOS	28
2.3.2.	MÉTODOS QUÍMICOS	31
2.4.	EMULSIÓN.....	35
2.4.1.	NATURALEZA DE LAS EMULSIONES	35
2.4.2.	ESTABILIDAD EN EMULSIONES	36
2.5.	EMULSIÓN PICKERING	40
2.5.1.	FACTORES EXTERNOS QUE AFECTAN LA ESTABILIDAD DE EMULSIONES PICKERING	43
2.5.2.	PRUEBAS PARA CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES	44
2.5.3.	APLICACIONES DE EMULSIONES PICKERING	48
III.	METODOLOGÍA	50

3.1.	LUGAR DE EJECUCIÓN.....	50
3.2.	MATERIA PRIMA.....	50
3.3.	MATERIALES, EQUIPOS, REACTIVOS Y PROGRAMAS	50
3.3.1.	MATERIALES.....	50
3.3.2.	EQUIPOS	51
3.3.3.	REACTIVOS.....	52
3.3.4.	PROGRAMAS	52
3.4.	MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	53
3.4.1.	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL ALMIDÓN DE CAÑIHUA 53	
3.4.2.	CARACTERIZACIÓN FUNCIONAL DEL ALMIDÓN DE CAÑIHUA NATIVO Y MODIFICADO	54
3.4.3.	CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES PICKERING.....	60
3.5.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	61
3.5.1.	EXTRACCIÓN DEL ALMIDÓN NATIVO	61
3.5.2.	MODIFICACIÓN DEL ALMIDÓN NATIVO MEDIANTE ESTERIFICACIÓN CON ANHÍDRIDO OCTENIL SUCCÍNICO (OSA).....	65
3.5.3.	MOLIENDA POR BOLAS Y MODIFICACIÓN DEL ALMIDÓN NATIVO MOLIDO POR BOLAS	67
3.5.4.	PREPARACIÓN DE LAS EMULSIONES PICKERING.....	68
3.6.	DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO	68
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	70
4.1.	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA	70
4.1.1.	RENDIMIENTO DE EXTRACCIÓN	70
4.1.2.	COLOR.....	71
4.1.3.	CONTENIDO DE AMILOSA	72
4.2.	CARACTERIZACIÓN FUNCIONAL.....	73
4.2.1.	GRADO DE SUSTITUCIÓN	73
4.2.2.	SOLUBILIDAD Y PODER DE HINCHAMIENTO.....	76
4.2.3.	CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE ACEITE.....	80
4.2.4.	PROPIEDADES TÉRMICAS.....	81
4.2.5.	PROPIEDADES DE FLUJO.....	84
4.2.6.	PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS	87
4.2.7.	PERFIL DE PASTA.....	90

4.2.8.	PERFIL DE TEXTURA.....	96
4.3.	CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES PICKERING.....	100
4.3.1.	APARIENCIA VISUAL E ÍNDICE DE EMULSIFICACIÓN	100
4.3.2.	MICROFOTOGRAFÍAS Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE GOTA	105
4.3.3.	VISCOELASTICIDAD.....	110
V.	CONCLUSIONES	121
VI.	RECOMENDACIONES	123
VII.	BIBLIOGRAFÍA	124
VIII.	ANEXOS	146

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Ecotipos de cañihua cultivados en Puno	6
Tabla 2: Composición proximal de algunos granos andinos (g/100 g materia seca)	9
Tabla 3: Composición nutricional de granos crudos de cañihua Cupi y Ramis (g/100 g materia seca).....	10
Tabla 4: Dimensión del gránulo de almidón de diferentes cereales y granos andinos.....	14
Tabla 5: Propiedades de amilosa y amilopectina	15
Tabla 6: Análisis dimensional de los parámetros del perfil de textura.....	27
Tabla 7: Métodos físicos de modificación de almidón.....	28
Tabla 8: Métodos químicos para la modificación de almidones nativos.....	31
Tabla 9: Propiedades de formación de pasta	59
Tabla 10: Esquema experimental empleado	69
Tabla 11: Rendimiento de extracción	70
Tabla 12: Datos de color para muestras de almidón.....	71
Tabla 13: Contenido de amilosa de muestras de almidón	72
Tabla 14: Grado de sustitución de muestras de almidón modificado por OSA	74
Tabla 15: Solubilidad y capacidad de hinchamiento de geles de almidón de cañihua variedad Cupi	77
Tabla 16: Capacidad de absorción de aceite de muestras de almidón nativos y modificados	80
Tabla 17: Propiedades térmicas del almidón de cañihua variedad Cupi modificado.....	81
Tabla 18: Propiedades de flujo de los almidones modificados de cañihua basados en el modelo Herschel - Bulkley	85
Tabla 19: Propiedades del perfil de pasta de los geles de almidón de cañihua Cupi	91
Tabla 20: Parámetros del perfil de textura de los geles de almidones de cañihua	97
Tabla 21: Índices de emulsificación para muestras de almidón	102
Tabla 22: Diámetro de gota D [4,3] de emulsiones Pickering evaluadas durante 28 días	109

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Planta de cañiwa de crecimiento erguido o “Saiwa” (a), semi erguido o “Lasta” (b) y postrado o “Pampa lasta” (c)	4
Figura 2: Distribución de los centros de producción de cañiwa en la región Puno.	5
Figura 3: Planta de cañihua variedad Cupi	7
Figura 4: Planta de cañihua variedad Ramis	8
Figura 5: Planta de cañihua variedad Illpa INIA 406.....	8
Figura 6: Estructura de la amilosa y amilopectina	12
Figura 7: Estructura del gránulo de almidón	13
Figura 8: Jerarquía de la estructura del almidón desde el nivel molecular hasta granular ..	13
Figura 9: Principio de medición del ángulo de contacto en superficie hidrofóbica (a) e hidrofílica (b).....	18
Figura 10: Perfil de pasta de una muestra de cereal con sus parámetros calculados durante el análisis	21
Figura 11: Diagrama de esfuerzo cortante vs velocidad de corte para fluidos newtonianos y no newtonianos independientes del tiempo	24
Figura 12: Esquema del análisis de perfil de textura mediante dos compresiones. (a) Acciones de carrera descendente durante el primer y segundo bocado; (b) acciones ascendentes durante el primer y segundo bocado.....	25
Figura 13: Esquema general del análisis de perfil de textura	27
Figura 14: Método de molienda por bolas	30
Figura 15: Estructura del almidón modificado con OSA	33
Figura 16: Esquema de la clasificación de las emulsiones	36
Figura 17: Representación esquemática de los mecanismos de potencial inestabilidad en emulsiones aceite en agua.....	39
Figura 18: Mecanismos de inestabilidad en emulsiones	39
Figura 19: Tipo de emulsión en función de la mojabilidad de la partícula medida a través del ángulo de contacto que forma al adsorberse a la interfase aceite/agua.	41
Figura 20: Diagrama de flujo para la obtención de almidón nativo de cañihua.....	64
Figura 21: Diagrama de flujo para la modificación del almidón nativo de cañihua con OSA	

Figura 22: Termograma de almidones nativos y modificados	82
Figura 23: Curvas de fluencia de almidones nativos y modificados	86
Figura 24: Barrido de amplitud de los geles de almidón nativos y modificados de cañihua variedad Cupi.....	88
Figura 25: Barrido de frecuencias de los geles de almidón nativos y modificados de cañihua variedad Cupi.....	89
Figura 26: Perfil de pasta de los almidones de cañihua modificados.....	92
Figura 27: Emulsiones Pickering preparadas con almidones AN 30% y 50% días 0, 1, 14 y 28 (izquierda a derecha)	100
Figura 28: Emulsiones Pickering preparadas con almidones AN-OSA 30% y 50% días 0, 1, 14 y 28 (izquierda a derecha)	100
Figura 29: Emulsiones Pickering preparadas con almidones BM 30% y 50% días 0, 1, 14 y 28 (izquierda a derecha)	101
Figura 30: Emulsiones Pickering preparadas con almidones BM-OSA 30% y 50% días 0, 1, 14 y 28 (izquierda a derecha)	101
Figura 31: Microfotografías de emulsiones AN 30% durante los días de almacenamiento a) Día 0, b) Día 1, c) Día 14 y d) Día 28 (Imagen de microscopía óptica con aumento 10x, barra de escala = 200 μ m).....	105
Figura 32: Microfotografías de emulsiones AN 50% durante los días de almacenamiento a) Día 0, b) Día 1, c) Día 14 y d) Día 28 (Imagen de microscopía óptica con aumento 10x, barra de escala = 200 μ m).....	105
Figura 33: Microfotografías de emulsiones AN-OSA 30% durante los días de almacenamiento a) Día 0, b) Día 1, c) Día 14 y d) Día 28 (Imagen de microscopía óptica con aumento 10x, barra de escala = 200 μ m).....	106
Figura 34: Microfotografías de emulsiones AN-OSA 50% durante los días de almacenamiento a) Día 0, b) Día 1, c) Día 14 y d) Día 28 (Imagen de microscopía óptica con aumento 10x, barra de escala = 200 μ m).....	106
Figura 35: Microfotografías de emulsiones BM 30% durante los días de almacenamiento a) Día 0, b) Día 1, c) Día 14 y d) Día 28 (Imagen de microscopía óptica con aumento 10x, barra de escala = 200 μ m).....	107
Figura 36: Microfotografías de emulsiones BM 50% durante los días de almacenamiento a) Día 0, b) Día 1, c) Día 14 y d) Día 28 (Imagen de microscopía óptica con aumento 10x, barra de escala = 200 μ m).....	107

Figura 37: Microfotografías de emulsiones BM-OSA 30% durante los días de almacenamiento a) Día 0, b) Día 1, c) Día 14 y d) Día 28 (Imagen de microscopía óptica con aumento 10x, barra de escala = 200 μm).....	108
Figura 38: Microfotografías de emulsiones BM-OSA 50% durante los días de almacenamiento a) Día 0, b) Día 1, c) Día 14 y d) Día 28 (Imagen de microscopía óptica con aumento 10x, barra de escala = 200 μm).....	108
Figura 39: Barrido de amplitud de las emulsiones al 30% (a) y 50% (b) de almidón nativo de cañihua variedad Cupi	111
Figura 40: Barrido de frecuencia de las emulsiones al 30% (c) y 50% (d) de almidón nativo de cañihua variedad Cupi	112
Figura 41: Barrido de amplitud de las emulsiones al 30% (e) y 50% (f) de almidón nativo de cañihua variedad Cupi modificado con OSA	113
Figura 42: Barrido de frecuencia de las emulsiones al 30% (g) y 50% (h) de almidón nativo de cañihua variedad Cupi modificado con OSA	114
Figura 43: Barrido de amplitud de emulsiones al 30% (i) y 50% (j) de almidón nativo de cañihua variedad Cupi molido por bolas	115
Figura 44: Barrido de frecuencia de emulsiones al 30% (k) y 50% (l) de almidón nativo de cañihua variedad Cupi molido por bolas	116
Figura 45: Barrido de amplitud de emulsiones al 30% (m) y 50% (n) de almidón nativo de cañihua variedad Cupi molido por bolas y modificado con OSA	117
Figura 46: Barrido de frecuencia de emulsiones al 30% (o) y 50% (p) de almidón nativo de cañihua variedad Cupi molido por bolas y modificado con OSA	118

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA LOS PARÁMETROS DE COLOR.....	146
ANEXO 2: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA EL CONTENIDO DE AMILOSA	150
ANEXO 3: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA EL GRADO DE SUSTITUCIÓN.....	151
ANEXO 4: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA SOLUBILIDAD	152
ANEXO 5: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA PODER DE HINCHAMIENTO.....	160
ANEXO 6: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE ACEITE	168
ANEXO 7: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA PROPIEDADES TÉRMICAS	169
ANEXO 8: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA PROPIEDADES DE FLUJO (CURVA DE ASCENSO).....	173
ANEXO 9: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA PROPIEDADES DE FLUJO (CURVA DE DESCENSO)	176
ANEXO 10: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA PROPIEDADES DE PERFIL DE PASTA	
179	
ANEXO 11: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA PROPIEDADES DE PERFIL DE TEXTURA	186
ANEXO 12: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA ÍNDICE DE EMULSIFICACIÓN.....	192
ANEXO 13: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA TAMAÑO DE GOTA DE EMULSIÓN	199

RESUMEN

La cañihua es un grano andino muy conocido gracias a sus propiedades nutricionales. No obstante, no hay muchos estudios acerca de sus propiedades tecnofuncionales. Por ello, los objetivos de la presente investigación se relacionaron con la evaluación de propiedades fisicoquímicas y funcionales del almidón nativo de cañihua variedad Cupi, así como de sus contrapartes modificadas físicamente (molido por bolas) y químicamente (por esterificación con anhídrido octenil succínico (OSA)) y la evaluación de su capacidad estabilizante de emulsiones aceite en agua (O/W). Los tratamientos trabajados fueron el almidón nativo de cañihua (AN), nativo modificado con OSA (AN-OSA), nativo molido por bolas (BM) y molido por bolas y modificado con OSA (BM-OSA). El rendimiento de extracción fue 38.89% y el contenido de amilosa estuvo entre 10.75 y 15.03%. Por otro lado, la caracterización funcional comprendió el grado de sustitución (GS), solubilidad (S) y poder de hinchamiento (PH) y capacidad de absorción de aceite (%). Asimismo, se determinaron las propiedades térmicas y reológicas. Los resultados del esfuerzo de corte y velocidad de cizalla mostraron que los geles de almidón presentaron un comportamiento no-Newtoniano (pseudoplástico) y el comportamiento del flujo de los geles se ajustó al modelo de Herschel-Bulkley ($R^2 > 0.99$), mientras que el comportamiento viscoelástico presentó un predominio del módulo de almacenamiento (G') en la mayoría de los geles. Las propiedades térmicas (temperatura de inicio, temperatura de pico y temperatura final) disminuyeron tras la modificación con OSA. El perfil de pasta se realizó a través del Rapid Visco Analyzer (RVA) y el perfil de textura mediante el texturómetro INSTRON. En el perfil de pasta, los parámetros de viscosidad pico, breakdown y setback se incrementaron tras la modificación OSA, mientras que las viscosidades mínima y final, tiempo para el pico y temperatura de pasta disminuyeron. En el perfil de textura todos los parámetros disminuyeron tras la modificación OSA. Las emulsiones Pickering preparadas con 50% de aceite presentaron los mayores valores de índice de emulsificación durante el periodo de evaluación, siendo las preparadas con almidones modificados (AN-OSA y BM-OSA) las más estables (100%). Asimismo, estas emulsiones presentaron menores tamaños de gota que las preparadas al 30% de aceite. Los resultados de viscoelasticidad mostraron que las emulsiones preparadas al 50% presentaron resistencia a mayores esfuerzos de deformación respecto de las preparadas al 30% y, en la mayoría de los casos, las emulsiones presentaron un valor del módulo de

almacenamiento (G') superior al de pérdida (G''), indicando un predominio de las propiedades elásticas sobre las viscosas.

Palabras clave: Almidón de cañihua, molienda por bolas, anhídrido octenil succínico, emulsión Pickering.

ABSTRACT

Cañihua is a well-known Andean grain thanks to its nutritional properties. However, there are not many studies about its techno-functional properties. Therefore, the objectives of the present research were related to the physicochemical and functional characterization of the native starch of cañihua variety Cupi, as well as its physically modified counterparts (ball milled) and chemically (by esterification with octenyl succinic anhydride (OSA)) and the evaluation of its ability to stabilize oil-in-water (O/W) emulsions. The treatments used were native cañihua starch (AN), native starch modified with OSA (AN-OSA), native ball-milled (BM) and ball-milled and modified with OSA (BM-OSA). The extraction yield was 38.89% and the amylose content was between 10.75 and 15.03%. On the other hand, the functional characterization included the degree of substitution (GS) (0.0159 – 0.0172), solubility (S) and swelling power (PH) and oil absorption capacity (%). Likewise, the thermal and rheological properties were determined. The results of the shear stress and shear rate showed that the starch gels presented a non-Newtonian (pseudoplastic) behavior and the flow behavior of the gels fit well to the Herschel-Bulkley model ($R^2 > 0.99$), while the viscoelastic behavior showed a predominance of the storage modulus (G') in most of the gels. The thermal properties (start temperature, peak temperature and final temperature) decreased after modification with OSA. The paste profile was carried out using the Rapid Visco Analyzer (RVA) and the texture profile using the INSTRON texturometer. In the paste profile, the peak viscosity, breakdown and setback parameters increased after the OSA modification, while the minimum and final viscosities, time to peak and paste temperature decreased. In the texture profile, all parameters decreased after the OSA modification. The Pickering emulsions prepared with 50% oil presented the highest emulsification index values during the evaluation period, with those prepared with modified starches (AN-OSA and BM-OSA) being the most stable (100%). Likewise, these emulsions presented smaller drop sizes than those prepared with 30% oil. The viscoelasticity results showed that the emulsions prepared at 50% presented resistance to greater deformation stresses compared to those prepared at 30% and, in most cases, the emulsions presented a storage modulus value (G') higher than that of loss (G''), indicating a predominance of elastic properties over viscous ones.

Keywords: Cañihua starch, ball milling, octenyl succinic anhydride, Pickering emulsion.

I. INTRODUCCIÓN

Gran parte de los productos alimenticios que se consumen a diario están conformados por varias fases inmiscibles, por ejemplo, aceite y agua. Las gotas de una fase líquida inmiscible que se encuentran dispersas en otra se denominan emulsiones, las cuales pueden clasificarse en emulsiones aceite en agua (O/W) (mayonesa, leche, aderezo para ensaladas, helados, bebidas lácteas) y agua en aceite (W/O) (mantequilla) (Berton-Carabin y Schroën, 2015).

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, los cuales, a nivel industrial, son estabilizados empleando agentes surfactantes sintéticos (polisorbatos) o agentes emulsionantes de origen animal (proteínas de huevo y leche) (McClements y Gumus, 2016). No obstante, algunas de estas sustancias pueden generar algunos efectos adversos como formación de espuma, atrapamiento de aire, irritabilidad e interacciones con materia viva (Frelichowska *et al.*, 2010), por lo que últimamente el interés por la aplicación de partículas coloidales como emulsionantes para reemplazar a las moléculas tensioactivas convencionales se ha hecho más notorio (Berton-Carabin y Schroën, 2015).

Las emulsiones estabilizadas por partículas son conocidas como emulsiones Pickering, en honor a Percival Spencer Pickering (1907) (Marefati, 2017). Sin embargo, quien habló de ellas por primera vez fue Walter Ramsden en 1903 (Saari, 2017). Las emulsiones Pickering son aquellas que no son físicamente estabilizadas por ninguna de las moléculas emulsionantes tradicionales, tales como los emulsionantes de bajo peso molecular (LMWE, Low molecular weight emulsifiers por sus siglas en inglés) o los biopolímeros anfifílicos, representados en su mayoría por las proteínas; sino por partículas coloidales sólidas (Berton-Carabin y Schroën, 2015). El mecanismo de estabilización en dichas emulsiones ocurre cuando las partículas del medio se acumulan en la interfase aceite-agua para formar una barrera mecánica y proteger las gotas de la emulsión de la coalescencia (Dickinson, 2012).

Se han utilizado diferentes partículas sólidas derivadas de plantas como almidón y celulosa para preparar emulsiones Pickering. Se han propuesto como candidatos a los almidones procedentes de cereales como el arroz y el maíz y de granos como la quinua y el amaranto en diversas investigaciones; sin embargo, en la presente investigación se trabajó con el almidón de un alimento distinto, la cañihua.

La cañihua es un grano andino con una calidad nutricional considerable. Sin embargo, es considerado un alimento subexplotado, debido a que su utilización es de carácter principalmente nutricional y no se ha investigado mucho sobre sus propiedades tecnofuncionales. Algunas de las propiedades que se reportan acerca de este pseudo-cereal son su alto contenido de almidón (51% b.s.) y el tamaño pequeño de sus gránulos (0,5 - 1,5 μm) (Perez-Rea y Antezana-Gomez, 2018), por lo que podría considerarse también un potencial candidato para la estabilización de emulsiones Pickering.

El presente trabajo tuvo como objetivo principal evaluar el efecto estabilizante del almidón de cañihua (*Chenopodium pallidicaule*) nativo, modificado químicamente por esterificación con anhídrido octenil succínico (OSA, por sus siglas en inglés), físicamente por molienda por bolas y de manera dual en emulsiones Pickering.

Adicionalmente, la presente investigación tuvo como objetivos específicos: (1) Extraer y caracterizar fisicoquímica y funcionalmente el almidón nativo de cañihua, (2) Modificar el almidón nativo de cañihua químicamente por esterificación con anhídrido octenil succínico (OSA), físicamente por molienda por bolas (BM) y de manera dual empleando ambos métodos (BM-OSA) y caracterizarlos fisicoquímica y funcionalmente y (3) Estudiar la estabilidad de una emulsión modelo empleando los almidones nativos y modificados como agentes emulsionantes.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1. CAÑIHUA

2.1.1. GENERALIDADES

La cañihua, kañiwa o kañawa es una planta herbácea, la cual puede llegar a medir entre los 50 y 60 cm y cuenta con un período vegetativo comprendido entre 140 y 150 días. El color de la planta (tallos y hojas) puede variar desde un verde púrpura, pudiendo pasar por un anaranjado, amarillo claro, rosado claro, rosado oscuro o rojo (Apaza, 2010). Esta planta posee la característica de ser resistente al frío, siendo capaz de germinar a temperaturas de 5 °C y de florecer a 10 °C. Gracias a sus cortas raíces, la cañihua puede desarrollarse en terrenos con capas delgadas y cultivarse en suelos con un pH que varía entre los 4.8 a 8.5, mostrando cierto grado de tolerancia a la salinidad (MIDAGRI, 2018).

Botánicamente, la cañihua *Chenopodium pallidicaule* Aellen (denominación creada en 1929 por el botánico suizo Paúl Aellen para nombrar a esta especie) posee la clasificación mostrada (Apaza, 2010):

REINO	:	<i>Vegetal</i>
DIVISIÓN	:	<i>Angiospermophyta</i>
CLASE	:	<i>Dicotyledoneae</i>
SUB CLASE	:	<i>Archichlamydeae</i>
ORDEN	:	<i>Centrospermales</i>
FAMILIA	:	<i>Chenopodiáceae</i>
GÉNERO	:	<i>Chenopodium</i>
ESPECIE	:	<i>Chenopodium pallidicaule</i> Aellen
NOMBRE COMÚN	:	<i>kañiwa</i> (Perú), <i>cañahua</i> (Bolivia)

2.1.2. CULTIVO

La cañihua es un grano que se cultiva en las zonas altas del Perú, tales como Cusco, Arequipa y el Altiplano de la Región Puno (3812 - 4100 m.s.n.m.). Por su forma de crecimiento, la cañihua puede clasificarse en tres tipos: “saiwa” de tallos derechos; “lasta” de tallos menos derechos y “pampa lasta” de tallos tendidos y sólo sus extremos son derechos (Apaza, 2010). En la Figura 1 se presentan los tres tipos de crecimiento de la planta de cañihua.



Figura 1: Planta de cañihua de crecimiento erguido o “Saiwa” (a), semierguido o “Lasta” (b) y postrado o “Pampa lasta” (c)

FUENTE: Apaza (2010)

2.1.3. PRODUCCIÓN

El centro de mayor producción de cañihua en el Perú está en el Altiplano de la Región Puno, en las provincias de Chucuito (Distritos: Pomata y Kelluyo), Huancané, Azángaro, Melgar (Distritos: Llalli, Macarí, Ayaviri, Nuñoa), Puno (Distrito: Acora) y San Román y, es menor en zonas altas de Arequipa y Cusco (Apaza, 2010).

En Bolivia, la cañahua (nombre local con el que se conoce a la cañihua) tiene una amplia variabilidad genética, la cual se encuentra conservada en el Banco de Germoplasma de Granos Andinos y cuyas accesiones fueron recolectadas de valles interandinos y del altiplano de los departamentos de Oruro, Cochabamba, La Paz y Potosí (Rojas *et al.*, 2010).

Asimismo, dicha variabilidad se ve reflejada principalmente a través de las tonalidades de las semillas y plantas, los cuales varían desde las tonalidades amarilla y naranja hasta la púrpura y sus tonalidades intermedias (Estaña y Muñoz, 2012).

La Figura 2 presenta la ubicación de los focos de producción de cañihua en la región Puno.

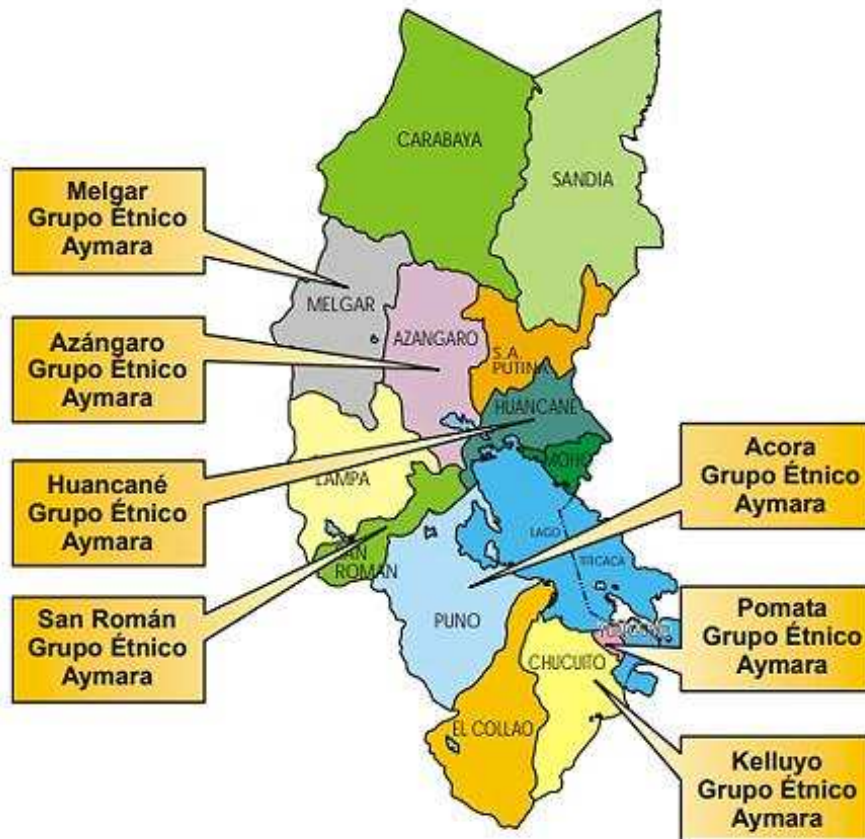


Figura 2: Distribución de los centros de producción de cañihua en la región Puno.

FUENTE: Apaza (2010)

2.1.4. ECOTIPOS Y VARIEDADES MEJORADAS

Algunos ecotipos de cañihua, cuyos cultivos se encuentran en la región de Puno, se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Ecotipos de cañihua cultivados en Puno

Variedad	Hábito de crecimiento	Periodo vegetativo	Altura de la planta
Ayrampito	Lasta	160 días	40.2 – 49 cm
Naranjado Kañahua	Lasta	160 días	43.3 – 50 cm
Wila Yurak Kañawa	Saihua	160 días	35 – 51 cm
Waripunchu	Lasta	150 días	36 – 50 cm
Killu Wila Cañawa	Saihua	140 días	43.7 – 48.5 cm
Killu Cañawa	Lasta	160 días	47.5 – 50 cm
Wila Akcallapi	Lasta	140 días	38.5 – 48 cm
Pacco Luntuza	Lasta	160 días	38 – 49 cm
Pacco Chilihua	Lasta	150 días	39.5 – 48.5 cm
Chupica Cunacatama	Lasta	160 días	43.5 – 48 cm
Naranjado Saiwa Kañahua	Saihua	150 días	43.5 – 48 cm
Killu Chutu	Saihua	140 días	35.8 – 55 cm
Condor Saya	Saihua	150 días	43 – 50 cm
Wila Janq'u Kañahua	Lasta	150 días	45 – 50 cm
Alto Catacha Luntusa Amarilla	Lasta	140 días	40 – 51 cm
Cabanilla Luntusa Roja	Lasta	140 días	43.5 – 50 cm
Cabanilla Lechepito	Lasta	150 días	38 – 48 cm
Cabanilla Saiwa Roja	Lasta	150 días	38 – 47 cm
Alto Catacha Wila Ranza	Lasta	160 días	40 – 54 cm
Cabanilla Misturita	Lasta	150 días	40 – 46 cm
Alto Catacha Chilihua Roja	Lasta	150 días	38 – 48 cm
Guinda Cañawa	Lasta	160 días	45.7 – 52 cm
Chuqi Chillihua	Lasta	140 días	43 – 50 cm

FUENTE: Estaña y Muñoz (2012)

Una variedad se puede definir como un grupo de plantas similares que, gracias a su comportamiento y características morfológicas, puede diferenciarse de otras variedades dentro de la misma especie. El Instituto Nacional de Innovación Agraria (INIA) ha obtenido

las tres primeras variedades mediante métodos de mejoramiento por selección individual (panoja surco), las cuales fueron Cupi, Ramis e Illpa INIA (Apaza, 2010).

a. VARIEDAD CUPI

Esta variedad presenta un hábito de crecimiento de tipo “Saiwa” y una estatura de 60 cm, con un calibre del tallo central de 4 mm y la tonalidad de éste y de sus hojas es un púrpura pálido en la etapa de madurez fisiológica. El diámetro del grano sin perigonio se encuentra entre 1.0 y 1.1 mm y el peso de 1000 granos es de aproximadamente 0.5510 g (Apaza, 2010). En la Figura 3 se presenta la planta de cañihua de la variedad Cupi.



Figura 3: Planta de cañihua variedad Cupi

FUENTE: Apaza (2010)

b. VARIEDAD RAMIS

Esta variedad presenta un hábito de crecimiento de tipo “Saiwa” y una estatura de 52 cm. El calibre del tallo central es de 4.5 mm y la tonalidad de éste y de sus hojas son púrpura y púrpura pálido, respectivamente en la etapa de madurez fisiológica. El diámetro del grano sin perigonio se encuentra entre 1.1 y 1.2 mm y el peso de 1000 granos es de aproximadamente 0.8566 g (Apaza, 2010). En la Figura 4 se presenta la planta de cañihua de la variedad Ramis.



Figura 4: Planta de cañihua variedad Ramis

FUENTE: Apaza (2010)

c. VARIEDAD ILLPA INIA 406

Esta variedad presenta un hábito de crecimiento de tipo “Saiwa” y una estatura de 67 cm, con un calibre del tallo central de 5 mm y la tonalidad de éste y de sus hojas es anaranjado en la etapa de madurez fisiológica. El diámetro del grano sin perigonio se encuentra entre 1.0 y 1.1 mm y el peso de 1000 granos es de aproximadamente 0.5511 g (Apaza, 2010). En la Figura 5 se presenta la planta de cañihua de la variedad Illpa INIA 406.



Figura 5: Planta de cañihua variedad Illpa INIA 406

FUENTE: Apaza (2010)

2.1.5. COMPOSICIÓN NUTRICIONAL

Según Repo-Carrasco *et al.* (2003), la cañihua no posee una cantidad de proteína excepcionalmente alto comparado con otros granos. Sin embargo, los mismos autores señalan que la importancia de las proteínas de las especies andinas se basa en su calidad y, en el caso de la quinua y la cañihua, sus proteínas pertenecen principalmente a la albúmina y la globulina, las cuales presentan un balance de aminoácidos esenciales semejante a la caseína, la proteína de la leche.

La cañihua posee proteínas de alto valor biológico superiores en cantidad incluso a las de la quinua, por lo que es considerado también un alimento nutracéutico o funcional, con un notable contenido de proteínas (15.7 a 18.8 %) y un buen equilibrio de aminoácidos esenciales, entre los que destaca la lisina (7.1%), importante para el cerebro humano (MIDAGRI, 2018). Apaza (2010) señala que la calidad proteica, unida a un alto contenido de carbohidratos de 63.4% y de grasa de 7.6%, la hacen altamente nutritiva. Además, posee un alto contenido de micronutrientes como hierro, magnesio, calcio, sodio, zinc, fósforo, vitamina E, vitaminas del complejo B, así como un notable grado de fibra dietética y grasas no saturadas.

En la Tabla 2 se muestra la composición proximal de algunos granos andinos. La Tabla 3 presenta la composición nutricional de granos crudos de cañihua de las variedades Cupi y Ramis.

Tabla 2: Composición proximal de algunos granos andinos (g/100 g materia seca)

Componente	Cañihua	Quinua	Kiwicha
Proteínas	18.8	14.4	14.5
Grasa	7.6	6.0	6.4
Carbohidratos totales	63.4	72.6	71.5
Cenizas	4.1	2.9	2.6
Fibra cruda	6.1	4.0	5.0

FUENTE: Repo-Carrasco *et al.* (2003)

Tabla 3: Composición nutricional de granos crudos de cañihua Cupi y Ramis (g/100 g materia seca)

Componente	Cupi	Ramis
Humedad (%)	10.37 ± 0.19	11.79 ± 0.10
Proteínas (%)	14.41 ± 0.26	14.88 ± 0.46
Grasa (%)	5.68 ± 0.02	6.96 ± 0.24
Fibra cruda (%)	11.24 ± 1.15	8.18 ± 0.02
Cenizas (%)	5.03 ± 0.21	4.33 ± 0.26
Carbohidratos (%)	63.64	65.65
Fibra dietaria total (%)	25.24	25.95
Fibra dietaria soluble (%)	2.98 ± 0.42	2.79 ± 0.57
Fibra dietaria insoluble (%)	22.27 ± 2.30	23.16 ± 0.89
Almidón resistente (%)	0.24 ± 0.03	0.26 ± 0.04

FUENTE: Repo-Carrasco *et al.* (2009)

2.2. ALMIDÓN

El almidón es una macromolécula que puede encontrarse en la naturaleza en forma de pequeños gránulos dentro de estructuras de las plantas como raíces, tubérculos y semillas.

Dicha macromolécula está compuesta de amilosa y amilopectina, polímeros cuya relación dentro del almidón, peso molecular y dimensión del gránulo, son factores que les brindan sus características fisicoquímicas y su potencial para ser aplicados en procesos industriales (Torres *et al.*, 2005).

2.2.1. ESTRUCTURA QUÍMICA

Los gránulos de almidón están compuestos de dos tipos de alifoglucanos, amilosa y amilopectina, los cuales representan aproximadamente el 98-99 % del peso seco. La

proporción entre los dos polisacáridos depende de la fuente botánica del almidón (Tester *et al.*, 2004).

La amilosa es un polímero lineal formado por moléculas de glucosa unidas por enlaces α -(1,4), el cual posee un ligero grado de ramificación con enlaces α -(1,6), un nivel de polimerización (GP) de 324 – 4920 unidades de glucosa y un peso molecular aproximado de 10^5 a 10^6 Da (Biliaderis, 1998; Tester *et al.*, 2004). Según la cantidad de amilosa, los almidones se pueden clasificar en cerosos (< 15%), normales (20 – 35%) y de alta amilosa (> 40%) (Tester *et al.*, 2004).

La amilopectina consta de unidades de D-glucosa unidas por enlaces α -(1,4) y presenta ramificaciones localizadas cada 15 a 25 unidades lineales de glucosa, las cuales están unidas a la cadena central por enlaces α -(1,6) (Martínez, 2007).

La estructura molecular de la amilopectina es considerablemente más compleja que la de la amilosa y su grado de polimerización (DP) es también mucho mayor (entre 4800 y 15,900 unidades). La longitud de cadena promedio (CL) de la amilopectina es de solo 18-27 residuos de glucosa. Las cadenas de este polímero son principalmente de dos tipos, cadenas cortas (CL 6~36) y cadenas largas (CL > 36) (Vamadevan y Bertoft, 2014).

Los almidones más habituales están compuestos de 25% de amilosa y 75% de amilopectina. No obstante, la proporción de amilopectina puede variar desde el 95% en almidones cerosos o de bajo contenido de amilosa hasta un porcentaje pequeño en algunos almidones altos en amilosa (Conde-Petit, 2003).

En la Figura 6 se presentan las estructuras de ambos polímeros mencionados.

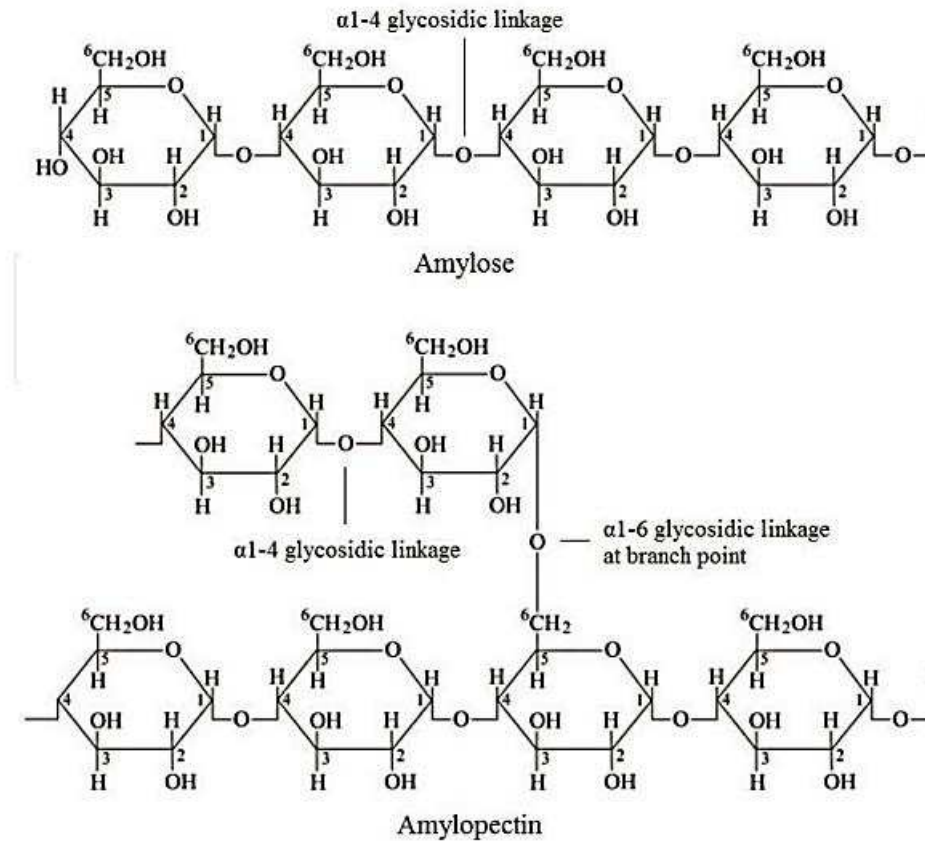


Figura 6: Estructura de la amilosa y amilopectina

FUENTE: Nawaz *et al.* (2020)

2.2.2. ESTRUCTURA DEL GRÁNULO

Según Ratnayake y Jackson (2008), es generalmente aceptado que los gránulos de almidón contienen dominios amorfos y cristalinos dispuestos en forma de anillos concéntricos alternos, los cuales crean un entorno semicristalino dentro del gránulo.

Asimismo, queda establecido que los dominios cristalinos se componen principalmente de amilopectina, mientras que los dominios amorfos se componen de amilosa atravesada por regiones no cristalinas de amilopectina.

En las Figuras 7 y 8 se presentan la disposición interna del gránulo de almidón y su jerarquía a nivel molecular y granular, respectivamente.

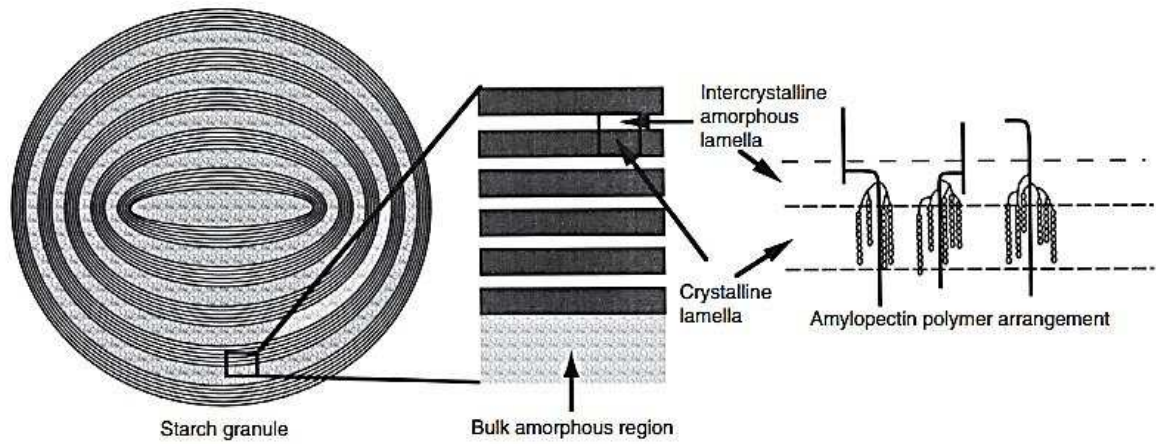


Figura 7: Estructura del gránulo de almidón

FUENTE: Ratnayake y Jackson (2008)

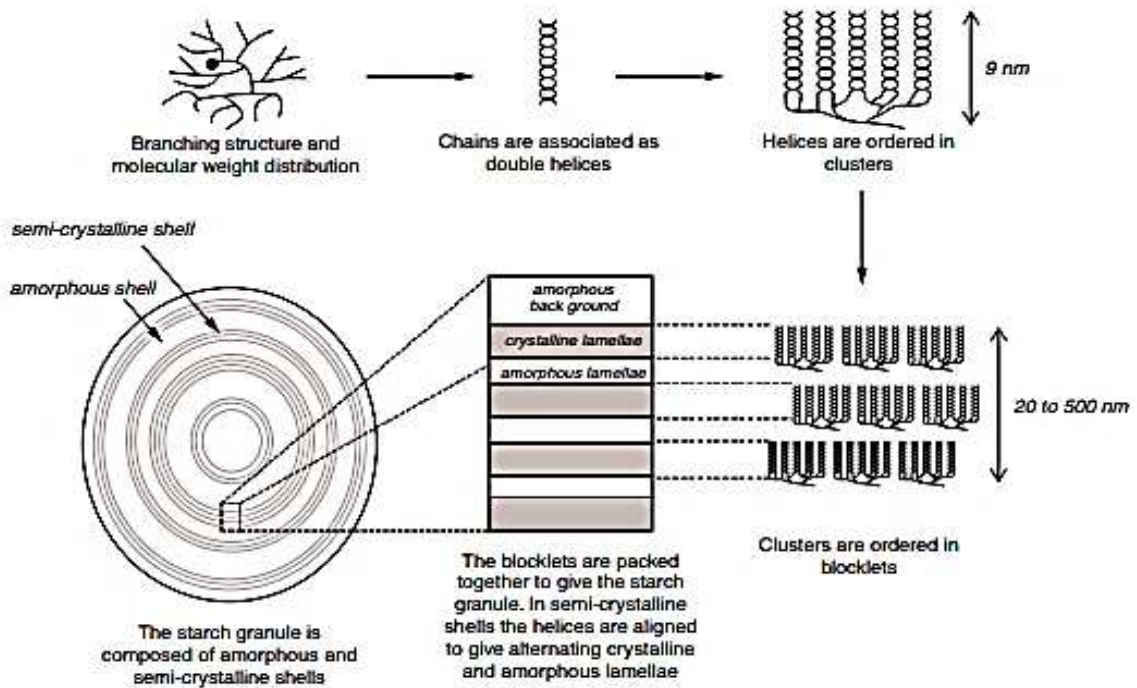


Figura 8: Jerarquía de la estructura del almidón desde el nivel molecular hasta granular

FUENTE: Shrestha y Halley (2014)

2.2.3. TAMAÑO DEL GRÁNULO

El tamaño y forma del gránulo de almidón varía en función de su origen biológico del que proviene. El tamaño de gránulo hace referencia al diámetro medio de los gránulos de almidón, pudiendo encontrarse desde menores a 1 μm hasta mayores a 100 μm . Asimismo, según el tamaño pueden clasificarse en grandes ($> 25 \mu\text{m}$), medianos (10 – 25 μm), pequeños (5 – 10 μm) y muy pequeños ($< 5 \mu\text{m}$) (Lindeboom *et al.*, 2004). En la Tabla 4 se presenta el tamaño y forma de gránulo de almidón de algunas fuentes alimenticias.

Tabla 4: Dimensión del gránulo de almidón de diferentes cereales y granos andinos

Fuente	Forma de gránulo	Tamaño de gránulo (μm)
Trigo ^a	Lenticular o redondo	20 – 25
Maíz ^a	Redondo o poliédrico	15
Cebada ^a	Redondo o elíptico	20 – 25
Arroz ^a	Poligonal	3 – 8
Avena ^a	Poliédrico	3 – 10
Cañihua ^b	Poligonal	0.5 – 1.5
Amaranto ^b	Poligonal	1 – 2
Quinoa ^b	Poligonal	0.4 – 2

FUENTE: ^aZhou *et al.* (2013), ^bPerez-Rea (2014)

2.2.4. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS

a. CONTENIDO DE AMILOSA Y AMILOPECTINA

El almidón es un carbohidrato que consta de dos polímeros principales, amilosa y amilopectina. La amilosa es un polímero de D-glucosa de carácter principalmente lineal, el

cual posee aproximadamente 99% de enlaces α -1,4 y 1% de enlaces α -1,6. Por otro lado, la amilopectina es de carácter principalmente ramificado, que posee aproximadamente 95% de enlaces α -1,4 y 5% de enlaces α -1,6 (Zhang *et al.*, 2014).

La cantidad de amilosa es una propiedad que permite conocer la calidad interna del almidón, así como su funcionalidad. La variación en esta propiedad se ve afectado por diversos factores como las fuentes botánicas, condiciones climáticas, tipos de suelo y tiempo de cosecha, los cuales afectan también la relación amilosa/amilopectina entre muestras y especies (Jan *et al.*, 2015).

En la Tabla 5 se presentan algunas propiedades atribuidas a ambos polímeros.

Tabla 5: Propiedades de amilosa y amilopectina

PROPIEDAD	AMILOSA	AMILOPECTINA
Estructura molecular / ramificaciones	Principalmente lineal / principalmente α - 1-4	Altamente ramificada / α - 1-4; α - 1-6
Peso molecular	$10^5 - 10^6$ Da	$10^7 - 10^9$ Da
Enlaces de yodo / color	20% / azul - negro	< 1% / rojo - violeta
Digestibilidad por β -amilasa	100%	Aproximadamente 60%
Expansión en soluciones acuosas	Inestable	Estable
Solubilidad	Baja / apenas soluble	Alta
Temperatura de gelatinización	Baja	Alta
Temperatura de fusión	Baja	Alta
Formación de gel	Firme, irreversible	Suave, reversible
Films	Consistente	No se forma fácilmente
Viscosidad	Baja	Alta

«continuación»		
Espesante	Pobre	Buena
Estabilidad al cizallamiento	Relativamente estable	Inestable
Fuerzas adhesivas	Débil	Fuerte
Estabilidad en congelación - descongelación	Inestable	Estable
Tasa de retrogradación	Alta	Baja

FUENTE: Schirmer *et al.* (2014)

b. COLOR

El color es una propiedad muy importante cuando se evalúa la calidad de un almidón, especialmente en industrias como la textil. La pasta del almidón evaluado debe ser de preferencia transparente y sin color, de lo contrario puede tener influencia en el consumidor al momento de adquirir un producto (Moorthy, 2002; Jingyi *et al.*, 2023).

Algunos productos químicos tales como ácidos, dióxido de azufre, agentes blanqueadores, entre otros pueden ser utilizados para para mejorar el color del almidón, no obstante, de manera negativa pueden afectar su calidad (Moorthy, 2002).

c. MICROSCOPIA ÓPTICA

El microscopio óptico es un equipo que emplea luz visible y lentes con el fin de aumentar la imagen de muestras pequeñas. Dicho equipo puede utilizarse para determinar el tamaño y forma de una muestra con precisión, así como para la adquisición de imágenes de células vivas como las células vegetales (Murphy 2002; Shaw 2006). No obstante, el microscopio óptico tiene limitaciones respecto al contraste de imágenes, el cual puede mejorarse con microscopía de polarización. La microscopía óptica es una técnica para observación de imágenes, con las que se puede realizar el análisis morfológico de los gránulos de almidón.

Asimismo, es una técnica simple y eficiente respecto de otros procedimientos más sofisticados como la microscopía electrónica de barrido (SEM). Sin embargo, no da información sobre estructuras más finas (Chakraborty, *et al.*, 2020).

2.2.5. PROPIEDADES FUNCIONALES

a. CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO Y SOLUBILIDAD

Cuando se produce el calentamiento del almidón en presencia de agua en exceso, se producen cambios en la estructura cristalina (causada por la ruptura de los enlaces de hidrógeno) y las moléculas de agua se unen mediante nexos de hidrógeno a los grupos hidroxilo libres de amilosa y amilopectina. Dicho fenómeno produce un aumento en la hinchazón y en la solubilidad de los gránulos. El poder de hinchamiento y la solubilidad proporcionan información acerca del nivel de interacción entre las cadenas de almidón al interior de los dominios amorfo y cristalino. El grado de interacción se ve afectado por diversos factores como la proporción amilosa/amilopectina, así como por los atributos de la amilosa y la amilopectina en términos de nivel y longitud de ramificación, conformación y peso molecular (Liu *et al.*, 2009).

b. CLARIDAD DE PASTA

Hay varias definiciones sobre claridad de pasta de almidón. Craig *et al.* (1989) señalan que la reflectancia de la luz de las pastas está "más estrechamente relacionada con la homogeneidad óptica dentro de los gránulos hinchados" y, por lo tanto, era una mejor medida de la claridad que la transmisión de la luz.

Los mismos autores clasificaron las pastas de almidón en tres clases de acuerdo con su estructura y forma de comportarse ante la luz.

- Escasa o nula estructura granular y nula asociación de cadenas tras la formación de pasta. Esta pasta de almidón es muy transparente, casi no refleja la luz (baja blancura) y proporciona imágenes fuertes y claras de los objetos vistos a través de ella.

- Estructura granular escasa o nula con asociación sustancial de cadenas después de la formación de pasta. Esta pasta de almidón será moderadamente transparente debido a la falta de estructura granular, pero reflejará o dispersará una cantidad significativa de luz debido al gran número de zonas de unión en la fase dispersa. Tales pastas tienen una apariencia blanca, lo que reduce la claridad de las imágenes que se ven a través de ellas.
- Restos granulares hinchados con poca asociación de cadenas después de la formación de pasta. Esta pasta de almidón no es clara debido a los diversos restos granulares que refractan la luz en diferentes grados y dan imágenes distorsionadas. Esta refracción también reduce la transmitancia de la luz hacia un observador. Sin embargo, la pasta no refleja ni dispersa bien la luz debido al bajo número de zonas de unión en la pasta.

c. MEDIDA DEL ÁNGULO DE CONTACTO

Una prueba simple y ampliamente utilizada para evaluar la humectabilidad de las películas de un polímero es la medición del ángulo de contacto estático de pequeñas gotas de agua destilada u otros líquidos en la superficie del polímero. La Figura 9 muestra cómo se determina el ángulo de contacto (θ), el cual se explica geoméricamente como el ángulo en el lado líquido de la línea tangencial trazada a través del límite trifásico, donde se cruzan un líquido, un gas y un sólido, encontrándose su valor en el rango $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ (Morent y Geyter, 2011).

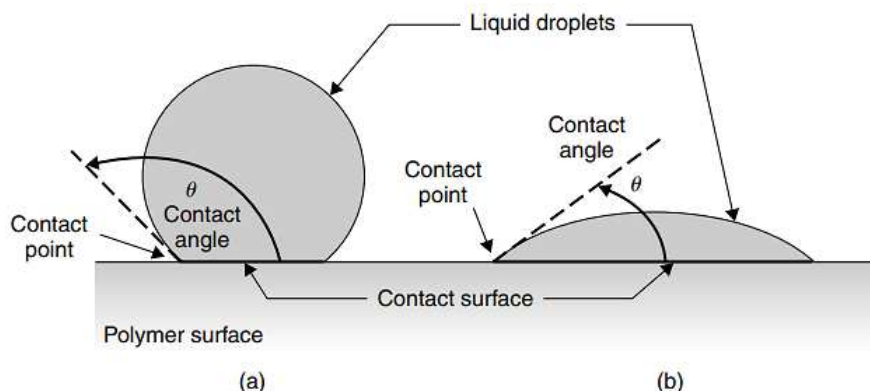


Figura 9: Principio de medición del ángulo de contacto en superficie hidrofóbica (a) e hidrofílica (b)

FUENTE: Morent y Geyter (2011)

2.2.6. PROPIEDADES TÉRMICAS

a. GELATINIZACIÓN DEL ALMIDÓN

La gelatinización del almidón en agua es un proceso que involucra la ruptura de la unión intermolecular de las moléculas de amilosa y amilopectina en estado sólido (gránulos) empleando calentamiento. Tras la disolución de las moléculas de almidón durante el calentamiento, dicha solución presenta alta viscosidad, pasando a un estado de gelificación (retrogradación) durante el almacenamiento por largos periodos de tiempo (Tako *et al.*, 2014).

La gelatinización del almidón consiste en la fusión de un biopolímero en un medio acuoso. Al ser calentada una suspensión de agua y almidón, a temperaturas entre 60 – 70 °C se puede observar una transición de fase para el almidón. Asimismo, se producen cambios en los atributos ópticos de los gránulos de almidón, como son la polarización de la luz o la coloración con yodo. Adicionalmente, el incremento de la temperatura genera que los gránulos de almidón se hinchen, producto de una transferencia de masa de agua de la suspensión hacia los componentes del almidón (amilosa y amilopectina), lo cual produce un desorden en la estructura molecular del mismo, así como un aumento en la solubilidad y viscosidad de la suspensión (Douzals *et al.*, 1996; Bertolini, 2010).

b. RETROGRADACIÓN

Cuando el almidón se encuentra suspendido en agua y es calentado y luego enfriado, las cadenas de amilosa y amilopectina se reasocian nuevamente de manera gradual en una estructura ordenada distinta, proceso denominado retrogradación (Wang *et al.*, 2015). Este proceso va asociado con un conjunto de variaciones físicas tales como incremento de la viscosidad y turbidez de las pastas, formación de gel y exudación de agua (sinéresis) (Hoover *et al.*, 2010). La reasociación y reordenamiento de las cadenas cortas más externas de la amilopectina (DP alrededor de 15) puede dar como resultado la formación de polimorfismos de tipo B (Wang *et al.*, 2015). La retrogradación es un proceso continuo, que inicia con la

reestructuración inmediata de las moléculas de amilosa seguida por la reestructuración paulatina de las moléculas de amilopectina (Wang *et al.*, 2015).

Durante la retrogradación, la amilosa produce nexos de doble hélice de 40 a 70 unidades de glucosa, mientras que la amilopectina se recristaliza mediante la unión de ramas cortas más externas (Singh *et al.*, 2016). Para almidones con contenido de amilosa (no ceroso), la retrogradación transforma la pasta de almidón en un gel firme que consta de una red tridimensional, mientras que en las pastas de almidón ceroso forman un gel blando que contiene agregados, pero no una red (Tang y Copeland, 2007).

c. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica termoanalítica para dar seguimiento a las alteraciones en las propiedades físicas o químicas de la materia a través de la medición de las variaciones de calor durante dichos procesos. El fundamento se basa en contrastar la tasa de flujo de calor con la muestra y con materia inerte que se enfría o calienta a la misma tasa. Las modificaciones en la muestra que están relacionadas con la captación o liberación de calor generan una variación en el flujo de calor diferencial que posteriormente se muestra como un pico. El área bajo la curva es directamente proporcional al cambio de entalpía y su dirección señala si el proceso es exotérmico o endotérmico (Biliaderis, 1983).

2.2.7. PROPIEDADES REOLÓGICAS

a. PROPIEDADES DE FORMACIÓN DE PASTA

El Rapid Visco Analyzer (RVA) es un viscosímetro rotacional capaz de medir la viscosidad de una muestra bajo condiciones controladas de temperatura y tasa de corte durante un período de tiempo determinado mientras se agita (Gamel *et al.* 2012; Balet *et al.*, 2019). Durante esta prueba, se desarrolla el proceso de formación de pasta a partir de una suspensión de almidón/harina y agua, la cual es sometida a condiciones de agitación y calor, es decir, la formación de un gel a medida que los gránulos de almidón aumentan su tamaño y luego se dislocan por completo tras la gelatinización. La prueba se divide en 5 etapas: (1) adición de

agua a la muestra de almidón/harina; (2) calentamiento; (3) temperatura máxima durante un periodo de tiempo; (4) enfriamiento y (5) etapa de espera final. Por lo tanto, el perfil de RVA muestra las interacciones entre el almidón y el agua, afectadas por la temperatura y el tiempo. (Balet *et al.*, 2019).

La Figura 10 muestra un típico perfil de RVA mostrando sus etapas y parámetros de análisis.

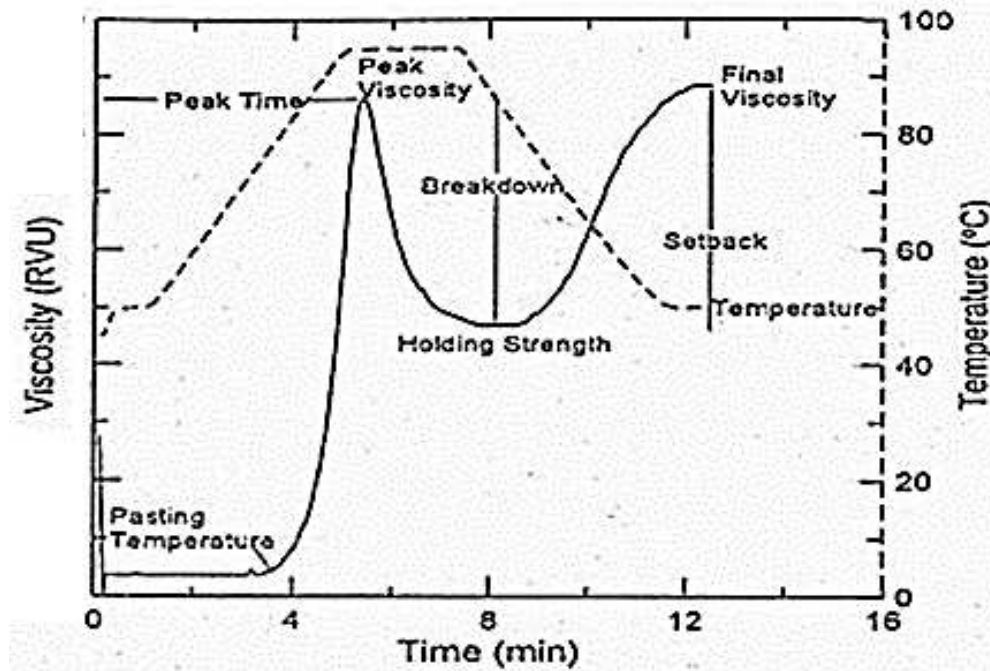


Figura 10: Perfil de pasta de una muestra de cereal con sus parámetros calculados durante el análisis

FUENTE: Cozzolino (2016)

Según Mínguez (2012), las propiedades de formación de pasta que se obtienen en un perfil RVA son muy importantes para poder identificar las características del almidón o harina de algún cereal. Dichas propiedades se detallan a continuación (Mínguez, 2012; Batey, 2007):

- Viscosidad inicial (pV, pasting viscosity) (cp): Viscosidad a la que da inicio la gelatinización del almidón o generación de la pasta.
- Temperatura de pasta (pT, pasting temperature) (°C): Temperatura mínima con la que inicia un aumento en la viscosidad en la primera etapa de calentamiento. Conocida también como temperatura de gelatinización, en esta propiedad los gránulos de almidón comienzan a hincharse.

- Temperatura pico (PT, peak temperature) (°C): Temperatura donde se divide la máxima viscosidad.
- Viscosidad máxima o pico (PV, peak viscosity) (cP): Viscosidad más alta durante la etapa de calentamiento y que se mantiene a la temperatura más alta.
- Tiempo máximo (Pt, peak time) (min). Tiempo necesario para alcanzar la viscosidad pico.
- Viscosidad mínima (TR, trough) (cP): Viscosidad más baja percibida tras la viscosidad máxima o pico. Es el valor más bajo de viscosidad previo al inicio de la retrogradación. Se da antes de que dé inicio la etapa de enfriamiento.
- Viscosidad de ruptura (BD, breakdown) (cP): Es la diferencia entre la viscosidad máxima y la viscosidad de caída.
- Viscosidad final (FV, final viscosity) (cP): Este valor se obtiene tras el enfriamiento de la pasta al final de la prueba. Se da una reorganización de la estructura del almidón y la viscosidad vuelve a aumentar.
- Viscosidad de retrogradación (SB, setback) (cP): Es la diferencia entre la viscosidad final (FV) y la viscosidad de caída (TR).

b. COMPORTAMIENTO DE FLUJO

Se denominan fluidos no newtonianos a aquellos que no cumplen con la Ley de Newton (Geankoplis, 1998).

$$\tau = -\mu \frac{dv}{dr}$$

Donde: μ es la viscosidad y una constante independiente de la velocidad de corte, τ es el esfuerzo cortante en función de la velocidad de corte ($- dv/dr$). La gráfica de un fluido newtoniano es una recta con pendiente igual a μ . Sin embargo, cuando un fluido no cumple con la ecuación, se denomina fluido no newtoniano, de modo que la gráfica τ en función de $- dv/dr$ no es de carácter lineal (Figura 11) (Geankoplis, 1998).

Los fluidos no newtonianos se clasifican en dos categorías dependiendo de la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte: independientes y dependientes del tiempo.

Geankoplis (1998) menciona que entre los fluidos independientes del tiempo se pueden mencionar los siguientes:

- Fluidos plásticos de Bingham: Estos fluidos se diferencian de los newtonianos en que la recta no pasa por el origen del gráfico esfuerzo cortante vs velocidad de corte. Asimismo, se requiere un exceso de cierto valor del esfuerzo cortante τ (conocido también como límite de fluidez). Algunos ejemplos que presentan un límite de fluidez son la margarina, las mezclas de chocolate y las pastas dentales.
- Fluidos pseudoplásticos: La mayor parte de los fluidos no newtonianos forman parte de esta categoría y se pueden mencionar como ejemplos a las soluciones de polímeros, suspensiones de almidón, mayonesa, suspensiones de detergentes y las pinturas. Dichos fluidos son representados mediante la siguiente ecuación:

$$\tau = K \left(-\frac{dv}{dr} \right)^n \quad (n < 1)$$

Donde: K es el índice de consistencia ($\text{N}\cdot\text{s}^n/\text{m}^2$) y n es el índice de comportamiento de flujo (adimensional).

- Fluidos dilatantes: Este tipo de fluidos es menos común en comparación con los pseudoplásticos, mostrándose un incremento en la viscosidad aparente cuando incrementa la velocidad de corte. Algunos ejemplos que se pueden mencionar son el almidón en agua, la arena de playa húmeda, harina de maíz y el azúcar en solución y, en general, soluciones con concentraciones altas de polvos en agua. Dichos fluidos pueden representarse mediante la siguiente ecuación, pero cuando $n > 1$

$$\tau = K \left(-\frac{dv}{dr} \right)^n \quad (n > 1)$$

En la Figura 11 se presenta una gráfica que contiene la tendencia de los tipos de fluidos mencionados.

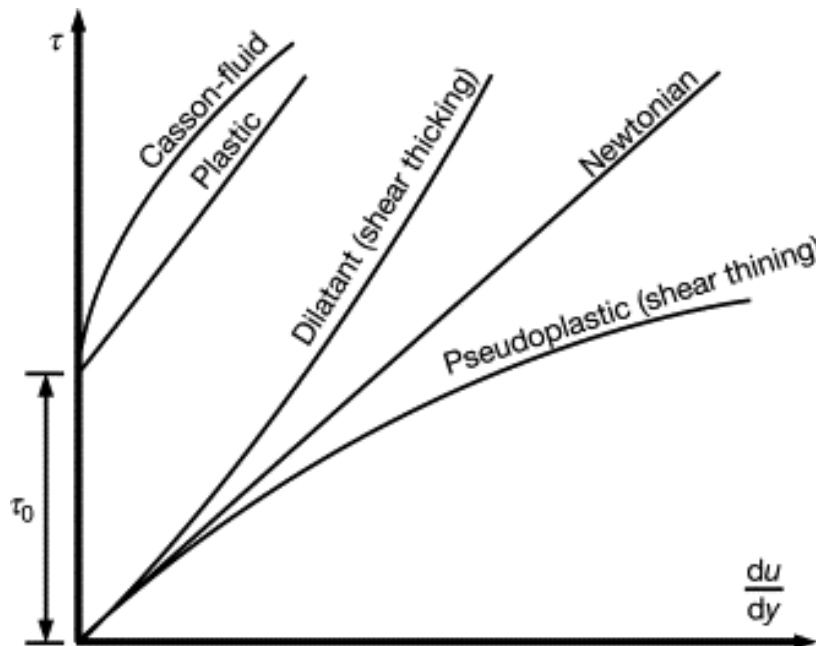


Figura 11: Diagrama de esfuerzo cortante vs velocidad de corte para fluidos newtonianos y no newtonianos independientes del tiempo

FUENTE: Budinger (2014)

c. PERFIL DE TEXTURA

La textura es una característica muy empleada en la industria de los alimentos, tanto frescos como procesados con el fin de evaluar su calidad y aceptabilidad. Los factores que conforman la textura pueden ser evaluados por análisis descriptivos sensoriales o instrumentales (Torres *et al.*, 2015).

Un grupo del Centro Técnico de *General Foods Corporation* fue el primero en establecer la prueba de compresión de dos etapas que simulaba la acción de la mandíbula, siendo aplicada a un trozo de comida del tamaño de un bocado y obteniéndose una curva fuerza-tiempo, resultado de un conjunto de parámetros de textura que se relacionan bien con la evaluación sensorial (Bourne, 2002).

La Figura 12 muestra un esquema del análisis de perfil de textura (TPA, por sus siglas en inglés).

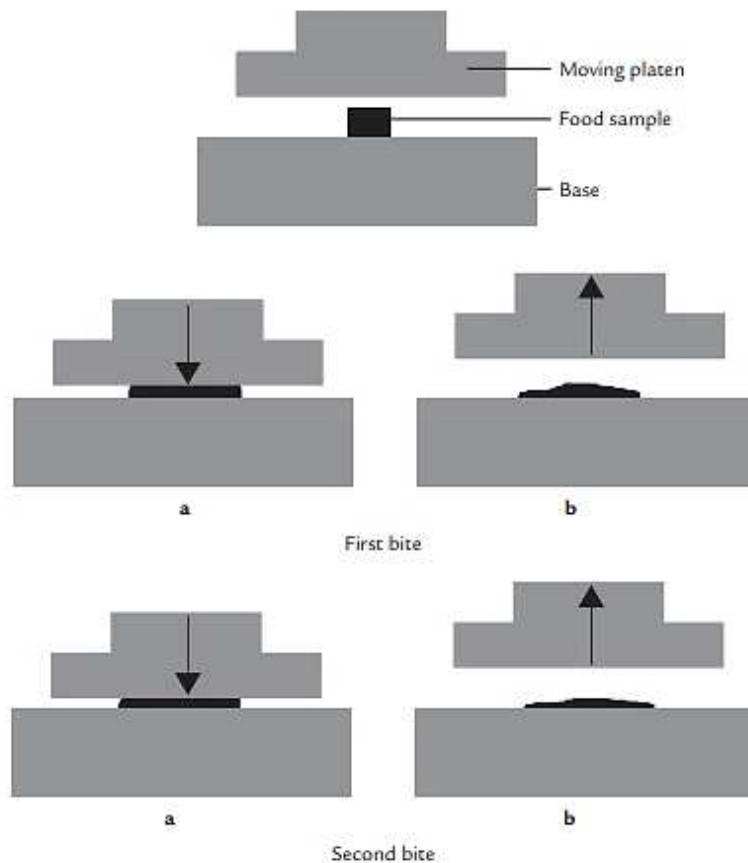


Figura 12: Esquema del TPA mediante dos compresiones. (a) Acciones de carrera descendente durante el primer y segundo bocado; (b) acciones ascendentes durante el primer y segundo bocado.

FUENTE: Bourne (2002)

Los parámetros del perfil de textura se detallan a continuación:

- **Fracturabilidad (fragilidad):** Se define como la fuerza necesaria para fracturar la muestra (Torres *et al.*, 2015). Dentro de la gráfica fuerza – tiempo, la fracturabilidad es definida como “la fuerza en la primera ruptura significativa en la curva” (Pons y Fiszman, 1996). Los frágiles cereales secos y los snacks son ejemplos muy comunes de alimentos representativos de esta propiedad (Peleg, 2019).
- **Dureza:** Se define como la fuerza necesaria para lograr una deformación determinada (Torres, *et al.*, 2015). Dentro de la gráfica fuerza – tiempo, la dureza es definida como "la fuerza máxima durante el primer ciclo de compresión" (primera mordida) (Pons y Fiszman, 1996).

- Adhesividad: Se define como el trabajo necesario para vencer la fuerza de atracción entre la muestra y una superficie (Torres *et al.*, 2015). Dentro de la gráfica fuerza – tiempo, la adhesividad se define como “el área de fuerza negativa para el primer bocado, que representa el trabajo necesario para sacar el émbolo de la muestra de alimento” (Pons y Fiszman, 1996).
- Cohesividad: Esta propiedad es definida como la fuerza de los vínculos internos que mantienen la organización de una muestra (Szczesniak, 1963). Asimismo, simboliza la oposición de un material a una segunda deformación relacionado con su comportamiento en un primer ciclo de deformación. Mide el trabajo realizado en la segunda compresión dividido entre el trabajo durante la primera compresión (Torres *et al.*, 2015). Esta propiedad se determina con “la relación entre el área de fuerza positiva durante la segunda compresión y la de la primera compresión ($\text{Área } 2/\text{Área } 1$), excluyendo las áreas debajo de la porción de descompresión en cada ciclo” (Pons y Fiszman, 1996).
- Elasticidad: Se explica como la capacidad de la materia deformada de regresar a su forma o longitud inicial después del cese de la aplicación de una fuerza (Torres *et al.*, 2015). Esta propiedad se determina con “la altura que recupera la muestra luego del tiempo transcurrido entre el final de la primera mordida y el inicio de la segunda mordida (Pons y Fiszman, 1996).
- Gomosidad: Se define como la fuerza necesaria para desintegrar una muestra de alimento semisólido hasta un punto en el que sea posible ingerirlo (Torres *et al.*, 2015). Esta propiedad se determina como “el producto de dureza x cohesividad” (Pons y Fiszman, 1996).
- Masticabilidad: Se define como la fuerza necesaria para masticar un alimento sólido hasta un punto en el que sea posible ingerirlo (Torres *et al.*, 2015). Esta propiedad se determina como “el producto de gomosidad x elasticidad” o “el producto de dureza x cohesividad x elasticidad” (Pons y Fiszman, 1996).

En la Figura 13 se muestra la gráfica del análisis de perfil de textura y en la Tabla 6 se presenta su análisis dimensional.

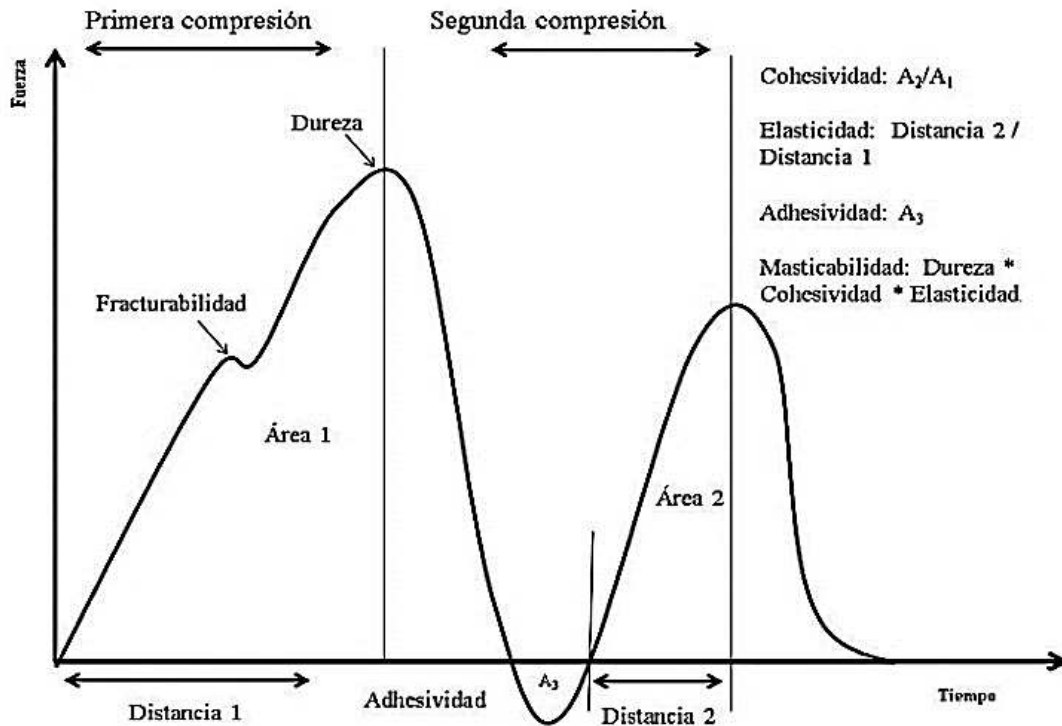


Figura 13: Esquema general del análisis de perfil de textura

FUENTE: Torres *et al.* (2015)

Tabla 6: Análisis dimensional de los parámetros del perfil de textura

Parámetro mecánico	Variable medida	Dimensiones	Unidad (SI)
Dureza	Fuerza	mlt^{-2}	Newton (N)
Cohesividad	Relación	adimensional	Relación A_2/A_1
Elasticidad	Relación	adimensional	Relación L_2/L_1
Adhesividad	Trabajo	ml^2t^{-2}	Joule (J)
Fracturabilidad	Fuerza	mlt^{-2}	Newton (N)
Masticabilidad	Fuerza	mlt^{-2}	Newton (N)
Gomosidad	Fuerza	mlt^{-2}	Newton (N)

FUENTE: Bourne (2002); Torres *et al.* (2015)

2.3. METODOLOGÍAS EMPLEADAS PARA LA MODIFICACIÓN DE ALMIDONES NATIVOS

Las diversas metodologías utilizadas para modificar las características del almidón incluyen las modificaciones físicas, químicas y enzimáticas. Los procedimientos físicos de modificación del almidón involucran pregelatinización, tratamientos hidrotérmicos y procesos no térmicos. La modificación química se obtiene a través de la derivatización, como el entrecruzamiento, la esterificación y la eterificación. La degradación enzimática llevada a cabo por enzimas de calidad alimentaria, como α -amilasa, β -amilasa, amiloglucosidasa, pululanasa e isomerasa, se utilizan en la producción de maltodextrina, almidones modificados o jarabes de glucosa y fructosa (Chen *et al.*, 2018).

2.3.1. MÉTODOS FÍSICOS

Las modificaciones físicas son aquellas que se dan a través de tratamientos físicos que no producen modificaciones en las unidades de D-glucopiranosilo de las moléculas de polímero de almidón. Los procesos físicos normalmente producen cambios solo en los arreglos de empaque de las moléculas del almidón en el interior de los gránulos y las estructuras generales de los mismos. No obstante, tales cambios pueden traer consigo efectos significativos en las características del almidón, tales como las características de sus pastas y geles e incluso su digestibilidad (BeMiller y Huber, 2015).

En la Tabla 7 se presentan algunos métodos físicos empleados para la modificación de almidones nativos.

Tabla 7: Métodos físicos de modificación de almidón

Tipos	Metodología	Descripción
Tratamientos térmicos	Almidón pregelatinizado	Son almidones que se han cocinado y secado en condiciones que permiten poca o ninguna reasociación molecular.

«continuación»		
	Tratamiento de calor húmedo	Incremento de la temperatura del almidón a una temperatura por encima de su punto de gelatinización con humedad insuficiente
	Recocido	Calentamiento de la suspensión de almidón a una temperatura por debajo de su punto de gelatinización durante períodos de tiempo extensos.
<hr/>		
	Radiación (gamma, haz de electrones e irradiación ultravioleta)	Inducción de radicales libres y cambia los fragmentos moleculares del almidón, lo que da como resultado una reducción de la viscosidad y una alta solubilidad en agua
Tratamientos no térmicos	Sonicación	Aplicación de 20 - 100 kHz para homogeneizar, emulsionar, mezclar, extraer, secar y alterar el almidón
	Altas presiones	Utilizadas para gelatinizar el almidón a una presión superior a 400 MPa, pero manteniendo su morfología granular
	Molienda	Uso de la fuerza mecánica para modificar las características de los almidones, pero puede producir temperaturas altas en el punto de impacto.
<hr/>		

FUENTE: Chen *et al.* (2018); BeMiller (2017)

a. MOLIENDA POR BOLAS

La molienda de bolas es un proceso mecánico empleado para reducir materiales en partículas finas. Normalmente, un molino de bolas está conformado por un recipiente cilíndrico hueco que gira alrededor de su eje y bolas hechas de materiales como acero, acero inoxidable, cerámica o caucho. El material es procesado producto de las interacciones con las bolas y la fricción de las bolas entre sí y con la pared del recipiente. El proceso de molienda depende de la energía liberada por la colisión de las bolas y el material. Los molinos de bolas se clasifican en molino vibratorio, molino planetario y molino de bolas magneto, siendo el

molino planetario el más común gracias a su aplicación en la disminución de la dimensión de la partícula de diferentes materiales (Thambiliyagodage y Wijesekera, 2022).

El proceso de molienda depende diversos parámetros, como el volumen del recipiente, el tamaño, densidad, masa y dureza de las bolas, la cantidad de material, la velocidad de rotación y el tiempo de molienda (Thambiliyagodage y Wijesekera, 2022).

En la Figura 14 se presenta el método de molienda por bolas.

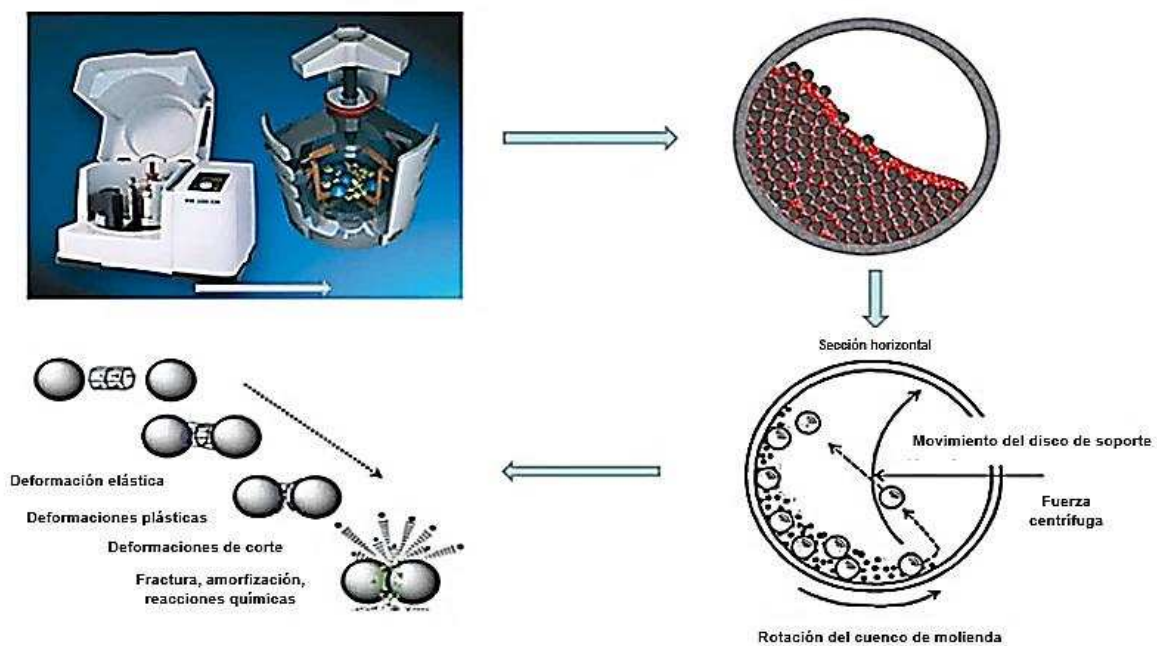


Figura 14: Método de molienda por bolas

FUENTE: Zhuang *et al.* (2016)

Durante la molienda de bolas hay una pérdida gradual de la cristalinidad de los gránulos y del orden de doble hélice del almidón, los cuales pueden reducirse a niveles indetectables con un tratamiento extenso, lo que da como resultado un material de almidón completamente amorfo que ya no exhibe una endoterma de fusión perceptible.

A nivel molecular, la molienda de bolas induce a la despolimerización del almidón, que ocurre predominantemente en los enlaces glucosídicos. Con respecto a las propiedades, los almidones granulares molidos con bolas exhiben una mayor captación de agua, capacidad

de hinchamiento y solubilidad, que corresponden al nivel relativo de daño sufrido por el almidón (tanto granular como molecular) (Huber y BeMiller, s.f.).

La amilopectina es más susceptible a la despolimerización que la amilosa, siendo los almidones cerosos más frágiles y propensos al daño que sus contrapartes normales (Han *et al.*, 2002).

2.3.2. MÉTODOS QUÍMICOS

La modificación química involucra, a través de la inserción de grupos químicos o funcionales en el almidón, la alteración de sus propiedades fisicoquímicas sin ninguna alteración física en la forma y tamaño de la molécula (Nawaz, 2020). Dicho tipo de modificación se encuentra relacionada con las reacciones de los grupos hidroxilo del polímero de almidón.

Algunos ejemplos que se pueden mencionar son reacciones vía éter, formación de ésteres, oxidación y la hidrólisis de los grupos hidroxilos (Peñaranda *et al.*, 2008).

La modificación química se ha convertido en una muy buena estrategia para impartir mejores propiedades funcionales a los almidones nativos y permitir así su uso en aplicaciones específicas (Rivas *et al.*, 2009).

En la Tabla 8 se presentan algunos métodos químicos empleados para la modificación de almidones nativos.

Tabla 8: Métodos químicos para la modificación de almidones nativos

Metodología	Propiedades	Aplicaciones
Hidrólisis ácida o enzimática parcial	Polímeros de peso molecular reducido, exhiben viscosidad reducida, mayor retrogradación	Repostería, rebozados y recubrimientos de alimentos.

«continuación»		
Oxidación/ blanqueo	Baja viscosidad, alta claridad y estabilidad a baja temperatura	En confitería como aglutinantes y formadores de película, en productos lácteos como texturizante Material de recubrimiento para diversos alimentos y como sustitutos de grasa en productos lácteos y de panadería.
Piroconversión (dextrinización)	Baja a alta solubilidad dependiendo de la conversión, baja viscosidad, alto contenido de azúcar reductor	
Esterificación	Claridad mejorada de la pasta de almidón, mayor viscosidad, sinéresis reducida y estabilidad de congelación y descongelación	Aplicaciones alimentarias como salsas, rellenos para tartas de frutas y pudines.
Esterificación	Menor temperatura de gelatinización y retrogradación, menor tendencia a formar geles y mayor claridad de la pasta	Alimentos refrigerados y congelados, como estabilizadores de emulsión y para encapsulación
Entrecruzamiento	Mayor estabilidad de los gránulos frente a la hinchazón, alta temperatura, alto cizallamiento y condiciones ácidas	Viscosificante y texturizante en sopas, salsas, salsas, panadería y productos lácteos.

FUENTE: Chen *et al.* (2018)

a. MODIFICACIÓN DE ALMIDÓN MEDIANTE ESTERIFICACIÓN CON ANHÍDRIDO OCTENIL SUCCÍNICO (OSA, POR SUS SIGLAS EN INGLÉS)

El almidón es un carbohidrato natural muy empleado como ingrediente en la industria alimentaria (Bajaj *et al.*, 2019). No obstante, en su estado nativo, el almidón presenta muchas limitaciones para su uso en aplicaciones comerciales (Shi y He, 2012). Por ello, la modificación con OSA es una modificación química muy empleada con el objetivo de

mejorar sus propiedades funcionales a través de la alteración del carácter hidrofílico del almidón nativo hacia un carácter hidrofóbico mediante la sustitución con moléculas octenil, resultando en una molécula de carácter anfifílico, lo cual permite una mayor aplicación en la industria alimentaria (Bajaj, *et al.*, 2019).

A pesar de ser muy empleada, la concentración del reactivo OSA tiene una restricción establecida por la FDA (Administración de Alimentos y Medicamentos por sus siglas en inglés), la cual es de un límite máximo permisible de 3% (p/p) para su aplicación en alimentos (grado de sustitución máximo ~0.02) (Song *et al.*, 2006).

La reacción dentro del proceso de esterificación consiste en un ataque nucleofílico del oxígeno de la molécula que contiene el grupo -OH al carbono insaturado que contiene el grupo carboxílico. Asimismo, requiere un agente catalizador como el NaOH, el cual cumple el rol de aumentar la carga parcial positiva sobre el átomo de carbono (actividad carbonílica) mediante la protonación de uno de los oxígenos del agente con el grupo carboxílico, dando como producto un enlace éster y una molécula de agua. En la modificación química de almidón por medio del Octenil Succínico Anhidro (OSA), los grupos OH disponibles en el almidón son atacados y se le quita un protón para posteriormente formarse un éster con el grupo OSA adicionado (León-Méndez *et al.*, 2020).

La Figura 15 muestra la estructura del almidón modificado con OSA.

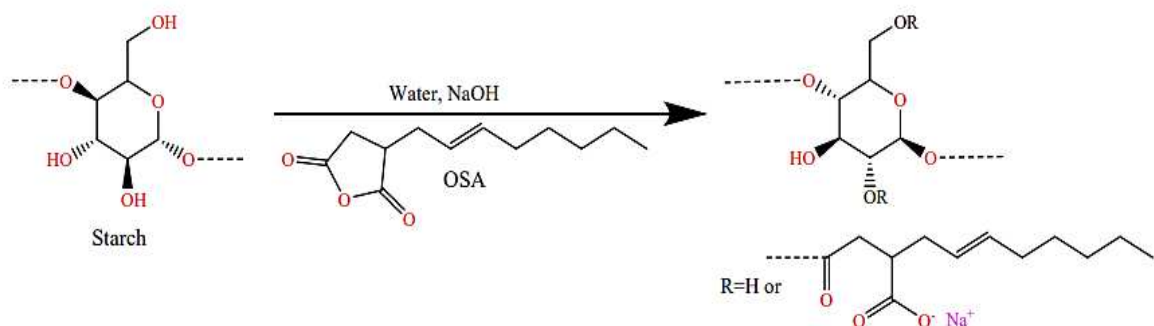


Figura 15: Estructura del almidón modificado con OSA

FUENTE: Shweta *et al.* (2021)

b. APLICACIONES DE ALMIDONES OSA

- **Preparación de películas comestibles**

Punia *et al.* (2019) trabajaron con almidón de trigo modificado con OSA en la preparación de películas comestibles, las cuales fueron aplicadas a muestras de uvas. Su estudio encontró que las uvas que fueron recubiertas presentaron un bajo grado de degradación en su contenido fenólico total, contenido de carotenoides y actividad antioxidante en comparación con las muestras no recubiertas, siendo los recubrimientos preparados con almidón OSA más efectivos que los preparados con almidón nativo para mantener su calidad y firmeza. La calidad sensorial y microbiana de las uvas también se mantuvo mejor en todas las uvas recubiertas con respecto de las no recubiertas.

- **Mayonesa baja en grasa**

Bajaj *et al.* (2019) emplearon almidones de trigo, maíz (normal y ceroso), papa, camote, arroz y frijol modificados con OSA para la preparación de mayonesa baja en grasa mediante la sustitución del 75% de grasa.

Los almidones modificados con OSA mejoraron las propiedades emulsionantes de la mayonesa. Las mayonesas preparadas con almidones modificados con OSA mostraron un mayor valor de G' y exhibieron una estructura similar a un gel.

Por otro lado, en la evaluación sensorial, los consumidores prefirieron la mayonesa con grasa sustituida a la mayonesa con toda la grasa. No se observaron efectos significativos de la sustitución de grasas sobre el tamaño de partícula y la separación de fases para todas las muestras de mayonesa.

- **Aderezo para ensaladas bajo en grasa**

Klaochanpong *et al.* (2017) emplearon almidones granulares de arroz ceroso y desramificados de papa cerosa modificados con OSA como sustitutos parciales de grasa en un aderezo para ensaladas.

Las muestras empleadas para la sustitución fueron los almidones nativos, granulares modificados con OSA al 3% y desramificados modificados con OSA al 3%. Las viscosidades de los aderezos con incorporación de los almidones nativos y granulares OSA se redujeron notablemente después del almacenamiento durante 3 días, mientras que la consistencia y apariencia de los aderezos que contenían almidones desramificados, modificados o no, fueron similares a los aderezos comerciales bajos en grasa hasta 90 días almacenamiento. Los valores calóricos relativos de los aderezos que contenían almidones desramificados fueron aproximadamente 50% y 10% menores que la fórmula de referencia y el aderezo comercial, respectivamente.

2.4. EMULSIÓN

Una emulsión es un sistema que consta de dos líquidos inmiscibles entre sí, donde uno de ellos forma una fase continua y el otro se encuentra disperso en forma de gotas muy finas (Sotelo-Bautista *et al.*, 2018).

Debido a que una emulsión es un sistema termodinámicamente inestable, es necesaria la presencia de un agente emulsionante para lograr la estabilidad de dicho sistema, entre los cuales se puede mencionar a los tensioactivos de molécula pequeña, que incluyen principalmente tensioactivos iónicos, no iónicos y biopolímeros anfifílicos (Chen *et al.*, 2020).

2.4.1. NATURALEZA DE LAS EMULSIONES

Según Akbari y Nour (2018), las emulsiones se pueden clasificar principalmente en tres categorías: emulsión agua en aceite (W/O), aceite en agua (O/W) y emulsión doble como las de agua en aceite en agua (W/O/W) o aceite en agua en aceite (O/W/O) (Zhao *et al.*, 2022), dependiendo de cuál es la fase que se encuentra en menor cantidad (fase dispersa) y la que se encuentra en mayor cantidad (fase continua).

En la Figura 16 se presentan los diferentes tipos de emulsión.

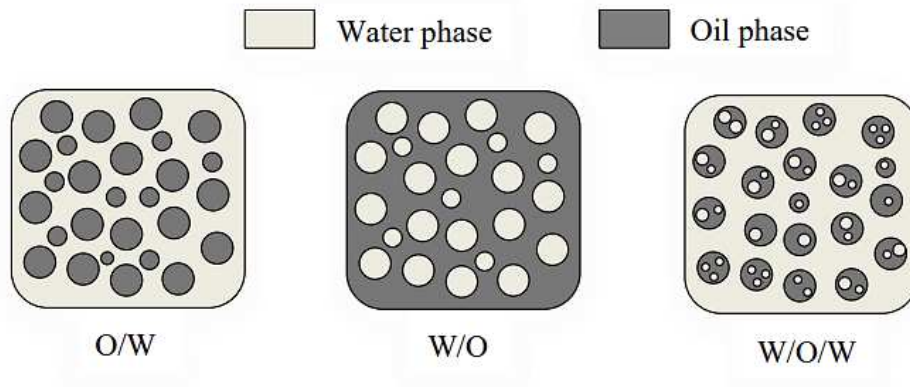


Figura 16: Esquema de la clasificación de las emulsiones

FUENTE: Akbari y Nour (2018)

2.4.2. ESTABILIDAD EN EMULSIONES

La estabilidad es una de las propiedades más importantes de una emulsión. Desde un punto de vista termodinámico, las emulsiones son sistemas inestables, por lo que pueden estabilizarse mejor modificando la cinética.

Existen diversos tipos de mecanismos que generan la inestabilidad de las emulsiones, los cuales se relacionan con cambios en el tamaño, número y disposición de las gotas dentro de las emulsiones de aceite en agua (Fredrick *et al.*, 2010). Entre los mecanismos que producen inestabilidad en las emulsiones se pueden citar la maduración de Ostwald, formación de crema, agregación, coalescencia y coalescencia parcial, los cuales se detallan a continuación (Fredrick *et al.*, 2010):

a. MADURACIÓN DE OSTWALD

Este mecanismo consiste en la difusión de las moléculas de la fase dispersa desde partículas pequeñas a partículas grandes, por lo que las partículas pequeñas se encogen (y finalmente desaparecen) y las partículas grandes se hacen más grandes.

El resultado es que la solubilidad de la fase dispersa en la fase continua aumenta en mayor medida para una partícula pequeña que para una grande. Esto podría ser más sencillo de

imaginar para burbujas de gas, pero también se puede aplicar para las gotas (y para las partículas sólidas).

b. FORMACIÓN DE CREMA

Este mecanismo se produce por la diferencia de densidades entre el aceite disperso y la fase de agua continua. En casi todas las emulsiones de aceite en agua, la diferencia es negativa, lo que provoca que las gotas se dirijan hacia la superficie.

Asimismo, la formación de crema depende de varias otras variables, especialmente si la fracción de volumen de las gotas es alta y siempre da como resultado la formación de una capa de crema en la que las gotas están en estrecho contacto.

c. AGREGACIÓN

Las gotas suelen acercarse unas a otras gracias al movimiento browniano. Entonces, las fuerzas que actúen sobre las gotas determinarán si éstas permanecen sobre en estrecho contacto durante un tiempo considerable, es decir, si se agregan o no.

Existen dos tipos de fuerzas de interacción: internas y externas. La principal fuerza de atracción interna es la de Van der Waals, que actúa siempre, aunque también influye la composición de ambas fases. Las principales fuerzas de repulsión son electrostáticas, causadas por cargas eléctricas iguales en ambas gotas como consecuencia de sustancias adsorbidas en la interfaz de las gotas.

Otro mecanismo de repulsión importante es el llamado repulsión estérica, también causado por sustancias adsorbidas y el mecanismo de agregación será determinado por el equilibrio de todas las fuerzas internas en función de la distancia entre las gotas.

Las fuerzas externas son principalmente hidrodinámicas, es decir, causadas por el movimiento del líquido (por ejemplo, debido a la agitación) y en su mayor parte intentan

romper los agregados. Si fuese necesaria solamente una agitación suave para lograrlo, la agregación se considera reversible (llamada comúnmente floculación), mientras que la coagulación se refiere a la agregación en la que se necesitan fuerzas mayores para romper los agregados.

d. COALESCENCIA

Este mecanismo puede producirse cuando dos gotas están muy cerca durante un tiempo, ya sea por agregación o en una capa de crema, habiendo entre ellas sólo una película muy delgada de la fase continua, la cual evita el contacto aceite-aceite. Dicha película podría romperse de manera espontánea y más fácilmente cuando el diámetro de la gota es mayor, la película es más delgada y menor es la tensión interfacial aceite-agua. Tan pronto como la película se rompe, las dos gotas se unen para formar una gota más grande y el aceite fluirá a las zonas donde la presión es más baja.

e. COALESCENCIA PARCIAL O AGLOMERACIÓN

Este mecanismo sólo se puede dar si las gotas contienen partículas sólidas, a menudo cristales de moléculas de aceite, por lo que es mejor referirse a ellos como glóbulos en lugar de gotitas. En el caso más simple, los cristales forman una red sólida dentro de los glóbulos y unos pocos sobresalen del glóbulo a la fase acuosa continua. Al colisionar con otro glóbulo, dichos cristales pueden perforar la película de adsorción de ese glóbulo, permitiendo el contacto aceite-aceite.

En la Figuras 17 y 18 se presentan esquemas sobre cómo se generan los mecanismos de inestabilidad en las emulsiones.

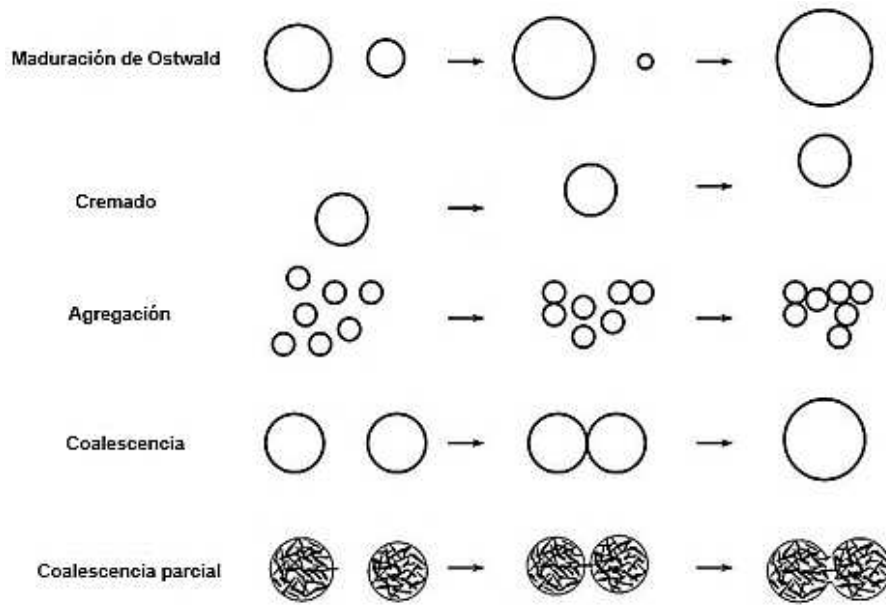


Figura 17: Representación esquemática de los mecanismos de potencial inestabilidad en emulsiones aceite en agua

FUENTE: Fredrick *et al.* (2010)

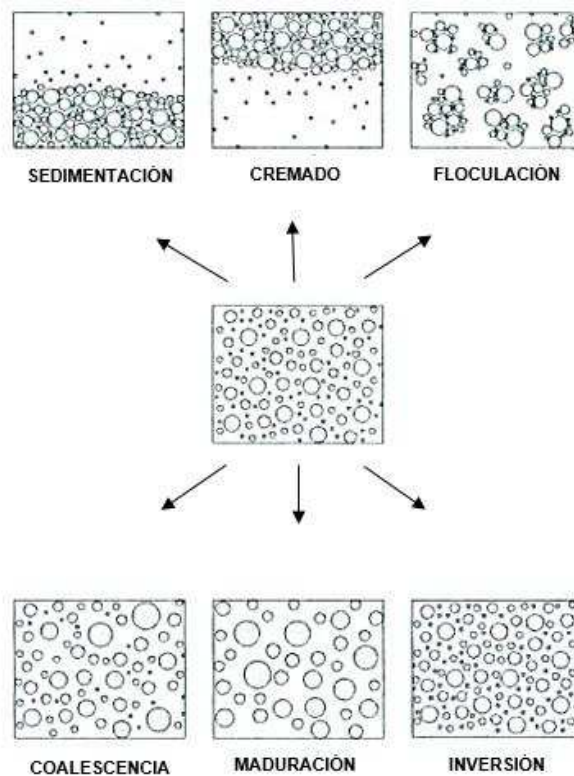


Figura 18: Mecanismos de inestabilidad en emulsiones

FUENTE: Pons (2000)

2.5. EMULSIÓN PICKERING

Las emulsiones Pickering son aquellas que se estabilizan mediante partículas sólidas, las cuales son adsorbidas en la interfaz entre las dos fases inmiscibles. La estabilización de partículas de las gotas de emulsión se logra cuando se produce la acumulación espontánea de partículas en la interfaz aceite-agua (Rayner, 2015). Las partículas sólidas pueden adsorberse en la interfase aceite-agua sólo después de que se produce una humectación parcial de parte de ambas fases (doble humectabilidad) (Gonzalez *et al.*, 2020).

El efecto de las partículas sobre la estabilidad de una emulsión Pickering se ve reflejada principalmente en la humectabilidad, forma, tamaño y en la concentración de éstas. Por otro lado, el efecto de las fases oleosa y acuosa sobre la estabilidad de la emulsión depende del tipo de aceite, del pH y de la fuerza iónica del agua (Xia *et al.*, 2021).

Por otro lado, Xiao *et al.* (2016) señalan que los principios fundamentales para que partículas sólidas puedan emplearse como estabilizadores en emulsiones tipo Pickering son: i) las partículas deben humedecerse tanto en la fase continua como en la dispersa, mas no deben ser solubles en ninguna de las fases, ii) las partículas deben mantener dicha humectabilidad parcial, para así adquirir suficiente eficiencia de adsorción en la interfase agua-aceite y iii) el tamaño de las partículas deben ser significativamente más pequeños que el de las gotas de la emulsión (al menos en un orden de magnitud).

Según Murray (2019), entre los materiales de las partículas Pickering pueden encontrarse las que son a base de almidón, que es un biopolímero muy abundante en la naturaleza e insoluble en agua y que no se espera que sea superficialmente activo. Para ello, el almidón generalmente debe modificarse con métodos químicos, como por ejemplo empleando el reactivo anhídrido octenil succínico (OSA) o a través de complejos físicos con agentes activos de superficie como proteínas o lípidos. Los almidones modificados con OSA son aditivos alimentarios permitidos y excelentes emulsionantes.

Las tres propiedades principales que definen la naturaleza y la calidad de las emulsiones son el tipo de emulsión, el tamaño de gota y la estabilidad del sistema en el tiempo (Tolosa, 2016).

a. TIPO DE EMULSIÓN

El tipo de emulsión Pickering, producto de un sistema ternario de agua-aceite-sólido, depende de diversos factores. La mojabilidad de las partículas, expresada en términos del ángulo de contacto θ , es uno de los factores determinantes del tipo de emulsión, ya que la fase líquida que presente menor mojabilidad sobre el sólido se convertirá en la fase dispersa de la emulsión. Así, si θ (medido a través de la fase acuosa) es $< 90^\circ$, las partículas serán principalmente hidrofílicas y estabilizan emulsiones del tipo O/W mientras que, si $\theta > 90^\circ$, las partículas son más hidrófobas y estabilizan emulsiones W/O (Tolosa, 2016).

En la Figura 19 se muestra el tipo de emulsión en función de la mojabilidad de la partícula.

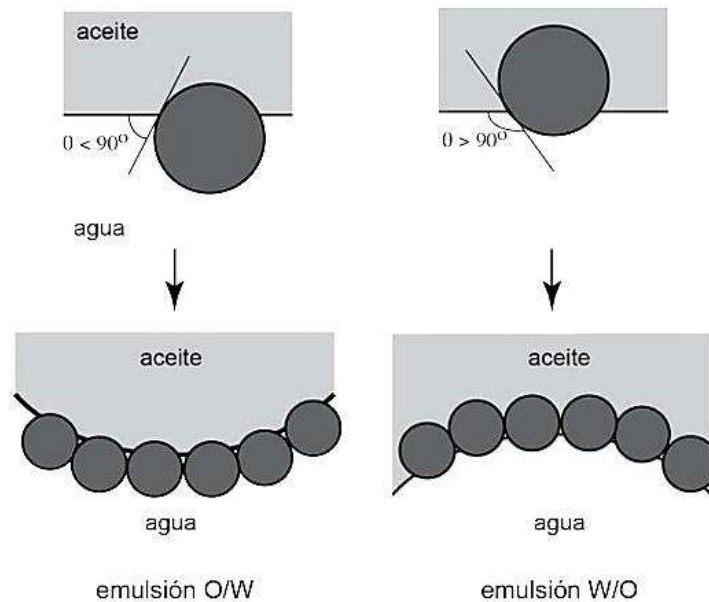


Figura 19: Tipo de emulsión en función de la mojabilidad de la partícula medida a través del ángulo de contacto que forma al adsorberse a la interfase aceite/agua.

FUENTE: Tolosa (2016)

b. TAMAÑO O DIÁMETRO DE GOTA

El diámetro de gota de las emulsiones Pickering depende de diversos factores, tales como la relación sólido/fase dispersa, tamaño de las partículas, energía de agitación y la presencia de electrolitos y moléculas sensibles al pH. Asimismo, cuanto más pequeñas sean las partículas utilizadas, menor será el diámetro de gota de la emulsión.

Por otro lado, la existencia de electrolitos y el valor del pH del sistema ejercen también su efecto en el diámetro final de la gota, ya que influyen directamente en el grado de interacciones y en el tamaño de los agregados de partículas que se adsorben en la interfase (Tolosa, 2016).

c. ESTABILIDAD

Se consideran tres etapas generales para el estudio de la estabilidad de emulsiones, relacionados con los mecanismos elementales propuestos para su desestabilización. La primera etapa está relacionada con la sedimentación de las gotas que se encuentran separadas grandes distancias y gobernada por los efectos gravitacionales, viscosos y de campo eléctrico.

En emulsiones relativamente estables de gran tamaño de gota y poca diferencia de densidad, la sedimentación progresiva de las gotas lleva al sistema a acumularlas en el fondo (gotas de agua de una emulsión w/o) o en el tope (gotas de aceite que flotan en una emulsión o/w), lo que corresponde a la segunda etapa en el proceso general de desestabilización de una emulsión denominada floculación.

En esta etapa las gotas se han acercado entre sí una distancia no mayor a su diámetro y están separadas por una película delgada de fase externa, en la que la cercanía de las interfaces promueve la ocurrencia de algunos fenómenos. Además, se genera la acumulación de las gotas de la emulsión, conocida como “crema” cuando está en la parte de arriba.

Las gotas de una emulsión en estado de floculación, a pesar del cambio en su movilidad, aún permanecen como gotas individuales por un cierto tiempo (por el tiempo de vida de la emulsión). Sin embargo, la evolución del sistema puede llegar a unir las gotas espontáneamente, cuando la película de líquido de fase externa que las separa se drena completamente, disminuyendo el área interfacial entre los fluidos. Esta unión de las gotas es lo que se conoce como coalescencia (última etapa del proceso de desestabilización), en general es un proceso muy rápido, esencialmente instantáneo, que involucra fuerzas capilares considerables cuando se produce una “perforación” en la película (Tolosa, 2016).

2.5.1. FACTORES EXTERNOS QUE AFECTAN LA ESTABILIDAD DE EMULSIONES PICKERING

La efectividad de los emulsionantes a base de partículas se relaciona con su humectabilidad, la cual a su vez se vincula con la hidrofobicidad de las partículas y puede influir en el tipo de emulsión Pickering. En la mayoría de los casos, cambiar la química de la superficie con moléculas pequeñas o polímeros mediante modificaciones físicas o químicas puede alterar la humectabilidad de las partículas (Li *et al.*, 2022c).

Algunos de los factores que pueden influir en la estabilidad de las emulsiones son (Li *et al.*, 2022c):

- **pH**

El pH puede producir modificaciones en la carga superficial de las partículas y, por consiguiente, la interacción electrostática entre ellas, moderando el comportamiento de adsorción y la barrera espacial formada en la interfase aceite-agua.

- **Concentración de partículas**

La concentración de partículas sólidas puede influir en la solidez de la emulsión Pickering al afectar el tamaño de sus gotas. Por ejemplo, si la concentración de partículas sólidas es baja, las gotas de emulsión recién formadas solo serán cubiertas de manera parcial por éstas, dando lugar a una rápida coalescencia y gotas grandes. Por el contrario, si la concentración es alta, más partículas podrán adsorberse en la interfaz para formar una estructura de una o varias capas, evitando así la coalescencia de las gotas de emulsión y mejorando su estabilidad.

- **Fuerza iónica**

La sal en la fase acuosa de la emulsión produce un efecto de protección electrostática en las partículas, lo que provoca un cambio en las cargas superficiales de las partículas y los patrones de adsorción en la interfase, cambiando así la estabilidad de la emulsión. Asimismo, la fuerza iónica también puede alterar la hidrofobicidad de las partículas.

- **Tamaño de partícula**

La dimensión de las partículas sólidas también tiene efecto en la estabilidad de las emulsiones, ya que, teóricamente, se puede formar una barrera más dura con una disminución en el tamaño de las partículas. Por ello, se puede lograr que las partículas sólidas se adsorban mucho más cerca de la interfaz agua-aceite, evitando la coalescencia entre las gotas y mejorando la estabilidad de la emulsión.

- **Tipo de aceite**

El tipo de aceite utilizado para preparar la emulsión Pickering es importante en la estabilidad de la emulsión, ya que determina la tensión interfacial de las gotas y las interacciones entre las partículas en la interfaz agua-aceite también pueden verse afectadas.

2.5.2. PRUEBAS PARA CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES

a. PRUEBA DE LA EFICACIA DE LOS AGENTES EMULSIFICANTES

El tipo de emulsionante empleado para lograr la estabilidad de una emulsión es uno de los factores que determinan su efectividad y estabilidad a largo plazo (McClements, 2007).

La eficacia de un emulsionante para una aplicación en particular se basa en un conjunto de características, tales como la cantidad mínima requerida para producir una emulsión estable, su capacidad para producir pequeñas gotas durante la homogeneización y su capacidad para evitar que las gotas se unan con el tiempo. A su vez, estas características dependen del alimento en el que se encuentre el agente emulsionante y de las condiciones ambientales,

tales como pH, fuerza iónica, tipo de aceite, interacciones de ingredientes y temperatura (McClements, 2015). Algunas de las pruebas que se pueden realizar son:

- **Capacidad emulsionante**

La capacidad emulsionante de un agente emulsionante soluble en agua puede definirse como la cantidad límite de aceite que es posible diseminar en una solución acuosa que contiene una cantidad específica del emulsionante sin que la emulsión se rompa.

De manera experimental, la determinación de esta propiedad se realiza colocando una solución de emulsionante con agua en un recipiente con agitación a alta velocidad, la cual se va titulando con pequeños volúmenes de aceite, siendo su punto final la ruptura de la emulsión. Este punto puede determinarse a través de mediciones de conductividad óptica, reológicas o eléctricas. Mientras mayor sea el volumen de aceite que sea posible incorporar a la emulsión antes de su ruptura, mayor será la capacidad emulsionante del agente; sin embargo, esta técnica posee algunas desventajas, tales como la dependencia de la cantidad de emulsionante necesaria para estabilizar una emulsión del área interfacial aceite-agua (representada a través del tamaño de las gotas generadas tras la agitación).

Por otro lado, la velocidad de titulación con el aceite, el método empleado para definir el punto final, la concentración inicial del emulsionante y la temperatura de medición también pueden influenciar en los resultados de la prueba, motivo por el cual debe considerarse como un índice cualitativo, dependiente de condiciones específicas (McClements, 2015).

- **Índice de estabilidad de emulsión**

Otra forma de medir la eficiencia de un agente emulsificante para producir emulsiones estables es a través del tamaño de las gotas de la emulsión. Esto normalmente se logra midiendo el cambio en el tamaño de las partículas de la emulsión después un tiempo en almacenamiento bajo condiciones controladas como temperatura y nivel de luz o después de la exposición a condiciones ambientales específicas como calentamiento, congelación, agitación, adición de sal o cambio de pH. Un emulsionante es mejor cuando el tamaño de las partículas se mantiene más bajo, de modo que una característica muy utilizada por los investigadores de la industria alimentaria es el denominado índice de estabilidad de la emulsión (McClements, 2015).

Una expresión para medir el ESI con relación a la medición del tamaño de las partículas es (McClements, 2007):

$$ESI = \frac{d(0)t}{d(t) - d(0)}$$

Donde: $d(0)$ es el diámetro de gota promedio inicial de la emulsión y $d(t)$ es el diámetro de gota promedio medido en el tiempo t .

La ventaja de esta metodología es que el diámetro medio de las gotas puede obtenerse mediante el uso de instrumentos analíticos especializados para el análisis del tamaño de las partículas tales como la dispersión de la luz o conteo de pulsos eléctricos. Por ello, la eficiencia de un agente emulsionante comúnmente se expresa reportando los diámetros medios de las partículas o la distribución del tamaño de las partículas, en lugar de calcular el ESI (McClements, 2015).

b. MICROESTRUCTURA Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE GOTA

• Microscopía óptica

En la actualidad, el microscopio continúa siendo una herramienta muy útil para la observación de la microestructura de las emulsiones. El límite teórico de resolución de un microscopio óptico es de aproximadamente $0.2 \mu\text{m}$. No obstante, en la práctica es complicado obtener mediciones adecuadas por debajo de $1 \mu\text{m}$ debido a que el movimiento browniano de las partículas pequeñas produce imágenes borrosas, siendo su aplicación un poco limitada por el tamaño de las estructuras de las emulsiones alimentarias, las cuales, en muchos casos, se encuentran por debajo del límite inferior de resolución.

A pesar de ello, esta caracterización puede proporcionar información acerca de la distribución del tamaño de las partículas de las emulsiones con gotas grandes y también permiten diferenciar los mecanismos de floculación y coalescencia (McClements, 2015).

- **Microscopía confocal de barrido láser**

Esta técnica, a diferencia de la microscopía óptica tradicional, posee un mayor grado de resolución y sensibilidad, proporcionando imágenes de estructuras de mayor claridad y de carácter tridimensional sin necesidad de seccionar físicamente la muestra. La observación de microestructuras en los sistemas multicomponentes normalmente se hace más fácil a través del uso de tintes fluorescentes, los cuales se unen de manera selectiva a componentes específicos, tales como proteínas, grasas o carbohidratos.

Para la evaluación de emulsiones alimentarias, la LSCM es la técnica idónea siempre y cuando sea posible la aplicación de tintes fluorescentes a componentes o fases específicos. Por ejemplo, para determinar el tamaño, concentración, estado de agregación o ubicación de gotas y otras partículas, así como para detectar la ubicación de agentes emulsificantes u otros ingredientes como proteínas o polisacáridos en zonas como la interfase o fase continua (McClements, 2015).

- **Microscopía electrónica de barrido**

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es un método que consiste en un haz de electrones, el cual es enfocado en un punto específico de la superficie de una muestra, de modo que, parte de la energía del haz es absorbida por el material, generándose también electrones secundarios, los cuales abandonan la superficie de la muestra y son registrados por un detector, obteniéndose una imagen mediante el escaneo del haz y en un plano x-y sobre la superficie y registrando el número de electrones generados en cada ubicación.

De manera general, la microscopía electrónica es una técnica muy útil cuando se desea obtener información de estructuras que son demasiado pequeñas para observarse con microscopía óptica. Algunos ejemplos que se pueden citar son el tamaño, morfología, estado de agregación o ubicación de partículas en alimentos o materiales biológicos (micelas, cristales, burbujas o células) y también si se desea obtener información sobre microestructuras de biopolímeros o de sus redes tridimensionales (McClements, 2015).

c. DISTRIBUCIÓN Y TAMAÑO DE GOTA DE LA EMULSIÓN

El tamaño de gota y la distribución del tamaño de gota son dos propiedades muy importantes al momento de caracterizar una emulsión, ya que muchas propiedades se relacionan con el tamaño de las gotas. Algunas técnicas utilizadas para su determinación son microscopía, difracción y dispersión láser, métodos de conteo, sedimentación, turbidez, entre otros.

Junto con el tamaño medio de las gotas es importante caracterizar la distribución del tamaño de las gotas, ya que dos emulsiones con el mismo tamaño medio de gota, pero con diferentes distribuciones pueden tener propiedades muy diferentes (Pons, 2000).

El tamaño promedio de gota (d) puede calcularse de diferentes formas dependiendo de si el fenómeno de interés se relaciona con el número de gota, su superficie o su volumen. En cada caso, se usará un algoritmo adecuado (Fernández, 2006).

2.5.3. APLICACIONES DE EMULSIONES PICKERING

a. SUSTITUTO DE GRASAS

Se ha demostrado que las emulsiones Pickering pueden ser empleadas como sustitutos de grasas en la producción de alimentos, debido a que gran parte de alimentos contienen grasas saturadas y trans, las cuales son poco saludables y pueden generar problemas cardiovasculares. Entre las aplicaciones se puede mencionar como sustituto de la manteca (Xia *et al.*, 2021). Este tipo de emulsiones pueden ser aplicadas como reemplazo de la manteca en la elaboración de pasteles, reduciendo así la ingesta de calorías y extendiendo su vida útil sin cambiar su color y textura (Feng *et al.*, 2020).

La grasa generalmente toma tiempo en digerirse y se oxida fácilmente. Eligiendo las partículas adecuadas como estabilizadores, las emulsiones Pickering pueden adquirir ventajas sobre las grasas en el proceso de digestión del aceite y en la reducción de la oxidación de lípidos, las cuales pueden permitir modular la velocidad y el alcance de la digestión de lípidos (Xia *et al.*, 2021).

b. SUMINISTRO DE NUTRACÉUTICOS

Algunos elementos nutraceuticos como la curcumina y el β -caroteno son beneficiosos para la salud humana, pero sus aplicaciones son muy restringidas. Por ejemplo, la mayoría de los compuestos bioactivos pueden ser afectados por la oxidación y radiación, así como algunos son también son poco solubles en agua (Xia *et al.*, 2021).

La mayoría de los compuestos bioactivos como los carotenoides, ácidos grasos, fitoesteroles, polifenoles y vitaminas son muy susceptibles a la degradación por diversos factores como la luz, las enzimas, el pH extremo, las altas temperaturas y el oxígeno. Por ello, las emulsiones Pickering son sistemas de administración ideales para mejorar la estabilidad física, la compatibilidad con la matriz alimentaria, la estabilidad oxidativa y la protección de dichos compuestos lábiles, permitiendo mantener la bioactividad del activo encapsulado y/o los valores sensoriales y nutricionales del producto (Mwangi *et al.*, 2020).

Si los antioxidantes se combinan con partículas, pueden proteger aún más los nutrientes de la degradación oxidativa. Un ejemplo de ello ha sido la unión de ácido gálico con partículas a base de ovotransferrina como una técnica de antioxidación eficaz, siendo las emulsiones Pickering estabilizadas con estas partículas de ovotransferrina con ácido gálico retardantes muy efectivas en la degradación de la curcumina ante la luz ultravioleta (Wei *et al.*, 2019).

El β -caroteno se puede incluir en emulsiones de Pickering estabilizadas por partículas de biopolímero formadas por partículas complejas de nanopartículas de gluten de trigo y goma xantana, siendo ésta última un elemento que mejora la estabilidad del β -caroteno frente a la degradación térmica en el proceso de almacenamiento y mejora su biodisponibilidad en el tracto gastrointestinal simulado (Fu *et al.*, 2019).

III. METODOLOGÍA

3.1. LUGAR DE EJECUCIÓN

El trabajo de investigación tuvo lugar en el Laboratorio de Ingeniería de Alimentos, Laboratorio de Investigación e Instrumentación, Laboratorio de Físico Química de Alimentos, Planta Piloto de Alimentos y Laboratorio asignado al Grupo de Investigación de Propiedades de Biopolímeros y sus Aplicaciones de la Facultad de Industrias Alimentarias de la Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM).

3.2. MATERIA PRIMA

La materia prima empleada para la investigación fue cañihua (*Chenopodium pallidicaule*) variedad Cupi, procedente de la Estación Experimental Agropecuaria Illpa, ubicada en Puno. El tamaño de muestra fue de 25 kg.

3.3. MATERIALES, EQUIPOS, REACTIVOS Y PROGRAMAS

3.3.1. MATERIALES

- Baldes de plástico
- Bolsas Ziploc de polietileno
- Campanas desecadoras con silica gel
- Espátulas de acero inoxidable
- Gradilla
- Láminas portaobjetos y cubreobjetos

- Materiales de vidrio diversos (beakers, bureta, fiolas, placas Petri, probetas, tubos de ensayo, tubos de ensayo con tapa rosca y otros materiales de laboratorio)
- Micropipetas de 20, 200, 1000 y 5000 μl
- Mortero y pilón
- Parafilm
- Tamices 30, 120, 270, 325 y 400 mesh
- Tápers cilíndricos de plástico con tapa
- Telas poliseda
- Termómetro de mercurio (rango 10-120 °C)
- Tubos Falcon de 15 y 50 ml

3.3.2. EQUIPOS

- Agitador magnético (PERTEN, RVA4500, Suecia)
- Agitador Vórtex (Isolab, GmbH, Alemania)
- Balanza analítica (A&D, GR 200, China)
- Balanza de precisión (A&D, GX-6100, China)
- Baño de agua con agitación (GLF 1083, Alemania)
- Centrífuga refrigerada (Eppendorf, R 5804, Alemania)
- Colorímetro (Konica Minolta, CR – 410, Japón)
- Espectrofotómetro (UV-Vis, Genesys 10S, USA)
- Estufa de aire caliente (MEMMERT®, Alemania)
- Estufa de circulación forzada (Venticell 111R, MMM, Alemania)
- Determinador de humedad (A&D MX-50)
- Microscopio electrónico (Leica, ICC50, Suiza)
- Mortero eléctrico
- Molino planetario de bolas (Retsch, PM 100, Alemania)
- Molino de cuchillas (Retsch, GRINDOMIX GM 200, Alemania)
- Multicalorímetro Diferencial de Barrido-MCDSC. (TA Instruments. USA. Con celdas de acero inoxidable Hastelloy®)
- Potenciómetro (SI Analytics, Lab 875, Alemania)

- Rapid Visco Analyzer – RVA (Perten Instruments, Australia)
- Refrigeradora (Panasonic, China)
- Reómetro híbrido – DHR3 Discovery. (TA Instruments. USA) Usado con placa Peltier y geometría tipo Plato (SST ST XHATCH)
- Texturómetro (INSTRON, 3365. EE. UU.)
- Titulador automático (SI Analytics, TitroLine® 7750, Alemania)
- Ultraturrax (IKA, T25 digital, China)
- Vernier digital (ACCUD)

3.3.3. REACTIVOS

- Aceite de soya (Sao, Perú)
- Ácido clorhídrico concentrado (Merck®, Alemania)
- Agua destilada
- Azida de sodio (Merck®, Alemania)
- Cloruro de Sodio (Merck®, Alemania)
- Dimetilsulfóxido (DMSO) (Sigma-Aldrich®, USA)
- Etanol 96%
- Etanol absoluto (Merck®, Alemania)
- Fenolftaleína
- Fosfato de potasio monobásico (Merck®, Alemania)
- Fosfato de potasio dibásico (Merck®, Alemania)
- Hidróxido de sodio (Merck®, Alemania)
- Reactivo OSA (2-Octenylsuccinic Anhydride), mezcla de cis y trans (Tokyo Chemical Industry Co.)

3.3.4. PROGRAMAS

- Software ImageJ (v.2.3, Australia)
- Software Statgraphics Centurion XVI

- TRIOS v. 4.3.1 (TA Instruments, USA, 2015)
- NanoAnalyze Data Analysis v. 3.7.5 (TA Instruments, 2010)

3.4. MÉTODOS DE ANÁLISIS

3.4.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL ALMIDÓN DE CAÑIHUA

a. RENDIMIENTO DE LA EXTRACCIÓN

Se realizó el cálculo del rendimiento de la extracción como la relación entre el almidón nativo extraído y seco respecto a 100 g de granos secos descascarillados. Se tomaron 30 repeticiones y se empleó la siguiente ecuación:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{Peso del almidón extraído seco (g)}}{\text{Peso de granos de cañihua (g)}} * 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

b. COLOR

Los parámetros de color fueron determinados siguiendo la metodología descrita por Alimi y Workneh (2018), para lo cual, las muestras de almidón se colocaron en placas petri medianas, homogeneizando la superficie y posteriormente la medición se realizó usando un colorímetro calibrado con el mosaico blanco. El color fue medido en el espacio de color sobre la base del sistema de color CIELAB L* (luminosidad), a* (de rojo a verde) y b* (de amarillo a azul), calculándose con estos valores la blancura (W) mediante la Ecuación 2. Se realizaron tres repeticiones por cada muestra.

$$W (\%) = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (\text{Ecuación 2})$$

c. CONTENIDO DE AMILOSA

Para la determinación del contenido de amilosa se siguió el método descrito por Oh *et al.* (2008). Se pesó 20 mg (b.s.) de almidón y se depositaron en tubos de vidrio de 20 ml. Luego, se agregó 8 ml de solución acuosa de Dimetil Sulfóxido 90% (v/v). Los tubos fueron agitados en vórtex por 2 min, puestos en Baño María a 85 °C por 15 min con agitación cada 2 min y luego retirados al ambiente para enfriar por 30 min. El contenido fue trasvasado a fioles de 25 ml y completado el volumen con agua destilada. De esta dilución se extrajo 1 ml, se depositó en una fiola de 50 ml más 5 ml de solución de yodo (preparado mezclando 0.0315 g I₂ resublimado más 0.1079 g de KI y aforados en 100 ml con agua destilada) y se completó a 50 ml con agua destilada. La solución fue dejada por 15 min para el desarrollo de color y se leyó la absorbancia a 600 nm. La determinación se realizó por duplicado y el contenido de amilosa se calculó luego de construir una curva estándar con mezclas de amilosa/almidón de papa en proporciones de 0 a 50 %. La curva estándar empleada se detalla en la Ecuación 3:

$$\text{Absorbancia (y)} = 0.0035 * (\% \text{ amilosa})(x) + 0.0624 \quad (\text{Ecuación 3})$$

3.4.2. CARACTERIZACIÓN FUNCIONAL DEL ALMIDÓN DE CAÑIHUA NATIVO Y MODIFICADO

a. GRADO DE SUSTITUCIÓN

El grado de sustitución (DS) se determinó mediante el método descrito por Bhosale y Singhal (2006). Se colocó 5 g de almidón modificado OSA en un matraz Erlenmeyer con tapa esmerilada y se agregó 50 ml de agua destilada. Luego de ser dispersados, se adicionó 25 ml de una solución de NaOH 0.5 M y se agitó por 24 h en un agitador orbital. La solución se tituló con una solución de HCl 0.2 M usando fenolftaleína (0.1% diluida en etanol) como indicador hasta la presentación de una coloración rosa tenue. Simultáneamente, se tituló un blanco con almidón nativo.

El grado de sustitución (DS) se realizó por duplicado mediante las Ecuaciones 4 y 5:

$$\% \text{ sustitución OSA} = \frac{(G_B - G_m) \times 0.1 \times M \times 100}{W} \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$DS = \frac{162 \times \% \text{ sustitución OSA}}{21000 - 209 \times \% \text{ sustitución OSA}} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde: G_B fue el volumen gastado de HCl requerido para la titulación del blanco, G_m fue el volumen gastado de HCl requerido para la titulación de la muestra, W fue el peso seco de la muestra (g) y M fue la molaridad de la solución de HCl (mol/L), 162 es el peso molecular de la unidad de glucosa, 21000 es 100 veces el peso molecular del grupo octenil succinilo y 209 es el peso molecular del grupo octenil succinilo menos el peso molecular del átomo de hidrógeno.

b. PODER DE HINCHAMIENTO Y SOLUBILIDAD

Se siguió la metodología descrita por López – Fernández *et al.* (2021) con algunas modificaciones. Se pesó 0.3 g en b.s. (M_0) de muestra de almidón y se mezcló con 30 ml de agua destilada. La suspensión se agitó en un agitador vórtex durante 1 min y se colocó en un baño de agua durante 30 min a 65, 75, 85 y 95 °C con agitación cada 5 min durante 10 s. A continuación, la muestra fue enfriada en agua fría a temperatura ambiente y se centrifugó a 3000 g durante 15 min. Luego de separar el sobrenadante, se pesó el precipitado húmedo (M_1), mientras que el sobrenadante fue depositado en placas de metal y secado a 105 °C por 12 h para tener el peso seco (M_2).

El poder de hinchamiento y la solubilidad se calcularon mediante las Ecuaciones 6 y 7. Se realizaron 4 repeticiones por cada muestra.

$$PH = \frac{M_1}{M_0 - M_2} \quad (\text{Ecuación 6})$$

$$S(\%) = \frac{M_2}{M_0} * 100 \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde: *PH*: Poder de hinchamiento (g agua/g sólidos), *S*: solubilidad (g sólidos/100 g muestra), *M₀*: Peso inicial de muestra, *M₁*: Peso de precipitado, *M₂*: Peso de sólidos disueltos secos.

c. CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE ACEITE

La capacidad de absorción de aceite se determinó empleando el método descrito por Uzomah e Ibe (2011) con ligeras modificaciones. Se pesó 0.5 g de almidón y se adicionó 5 ml de aceite de soya. Luego, se agitó en un vórtex durante un minuto (3 intervalos de 20 s cada uno) hasta que el almidón estuvo completamente disperso en el aceite y se dejó en reposo durante 30 min. Finalmente, se centrifugaron los tubos a 3500 g por 15 min y el sobrenadante fue eliminado.

La capacidad de absorción de aceite se realizó por triplicado y se calculó mediante la Ecuación 8:

$$CAA (\%) = \frac{\text{Peso final del almidón} - \text{Peso inicial del almidón}}{\text{Peso inicial del almidón}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 8})$$

d. PROPIEDADES TÉRMICAS

Las propiedades térmicas de gelatinización fueron determinadas empleando la metodología de Martínez *et al.* (2021) a través de calorimetría diferencial de barrido. Se depositó 20 mg de muestra en la cápsula y se añadió agua ultrapura (almidón: agua = 1: 3). Las muestras fueron calentadas desde 25 hasta 115 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min utilizando una cápsula vacía como referencia. La temperatura de gelatinización se determinó como temperatura de comienzo (*T₀*), temperatura pico (*T_p*) y temperatura de culminación

(Tc). La entalpía de gelatinización (ΔH) se calculó por integración del área entre la curva endotérmica y una línea base bajo el pico, utilizando el programa NanoAnalyze Data Analysis v. 3.7.5. La determinación se realizó por duplicado.

e. PROPIEDADES DE FLUJO

Se siguió la metodología descrita por Kong *et al.* (2010) con ciertas modificaciones. Previamente, se preparó un gel de almidón al 5 por ciento (p/p). Para ello, se pesó 2 g de muestra (b.s) en 40 ml de agua destilada, se agitó a temperatura ambiente durante 30 min, y luego otros 30 min en baño María a 95° C, el gel fue luego enfriado por 10 min hasta 25° C y puesto en un reómetro híbrido, utilizando la geometría plato – plato de 40 mm de diámetro y un gap de un mm, a una temperatura de 25° C. La muestra se sometió a un cizallamiento a 300 s⁻¹ por 5 min con la finalidad de evitar cualquier tixotropía (datos no mostrados). Posteriormente, sobre la misma muestra fue cizallada en el rango de 0.1 a 1000 s⁻¹ (curva ascendente) y luego de 1000 a 0.1 s⁻¹ (curva descendente).

Las curvas de flujo ascendente y descendente resultantes fueron ajustadas al modelo Herschel – Bulkley, como indica la Ecuación 9, utilizando el programa TRIOS v. 4.3.1 para determinar los parámetros reológicos del modelo. Se ejecutaron dos repeticiones utilizando muestras recién preparadas para cada una.

$$\sigma = \sigma_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde σ : esfuerzo de corte (Pa), σ_0 : umbral de fluencia (Pa), K: índice de consistencia (Pa·sⁿ), y n: índice de comportamiento de flujo (s.d).

f. PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS

Se siguió la metodología descrita por López *et al.* (2010) con algunas modificaciones. Previamente, se preparó un gel de almidón de igual forma que para la determinación de las propiedades de flujo. La determinación de las propiedades viscoelásticas se efectuó en un

reómetro híbrido, utilizando la geometría plato – plato de 40 mm de diámetro y un gap de 1 mm, a una temperatura de 25° C. Primero, se ejecutó un barrido de amplitud, con la finalidad de determinar la región de viscoelasticidad lineal, en un rango de esfuerzo de 0.01 – 10 Pa y una frecuencia constante de 1 Hz (6,33 rad/s). Luego, se realizó un barrido de frecuencia en el rango de 0.01 – 10 Hz utilizando una deformación constante de 1 Pa según se determinó en el barrido de amplitud.

Los módulos de almacenamiento G' y de pérdida G'' obtenidos del barrido de frecuencia fueron ajustados a modelos Ley de la Potencia como indican las Ecuaciones 10 y 11. Las pruebas se efectuaron por duplicado utilizando muestras recién preparadas para cada tipo de barrido.

$$G' = k' x \omega^{n'} \quad (\text{Ecuación 10})$$

$$G'' = k'' x \omega^{n''} \quad (\text{Ecuación 11})$$

Donde: G' es el módulo de almacenamiento (Pa), G'' es el módulo de pérdida (Pa), ω es la frecuencia (Hz) y k' , k'' , n' y n'' son constantes determinadas experimentalmente.

g. PERFIL DE PASTA

El perfil de formación de pasta se determinó de acuerdo al método de la AACC (1999) empleándose el Rapid Visco Analyzer a una concentración del 12% (p/p). La dispersión se acondicionó mediante agitación con un rotor de paletas a 960 rpm por 10 segundos. Inmediatamente, se realizó el calentamiento de 50 a 95 °C en el lapso de 2.5 min, para después mantener la temperatura a 95 °C por 2 min, seguido de un enfriamiento de 95 a 50 °C en 2.5 min, y finalmente por una etapa de mantenimiento a 50 °C por 1.5 min.

Se determinaron las propiedades de formación de pasta, las cuales se encuentran indicadas en la Tabla 9. Las pruebas fueron efectuadas por duplicado.

Tabla 9: Propiedades de formación de pasta

Parámetro	Abreviación	Definición
Temperatura de pasta	TP	Temperatura a la cual inicia el incremento de la viscosidad de la suspensión
Viscosidad pico	VP	Máxima viscosidad alcanzada durante la fase de incremento de la temperatura
Viscosidad mínima	VM	Mínima viscosidad desarrollada durante la fase de mantenimiento a alta temperatura
Viscosidad final	VF	Viscosidad final de la pasta al término del análisis
Breakdown (Inestabilidad)	BD	$BD = VP - VM$
Setback (Retraso)	SB	$SB = VF - VM$

h. PERFIL DE TEXTURA

Se utilizó la metodología de Hedayati y Niakousari (2018) con algunas modificaciones, para lo cual los geles de almidón nativo obtenidos en el perfil de pasta en el RVA, fueron refrigerados a 4 °C durante 24 h. Posteriormente, el gel fue desmoldado y cortado a una longitud de 30 mm, colocado en el texturómetro y sometido a dos ciclos de compresión, utilizando un cabezal de 5 cm hasta una profundidad de 10 mm a una velocidad de 0.5 mm/s, registrándose el perfil de textura, a partir del cual se determinó los parámetros: dureza, adhesividad, cohesividad, masticabilidad y gomosidad del gel de almidón. Las pruebas se realizaron por duplicado.

3.4.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES PICKERING

a. ÍNDICE DE EMULSIFICACIÓN

La emulsión Pickering fue transferida a un tubo inmediatamente después de la homogeneización. El índice de emulsificación de las emulsiones se expresó como la relación entre la altura de la crema y la altura total de la emulsión (Fonseca-Florido *et al.*, 2018) utilizando un vernier digital.

El índice de emulsificación se calculó mediante la Ecuación 12 para los días 0, 1, 14 y 28 y la determinación se realizó por duplicado.

$$IE = \frac{\text{Altura de capa de crema}}{\text{Altura total de la emulsión}} \quad (\text{Ecuación 12})$$

b. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE GOTA

La distribución del tamaño de gota se realizó utilizando un microscopio óptico Leica DM 750 (Leica Microsystems, Suiza). Las microfotografías fueron tomadas utilizando el programa Leica Application Suite v 3.4.0 (Leica Microsystems, 2016) siguiendo la metodología reportada por Li *et al.* (2013).

Se pesó 10 g de la emulsión y fueron diluidos con el mismo buffer de preparación de la emulsión en una relación 1:20 y agitados en un agitador magnético por 5 min. Luego, se tomó 2 ml de la dilución y se diluyó nuevamente. Una gota de la dilución fue depositada en una lámina portaobjeto y se tomó la fotografía a 10 x de amplificación. El tamaño de la gota fue calculado en el programa ImageJ v. 2.3 (Australia, 2012) de al menos 200 gotas por repetición.

En base a los diámetros individuales (d_i) calculados se construyó la curva de distribución de tamaño de gota, el diámetro medio y el diámetro de Brouckere $D[4,3]$, este último como indica la Ecuación 13.

$$D[4,3] = \frac{\sum_{i=1}^N d_i^4}{\sum_{i=1}^N d_i^3} \quad (\text{Ecuación 13})$$

Donde: d representa el diámetro de gota y N el número total de gotas.

c. PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE LA CREMA

Las propiedades viscoelásticas se determinaron mediante la metodología descrita por Ye *et al.* (2017) con algunas modificaciones. Una alícuota de aproximadamente 2 ml fue depositada en la placa Peltier de un reómetro híbrido TA Instrument DH3 (TA Instruments, USA) y se utilizó una geometría plato – plato de 40 mm de diámetro y gap de 1 mm a una temperatura de 25° C. Primero se realizó un barrido de amplitud a un rango de deformación de 0.01 – 1000 % a una frecuencia constante de 1 Hz, con la finalidad de determinar la región viscoelástica lineal. Posteriormente se realizó un barrido de frecuencia en el rango de 0.01 – 10 Hz a una deformación constante 0.1 % según se determinó en el barrido de amplitud. Se registró los valores de los módulos de almacenamiento G' y de pérdida G'' en ambos barridos y las pruebas se realizaron por duplicado.

3.5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.5.1. EXTRACCIÓN DEL ALMIDÓN NATIVO

Se realizó mediante el procedimiento descrito por Steffolani *et al.* (2013) con algunas modificaciones. Asimismo, la Figura 20 presenta el flujo de operaciones empleado y el cual se detalla a continuación:

- **Descascarillado:** la cascarilla de los granos de cañihua fue retirada en un procesador de alimentos a 2500 RPM durante 2.5 min.

- **Pesado 1:** 100 g de cañihua descascarillada fueron pesados para el proceso de extracción.
- **Lavado 1:** se lavaron los granos de cañihua con agua potable para remover las impurezas.
- **Remojo:** los granos de cañihua lavados se remojaron en relación 1:5 (granos: agua) con agua microfiltrada por 12 h a temperatura de refrigeración.
- **Licuada:** los granos hidratados fueron licuados a velocidad 2 por 3 min, con una pausa a los 1.5 min (2 ciclos de 1.5 min).
- **Filtrado 1:** la mezcla licuada fue filtrada utilizando tela poliseda para obtener el bagazo 1 y la suspensión de almidón 1.
- **Lavado 2:** el bagazo 1 separado fue pesado, se adicionó agua en relación 1:3 y se agitó manualmente por 1 min.
- **Filtrado 2:** la suspensión fue filtrada en tela poliseda para obtener un bagazo 2 y una suspensión de almidón 2.
- **Lavado 3:** el bagazo 2 fue pesado, se adicionó agua en relación 1:2 y se agitó manualmente por 1 min.
- **Filtrado 3:** la suspensión fue vuelto a filtrar con tela poliseda para obtener un bagazo 3 y una suspensión de almidón 3.
- **Lavado 4:** el bagazo 3 fue pesado y se adicionó agua en relación 1:2 y agitado manualmente por 1 min.
- **Filtrado 4:** la suspensión fue filtrada por tela poliseda para obtener un bagazo 4, el cual fue eliminado, y una suspensión de almidón 4.
- **Tamizado:** la lechada obtenida en los cuatro filtrados (suspensiones de almidón 1 a 4) fueron mezcladas y tamizadas de forma secuencial en tamices N° 270, 325 y 400, pasando por éste último dos veces.
- **Centrifugación 1:** la lechada de almidón fue centrifugada a 2500 g por 15 min, con la finalidad de obtener el almidón sedimentado. El sobrenadante fue eliminado.
- **Lavado alcalino:** el precipitado total fue pesado y resuspendido en una solución de NaOH 0.25% en relación 1:5 (almidón: NaOH). Esta suspensión alcalina fue agitada a 650 RPM durante 15 min con la finalidad de remover la proteína de los gránulos de almidón.
- **Centrifugación 2:** la suspensión fue centrifugada a 2500 g por 15 min con la finalidad de sedimentar el almidón y la proteína. El sobrenadante fue eliminado.

- **Raspado:** al precipitado obtenido se le removió la capa superior de color marrón correspondiente a la proteína, para luego continuar el proceso con la capa blanca inferior de almidón.
- **Lavado acuoso 1:** el precipitado blanco fue resuspendido en agua en relación 1: 5 y agitado a 550 RPM durante 15 min.
- **Centrifugación 3:** la suspensión acuosa fue centrifugada a 2500 g por 15 min con la finalidad de sedimentar el almidón y la proteína restante. El sobrenadante fue eliminado.
- **Raspado:** del precipitado obtenido, se removió los rastros remanentes de proteína con ayuda de una espátula.
- **Neutralización:** el precipitado blanco fue resuspendido en agua en relación 1:5, agitado a 550 RPM y se adicionó HCl 1 M hasta reducir el pH de la suspensión hasta 6.5. Luego, se mantuvo la agitación durante 15 min adicionales.
- **Centrifugación 4:** se centrifugó la suspensión de almidón a 2500 g por 15 min. El sobrenadante fue eliminado.
- **Lavado acuoso 2, 3 y 4:** el precipitado fue resuspendido en agua en relación 1: 3 (almidón: agua), y se agitó por 10 min a 400 rpm. Esta operación fue repetida tres veces.
- **Centrifugación 5, 6 y 7:** se centrifugó la suspensión de almidón a 2500 g por 15 min., con la finalidad de sedimentar el almidón. Esta operación fue repetida tres veces.
- **Secado:** el precipitado obtenido fue depositado en placas y secado a 40 °C durante 24 h.
- **Molienda:** se molió el almidón seco empleando un mortero eléctrico con el fin de disgregar el almidón aglomerado y reducir su tamaño.
- **Tamizado:** se procedió a pasar el almidón molido empleando un tamiz #120. El almidón finalmente fue almacenado en bolsas Ziploc dentro de campanas desecadoras provistas de sílica gel.

La Figura 20 muestra el flujo para la obtención del almidón nativo de cañihua. Este almidón fue denominado AN.

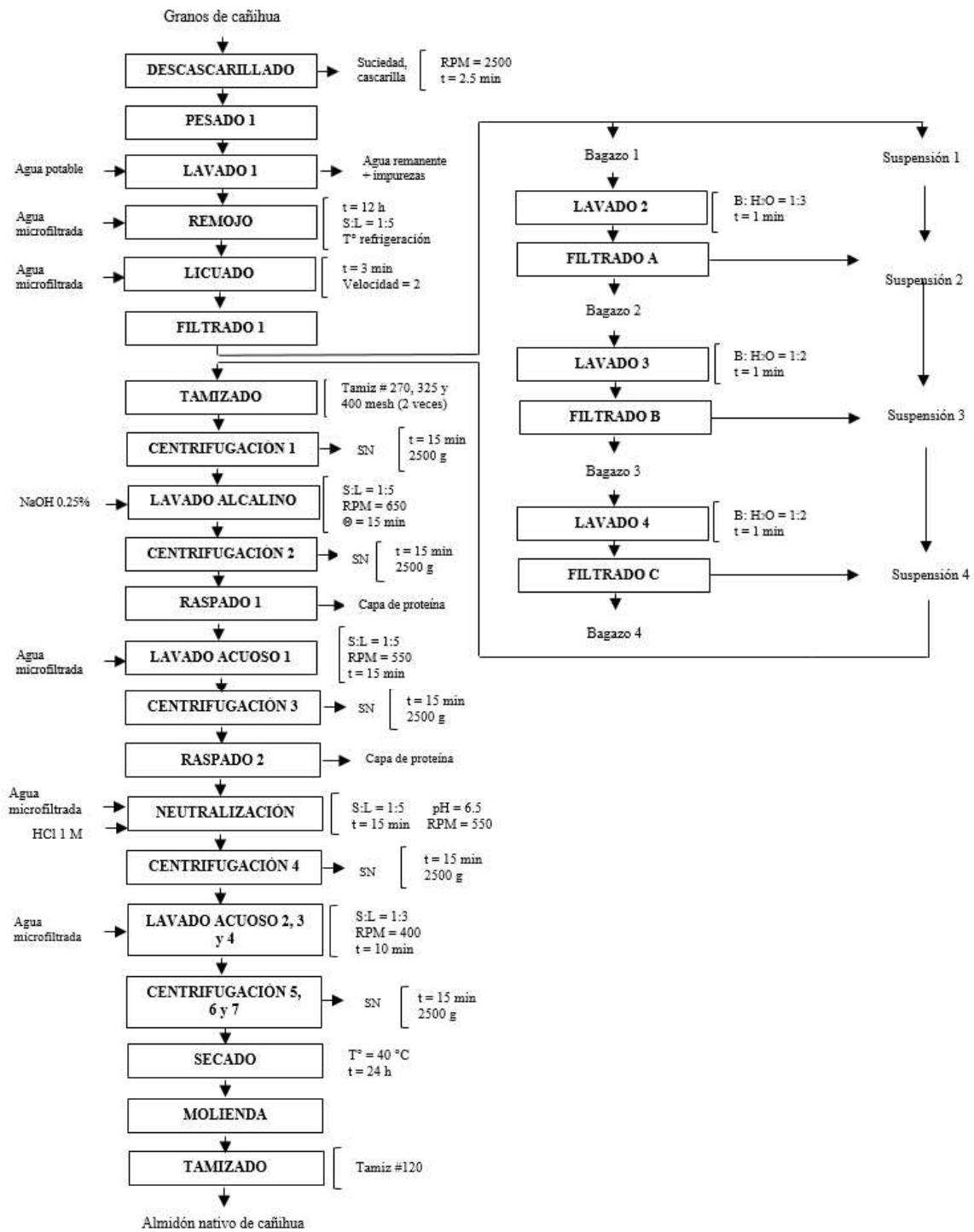


Figura 20: Diagrama de flujo para la obtención de almidón nativo de cañihua

3.5.2. MODIFICACIÓN DEL ALMIDÓN NATIVO MEDIANTE ESTERIFICACIÓN CON ANHÍDRIDO OCTENIL SUCCÍNICO (OSA)

Se produjo almidón de cañihua esterificado con anhídrido octenil succínico (OSA) basado en el método propuesto por Song *et al.* (2006) con algunas modificaciones. Se pesó 80 g (b.s.) de almidón nativo, se preparó una suspensión con agua destilada al 20% (p/p) y se dispersó hasta desaparecer los grumos. Luego, se agitó durante 1 h a 400 RPM con calentamiento hasta alcanzar una temperatura constante de 35 °C. Por otro lado, se pesó 2.4 g de OSA (3% respecto al peso seco del almidón) en una balanza analítica y se diluyó 3 veces en etanol absoluto (relación 1:3 v/v). A continuación, el pH de la suspensión se ajustó a 8.5 con una solución de NaOH 3% empleando un titulador automático y se adicionó la solución OSA en alícuotas iguales durante 1 h, permitiendo que la reacción continúe durante 3 h adicionales. Pasadas las 4 h de reacción, el pH de la mezcla se ajustó a 6.5 empleando una solución de HCl 1M y luego se procedió a centrifugar la suspensión a 3000 g por 20 min. El almidón precipitado se lavó dos veces con agua destilada en relación 1:3 (almidón : agua destilada), una vez con etanol 70% en relación 1:2 (almidón : etanol 70%) y un lavado con etanol 96% en relación 1:1.5 (almidón : etanol 96%), centrifugando a 3000 g por 20 min tras cada lavado, con la finalidad de obtener el almidón precipitado. Finalmente, el almidón se secó a 40 °C durante 24 h, fue molido en un mortero eléctrico y cernido a través de un tamiz N° 120.

La Figura 21 muestra el flujo para la modificación de almidón nativo empleando anhídrido octenil succínico (OSA). Este almidón fue denominado AN-OSA.

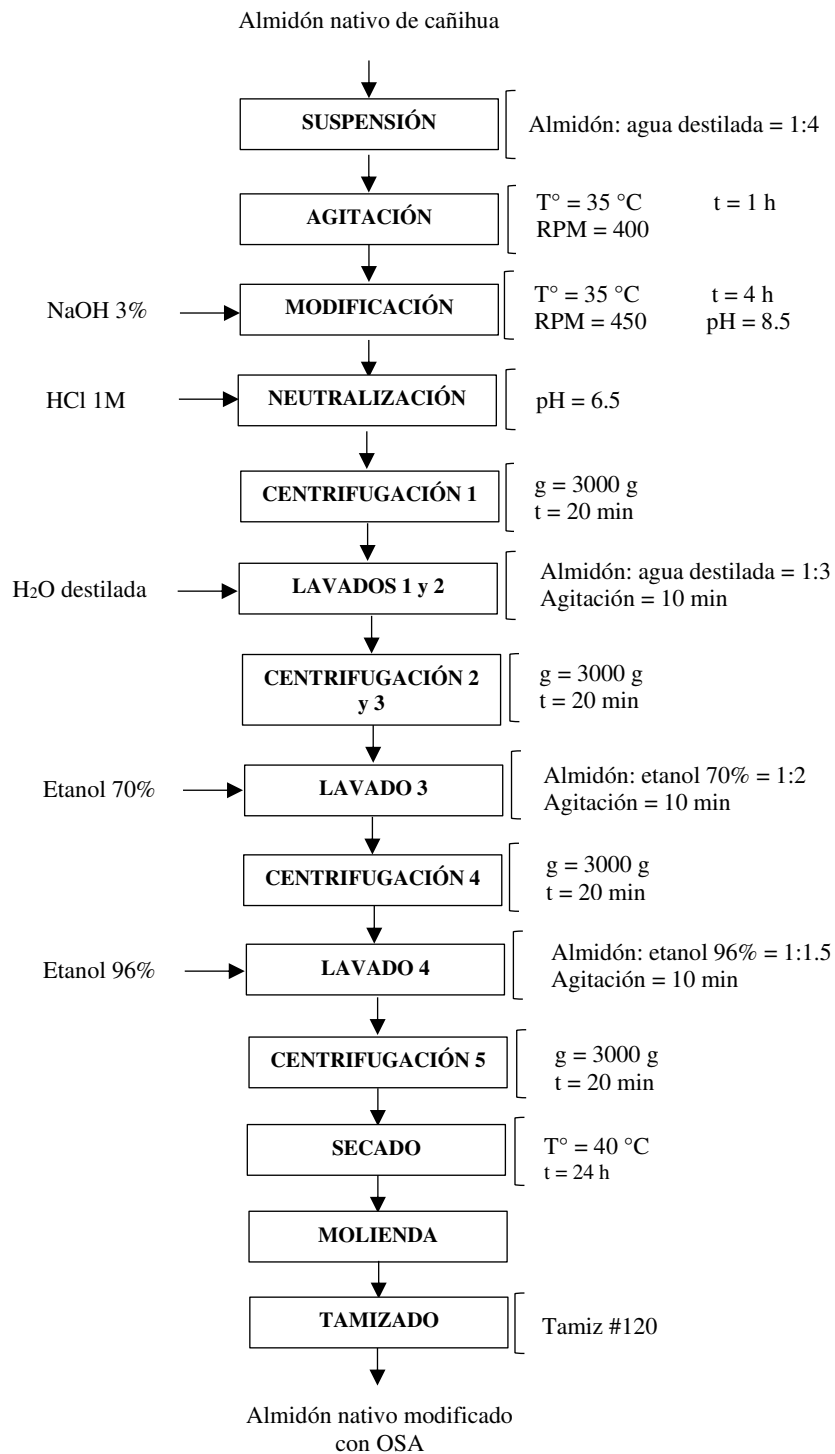


Figura 21: Diagrama de flujo para la modificación del almidón nativo de cañihua con OSA

3.5.3.MOLIENDA POR BOLAS Y MODIFICACIÓN DEL ALMIDÓN NATIVO MOLIDO POR BOLAS

El almidón AN fue molido en un molino planetario de bolas (Retsch PM100, Alemania) a una velocidad de rotación de 300 rpm, con tiempos de molienda y descanso de 5 y 10 min, respectivamente y un tiempo total de molienda de 6 h (2 h efectivas de molienda). Para ello, se pesó 40 g (b.s.) de AN y se colocaron en el vaso de molienda (500 mL de capacidad). Luego, se agregaron bolas de óxido de circonio de 3 mm de diámetro en relación 1:10 (almidón: bolas) (~400 g de bolas) y etanol absoluto en relación 1:3 (almidón: etanol absoluto) (~120 g de etanol absoluto). Finalizado el tiempo de molienda, el almidón fue secado a 40° C por 24 h para evaporar el etanol, se separaron las bolas y el almidón fue molido empleando un mortero y pilón y cernido a través de un tamiz N° 120. Este almidón fue denominado BM.

El almidón molido con bolas fue luego modificado con OSA empleando los mismos parámetros descritos en el punto 3.5.2. Se pesó 80 g (b.s.) de almidón BM, se preparó una suspensión con agua destilada al 20% (p/p) y se dispersó hasta desaparecer los grumos. Luego, se agitó durante 1 h a 400 RPM con calentamiento hasta alcanzar una temperatura constante de 35 °C. Por otro lado, se pesó 2.4 g de OSA (3% respecto al peso seco del almidón) en una balanza analítica y se diluyó 3 veces en etanol absoluto (relación 1:3 v/v). A continuación, el pH de la suspensión se ajustó a 8.5 con una solución de NaOH 3% empleando un titulador automático y se adicionó la solución OSA en alícuotas iguales durante 1 h, permitiendo que la reacción continúe durante 3 h adicionales. Pasadas las 4 h de reacción, el pH de la mezcla se ajustó a 6.5 empleando una solución de HCl 1M y luego se procedió a centrifugar la suspensión a 9500 g por 20 min. El almidón precipitado se lavó dos veces con agua destilada en relación 1:3 (almidón: agua destilada), una vez con etanol 70% en relación 1:2 (almidón: etanol 70%) y un lavado con etanol 96% en relación 1:1.5 (almidón: etanol 96%), centrifugando a 9500 g por 20 min tras cada lavado, con la finalidad de obtener el almidón precipitado. Finalmente, el almidón se secó a 40 °C durante 24 h, fue molido en un mortero eléctrico y cernido a través de un tamiz N° 120. Este almidón fue denominado BM-OSA.

3.5.4. PREPARACIÓN DE LAS EMULSIONES PICKERING

Se prepararon las emulsiones aceite en agua con la metodología descrita por Li *et al.* (2019) con algunas modificaciones. Para ello, en un beaker de 600 mL se pesaron 18 g de los almidones en base seca (200 y 120 mg de almidón/mL de aceite) y se llevó a un peso de 228 y 168 g (concentración de 6% de almidón) con la adición de la fase continua (solución reguladora de fosfatos 5 M con pH 7 + 0.2 M de NaCl) para ser dispersado manualmente y luego homogenizado con Ultraturrax a 12000 RPM por 2 min. Posteriormente, se aumentó a 20 000 RPM (bajo un baño de agua helada) y se procedió a añadir, en forma de chorro, 90 y 150 mL de aceite de soya (concentración de 30 y 50% de aceite) y una vez añadido todo el aceite se contabilizaron 2 min. Transcurrido el tiempo, la emulsión fue dosificada en tubos para la realización de los análisis respectivos.

3.6. DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO

En la presente investigación se empleó un diseño completamente al azar (DCA), siendo las variables independientes el almidón nativo (AN) y los almidones modificados (AN-OSA, BM y BM-OSA) de cañihua, mientras que las variables dependientes fueron las características fisicoquímicas y funcionales de los mismos, así como la caracterización de las emulsiones tipo Pickering.

Para las comparaciones entre los tratamientos, se realizó un análisis de varianza (ANOVA). El valor-p en la tabla ANOVA estableció si hubo diferencias significativas entre las variables dependientes. Para un valor-p inferior a 0.05 se realizó una prueba de comparación de medias (LSD de Fisher) con la finalidad de determinar las medias significativamente diferentes. Para ello, se empleó el programa estadístico Statgraphics Centurion XVI para el procesamiento de los datos.

La Tabla 10 presenta el Diseño Experimental empleado en la presente investigación.

Tabla 10: Esquema experimental empleado

	Recepción	ETAPA I: Extracción y caracterización del almidón nativo de cañihua	ETAPA II: Modificación física del almidón nativo mediante molienda por bolas y química mediante esterificación con OSA y caracterización de los almidones modificados	ETAPA III: Preparación de emulsiones Pickering y caracterización	Selección del mejor tratamiento
ETAPAS	CAÑIHUA →	Almidón →	<pre> graph LR A[Almidón] --> B[T0: Almidón nativo sin modificar] A --> C[T1: Almidón nativo y modificado con OSA] A --> D[T2: Almidón nativo y molido por bolas] A --> E[T3: Almidón nativo molido por bolas y modificado con OSA] B --> F[Emulsión preparada al 30% aceite] B --> G[Emulsión preparada al 50% aceite] C --> H[Emulsión preparada al 30% aceite] C --> I[Emulsión preparada al 50% aceite] D --> J[Emulsión preparada al 30% aceite] D --> K[Emulsión preparada al 50% aceite] E --> L[Emulsión preparada al 30% aceite] E --> M[Emulsión preparada al 50% aceite] F --> N[Selección del mejor tratamiento] G --> N H --> N I --> N J --> N K --> N L --> N M --> N </pre>	<ul style="list-style-type: none"> Emulsión preparada al 30% aceite Emulsión preparada al 50% aceite Emulsión preparada al 30% aceite Emulsión preparada al 50% aceite Emulsión preparada al 30% aceite Emulsión preparada al 50% aceite Emulsión preparada al 30% aceite Emulsión preparada al 50% aceite 	→
ANÁLISIS			<ul style="list-style-type: none"> ✓ Grado de sustitución OSA ✓ Poder de hinchamiento y solubilidad ✓ Contenido de amilosa ✓ Color ✓ Propiedades térmicas ✓ Propiedades de reológicas (de flujo, viscoelasticidad y textura) ✓ Capacidad de absorción de aceite 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Índice de emulsificación ✓ Distribución de tamaño de partícula de gotas de emulsión ✓ Microscopía óptica ✓ Propiedades reológicas 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Emulsión que presente mayor índice de emulsificación y menor tamaño de gota luego de 30 días

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

4.1.1. RENDIMIENTO DE EXTRACCIÓN

En la Tabla 11 se presentan los resultados de rendimiento de extracción de almidón nativo de cañihua.

Tabla 11: Rendimiento de extracción

Tratamiento	Rendimiento (%)
AN	38.89 ± 1.26

En la Tabla 11 se puede observar que el rendimiento de extracción del almidón nativo de cañihua fue 38.89%. Dicho resultado fue superior al obtenido por Jan *et al.* (2017), quienes obtuvieron valores de 28.15 y 32.97% para almidón nativo de granos y harina de quinua, respectivamente. Dichos valores fueron obtenidos tras un método de extracción empleando un remojo de los granos de quinua en agua durante 24 h. No obstante, los mismos autores reportaron rendimientos superiores, pero trabajando con soluciones de NaOH a concentraciones bajas para el remojo de los granos. Por otro lado, Yadav y Don Bosco (2021) reportaron un valor optimizado de rendimiento de 39.91% para extracción de almidón de amaranto, el cual fue ligeramente mayor al obtenido en la investigación, pero hubo algunas diferencias en los parámetros de trabajo, tales como concentración de NaOH (0.375%), remojo (24 h en la solución alcalina en relación 1:5), número de malla (300), velocidad, tiempo de centrifugación (3000 g x 20 mins) y la temperatura de remojo se mantuvo en 4 °C, parámetros que podrían explicar la diferencia entre ambos valores.

4.1.2. COLOR

En la Tabla 12 se presentan los resultados de color para los almidones de cañihua AN, AN-OSA, BM Y BM-OSA. En el Anexo 1 se presenta el análisis estadístico para los parámetros de color.

Tabla 12: Datos de color para muestras de almidón

Muestra	L*	a*	b*	W (%)
AN	96.77 ± 0.02 ^b	0.49 ± 0.01 ^c	1.36 ± 0.01 ^d	96.46 ± 0.02 ^b
AN-OSA	94.72 ± 0.02 ^c	0.86 ± 0.01 ^b	2.89 ± 0.00 ^b	93.92 ± 0.02 ^c
BM	97.26 ± 0.03 ^a	0.32 ± 0.01 ^d	1.44 ± 0.02 ^c	96.89 ± 0.03 ^a
BM-OSA	89.95 ± 0.05 ^d	1.56 ± 0.03 ^a	5.92 ± 0.06 ^a	88.24 ± 0.07 ^d

* Promedio de tres repeticiones ± desviación estándar.

* Diferentes letras en la misma columna indican diferencias significativas ($\alpha = 0.05$).

La Tabla 12 muestra que los almidones AN, AN-OSA y BM presentaron valores de L* de 96.77, 94.72 y 97.26, respectivamente. Al respecto, Wang *et al.* (2000) y Shweta *et al.* (2021) mencionan que valores de L* superiores a 90 representan valores aceptables para la luminosidad de almidones puros. Por otro lado, hubo una disminución del valor de L* en los almidones tras la modificación OSA, mientras que los valores de a* y b* mostraron un incremento. Dicha variación podría deberse a la modificación química producida sobre el almidón, ya que Rachtanapun y Simasatitkul (2009) y Rachtanapun *et al.* (2012) reportaron una disminución de la blancura (W) y un incremento en el parámetro amarillo (b*) tras el proceso de carboximetilación, el cual involucra una reacción de eterificación. Adicionalmente, mostraron que un incremento en la concentración de NaOH empleada durante la carboximetilación produjo también un incremento del parámetro amarillo.

Por otro lado, la molienda por bolas ayudó a intensificar el efecto de cambio de coloración por la modificación OSA, lo cual podría ser debido a una mayor exposición de área superficial producto del tratamiento físico.

4.1.3. CONTENIDO DE AMILOSA

En la Tabla 13 se presentan los resultados de contenido de amilosa de los cuatro tratamientos evaluados. En el Anexo 2 se presenta el análisis estadístico para el contenido de amilosa.

Tabla 13: Contenido de amilosa de muestras de almidón

Muestra	Amilosa (%)
AN (Cupi)	15.03 ± 1.22 ^a
AN-OSA	10.75 ± 0.40 ^b
BM	14.60 ± 0.61 ^a
BM-OSA	11.03 ± 0.40 ^b

* Promedio de dos repeticiones ± desviación estándar.

* Diferentes letras en la misma columna indican diferencias significativas ($\alpha = 0.05$).

El contenido de amilosa del almidón nativo de cañihua variedad Cupi fue 15.03%, dato que se encuentra dentro del rango reportado por Steffolani *et al.* (2013), quienes obtuvieron valores entre 10.7 y 17.44% trabajando con diferentes ecotipos de este grano.

Los resultados muestran que la molienda por bolas no redujo de manera significativa el contenido de amilosa del almidón nativo. La tendencia fue reportada también por Lu *et al.* (2018) para almidón de maíz y Cavallini y Franco (2010) para almidón de yuca, quienes sugieren que no hubo diferencia significativa debido a que el proceso de molienda no tuvo mucho efecto en la ruptura de los enlaces covalentes existentes entre las moléculas de amilosa. Han *et al.* (2002) respaldan la idea mencionando que la amilosa se ve menos afectada por procesos físicos como la molienda en comparación con la amilopectina.

Se puede observar que la cantidad de amilosa se redujo considerablemente tras la modificación con OSA. El contenido de amilosa para AN y AN-OSA fueron 15.03 y 10.75%, respectivamente. Los resultados conseguidos son cercanos a los indicados por Siroha *et al.* (2019) para almidón de sorgo, quienes obtuvieron valores de 15.1 y 10.4% para almidón nativo y su contraparte modificada con OSA, respectivamente. No obstante, los resultados fueron menores al compararse con los obtenidos por Yao *et al.* (2020) para

almidón de quinua. Dicha tendencia ha sido reportada también para almidones de maíz ceroso, normal y Hylon VII (almidón de maíz de alta amilosa) (Lopez-Silva *et al.*, 2019), nuez de zorro (Shweta *et al.*, 2021), papa (Sandhu *et al.*, 2015), trigo sarraceno (Bist *et al.*, 2022), pallar (Segura-Campos *et al.*, 2008), arroz, papa y trigo (Simsek *et al.*, 2015) y arroz glutinoso, japónica e indica (Wang *et al.*, 2022). Al respecto, Simsek *et al.* (2015) mencionan que la modificación en el contenido de amilosa aparente puede ser producto de la esterificación o al tratamiento alcalino empleado durante el mismo procedimiento de modificación, el cual puede generar la ruptura de la región amorfa que contiene las cadenas de amilosa (Karim *et al.*, 2008; Nor Nadiha *et al.*, 2010). Por otro lado, la reducción pudo deberse a que la cadena de amilosa se encuentra ubicada en la región amorfa del almidón y moléculas de OSA remanentes podrían haber alterado más el dominio amorfo que el cristalino debido al fácil acceso al primero (Van der Burgt *et al.*, 2000; Bist *et al.*, 2022).

Asimismo, la incorporación del grupo OSA con una cadena hidrofóbica larga, pudo incrementar las ramificaciones y, por consiguiente, evitar una mayor asimilación del yodo utilizado en la técnica de determinación. Un contenido de amilosa aparente más bajo en los succinatos, están en función de la cantidad de grupos succinilo incorporados (Segura-Campos *et al.*, 2008). Yao *et al.* (2020) señalan que, durante el proceso de esterificación, la superficie de los gránulos se extendió ligeramente para la incorporación de los grupos OSA, lo cual podría haber generado que las moléculas de amilosa se filtrasen, resultando en un menor contenido de amilosa en el almidón modificado.

4.2. CARACTERIZACIÓN FUNCIONAL

4.2.1. GRADO DE SUSTITUCIÓN

En la Tabla 14 se presenta el grado de sustitución (DS) de las diferentes muestras de almidón modificado por OSA.

Tabla 14: Grado de sustitución de muestras de almidón modificado por OSA

Tratamiento	Grado de sustitución
AN-OSA	0.0159 ± 0.0009 ^a
BM-OSA	0.0171 ± 0.0004 ^a

* Promedio de dos repeticiones ± desviación estándar.

* Diferentes letras en la misma columna indican diferencias significativas ($\alpha = 0.05$).

Según Song *et al.* (2006^a), el grado de sustitución (DS) es el número promedio de grupos hidroxilo sustituidos por unidad de glucosa. Los valores de DS son usualmente empleados para representar el número promedio de moléculas de OSA por unidad de glucosa y pueden ser utilizados para cuantificar cuán eficiente es la reacción (Yao, 2020).

La Tabla 13 muestra los resultados del grado de sustitución para las muestras de almidón nativo y modificado por OSA (AN-OSA) y del almidón nativo molido por bolas y modificado por OSA (BM-OSA) fueron 0.0159 y 0.0171, respectivamente. En el Anexo 3 se presenta el análisis estadístico del grado de sustitución. El primer resultado fue similar al presentado por Song *et al.* (2006), quienes obtuvieron un valor de aproximadamente 0.0156 para almidón de arroz variedad Índica trabajando con parámetros similares de modificación desarrollados en la investigación, a excepción del tiempo de reacción (3 h), lo cual podría haber influenciado en la pequeña diferencia entre dichos valores.

Bhosale y Singhal (2007), quienes trabajaron con almidones de amaranto y maíz ceroso modificados con OSA 3%, obtuvieron valores de 0.0203 y 0.0206, respectivamente. Sin embargo, dicha diferencia pudo atribuirse que los parámetros de modificación fueron optimizados en una investigación previa (pH = 8, concentración de almidón = 25% y T = 30 °C) (Bhosale *et al.*, 2006) y al tiempo de reacción durante la modificación (6 h y 24 h, respectivamente). Por otro lado, Zhang *et al.* (2021) reportaron un valor de 0.0177 para almidón nativo modificado con OSA 3% de arroz Japonica, dato superior al obtenido en la investigación. Dicha diferencia pudo ser debida no solo a un tiempo de reacción mayor (6 h), sino también a una mayor concentración de almidón empleada (~40%).

Song *et al.* (2006) reportaron que un incremento de 20 a 35% en la concentración de almidón produjo un incremento en el valor de grado de sustitución para el almidón de arroz Índica.

Asimismo, señalan que dicho incremento se debe a que, tanto el almidón como el reactivo OSA, son insolubles en agua, motivo por el cual la reacción de esterificación en el sistema de suspensión acuosa es de carácter heterogéneo. Siendo así, se puede lograr más oportunidades de una mejor modificación incrementando el contenido de almidón en la solución para una mayor interacción de este con la solución OSA.

El efecto del tiempo sobre el DS podría explicarse con la investigación realizada por Bhosale y Singhal (2006), quienes evaluaron el tiempo de reacción en la modificación de almidones de amaranto y maíz ceroso con parámetros óptimos constantes de pH, temperatura, concentración de almidón y % de OSA, observando un incremento en el DS hasta determinados tiempos, seguido por una disminución del mismo, señalando que el efecto del tiempo de reacción en el DS en los almidones se puede atribuir a diversos factores, como una diferencia en la morfología y el origen botánico de los gránulos. Sin embargo, los resultados experimentales fueron superiores al compararse con los reportados por Sánchez de la Concha (2020), quienes trabajaron con almidones de maíz ceroso y amaranto con la misma metodología, obteniendo valores de 0.012 y 0.009, respectivamente.

Yao *et al.* (2020) trabajaron con almidones de maíz ceroso, arroz, trigo, avena, quinua y amaranto y modificados con OSA, obteniendo valores de DS de 0.0066, 0.0065, 0.0068, 0.0075, 0.0079 y 0.0073, respectivamente. Dichos resultados fueron menores en comparación al de la cañihua Cupi, lo cual puede haberse debido a que en la primera investigación se trabajó a temperatura ambiente. Respecto a ello, Shi *et al.* (2012) trabajaron con almidón de yuca modificado con OSA, obteniendo que, a una temperatura de 35 °C se obtenía un máximo valor de DS, lo cual respalda la afirmación de que un incremento en la temperatura de la reacción permite una mejor difusión de la solución OSA a través de los gránulos de almidón producto de una mejora en la solubilidad del OSA, pero es importante también evitar una temperatura demasiado alta, ya que ello puede conducir a la hidrólisis del mismo (Zhang *et al.*, 2011; Jeon *et al.*, 1999).

Respecto del almidón molido por bolas y modificado con OSA (BM-OSA), el resultado del DS fue menor al reportado por Liu *et al.* (2018), quienes trabajaron con la misma modificación dual, pero en almidón de taro. Dicha diferencia se podría explicar en la

velocidad de giro del molino de bolas, así como en el tiempo de molienda (420 RPM y 5 h, respectivamente).

El proceso de molienda por bolas produce un daño severo al gránulo de almidón y a su estructura cristalina, producto de la acción combinada de fricción y colisión entre las bolas de molienda y la pared del recipiente (Liu *et al.*, 2018; Tan *et al.*, 2015). No obstante, el efecto de la molienda por bolas también pudo haberse visto influenciado por una diferencia en las estructuras de los almidones, debido a la relación amilosa/amilopectina, la cual podría haber otorgado una mayor resistencia al almidón nativo de cañihua al tratamiento de molienda por bolas (Tan *et al.*, 2015), resultando en una menor ruptura de su estructura y, por consiguiente, en un menor grado de modificación OSA y un menor DS.

En la Tabla 1 se puede apreciar que el DS del almidón nativo molido por bolas y modificado por OSA (BM-OSA) fue superior al almidón nativo sin moler y modificado por OSA (AN-OSA). Zhang *et al.* (2017) mencionan que la modificación empleando OSA es de carácter superficial, es decir, que la reacción se da en la superficie del gránulo de almidón sin llegar a penetrar en los mismos.

Por otro lado, Zhang *et al.* (2016) sostienen que, en el almidón nativo, las cadenas laterales de amilopectina están compuestas principalmente de estructuras de doble hélice formadas mediante enlaces de hidrógeno. Al ser sometidos a una molienda intensa, se genera la destrucción de dichos enlaces estables, así como de la estructura cristalina del almidón, dando lugar a la generación de grupos hidroxilo activos y libres que ayudan a aumentar la reactividad del almidón, promoviendo la reacción de esterificación y haciéndola más eficiente (Zhang *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2018).

4.2.2. SOLUBILIDAD Y PODER DE HINCHAMIENTO

En la Tabla 15 se presentan los resultados de solubilidad y poder de hinchamiento de los cuatro tratamientos evaluados. Los Anexos 4 y 5 muestran los análisis estadísticos de solubilidad y poder de hinchamiento

Tabla 15: Solubilidad y capacidad de hinchamiento de geles de almidón de cañihua variedad Cupi

Solubilidad (%)		Temperatura (°C)			
Tratamiento	65	75	85	95	
AN	6.61 ± 0.28 ^{dD}	7.73 ± 0.21 ^{cC}	9.93 ± 0.77 ^{dB}	12.97 ± 0.53 ^{dA}	
AN-OSA	27.79 ± 2.58 ^{aD}	52.36 ± 1.50 ^{aC}	71.15 ± 1.68 ^{aB}	85.13 ± 1.05 ^{aA}	
BM	21.15 ± 0.23 ^{cC}	25.45 ± 0.66 ^{bB}	27.58 ± 1.30 ^{cB}	42.87 ± 2.58 ^{cA}	
BM-OSA	24.90 ± 0.59 ^{bC}	25.08 ± 0.66 ^{bC}	37.27 ± 1.50 ^{bB}	47.37 ± 0.67 ^{bA}	

P. Hinchamiento (g/g)		Temperatura (°C)			
Tratamiento	65	75	85	95	
AN	9.21 ± 0.32 ^{dD}	10.49 ± 0.14 ^{dC}	13.26 ± 0.10 ^{cB}	19.03 ± 0.45 ^{cA}	
AN-OSA	24.28 ± 0.47 ^{bD}	38.37 ± 0.65 ^{aC}	47.36 ± 1.97 ^{aB}	56.37 ± 2.27 ^{aA}	
BM	11.32 ± 0.11 ^{cD}	13.26 ± 0.35 ^{cC}	15.30 ± 0.65 ^{cB}	18.86 ± 0.15 ^{cA}	
BM-OSA	31.87 ± 0.47 ^{aD}	35.53 ± 0.94 ^{bC}	43.73 ± 1.53 ^{bB}	52.24 ± 1.53 ^{bA}	

* Promedio de tres repeticiones ± desviación estándar.

* Diferentes letras en la misma columna indican diferencias significativas ($\alpha = 0.05$).

El poder de hinchamiento y la solubilidad son caracterizaciones que reflejan el grado de interacción entre las cadenas de almidón al interior de los dominios amorfo y cristalino (Hoover, 2001).

En la Tabla 15 se puede observar que la modificación con OSA produjo un aumento considerable en la solubilidad y poder de hinchamiento tanto del almidón nativo (AN) como del almidón nativo molido por bolas (BM) de cañihua y conforme hubo un incremento en la temperatura de trabajo.

Asimismo, se puede observar un incremento de las mismas propiedades tras el tratamiento de molienda por bolas en el almidón nativo, siendo más notable en la solubilidad. Los valores más altos para solubilidad y poder de hinchamiento se obtuvieron a 95 °C, siendo estos

12.97, 85.13, 42.87 y 47.37% y 19.03, 56.37, 18.86 y 52.24 g/g para AN, AN-OSA, BM y BM-OSA, respectivamente.

Moraes *et al.* (2012) obtuvieron valores con la misma tendencia en solubilidad y capacidad de hinchamiento para almidones nativos de zanahoria peruana y yuca molidos por bolas, haciendo mención de que la ruptura de los enlaces de hidrógeno de las dobles hélices provocó la liberación de más grupos hidroxilo, los cuales se podían enlazar con el agua y dicha unión se vio reflejada en un aumento de la solubilidad del almidón.

Respecto al poder de hinchamiento, los mismos autores reportaron una tendencia similar, observando un incremento en el almidón nativo tras la molienda por bolas hasta los 80 °C, con una disminución posterior a partir de los 90 °C. Los autores mencionan que el factor de hinchamiento de los almidones se incrementó debido a la pérdida parcial de la asociación entre las cadenas dentro de los gránulos producto del aumento de temperatura, permitiendo así una mayor disponibilidad de grupos hidroxilo para enlazarse con las moléculas de agua y, por consiguiente, permitiendo una mayor captación de agua por parte de los gránulos. Sin embargo, a partir de los 90 °C, el factor de hinchamiento se vio disminuido producto de la disgregación completa de dichas cadenas. Dicho efecto pudo observarse a 95 °C entre el almidón AN y BM en la presente investigación.

González *et al.* (2018) también reportaron aumentos en el poder de hinchamiento con la molienda por bolas en almidón de arroz, atribuyéndolo a la disminución de la fase cristalina e incremento de la fase amorfa, lo cual facilita la absorción de agua y su interacción con las cadenas poliméricas, favoreciendo la solubilidad de los gránulos de almidón en agua, así como su capacidad de hinchamiento.

Wang *et al.* (2013) mencionan que un concentrado empaquetamiento de las cadenas de amilopectina en los cristallitos disminuye su capacidad de interacción con el agua, la reacción química y la hidrólisis enzimática.

Por ello, el procedimiento de molienda con bolas puede modificar el orden de doble hélice y la estructura cristalina de los gránulos de almidón y aumentar las interacciones entre sus

grupos hidroxilo libres y las moléculas de agua, obteniéndose una mayor solubilidad en agua fría y un mayor poder de hinchamiento (Majzoobi y Farahnaky, 2021). Asimismo, Liu *et al.* (2017) mencionan que existe una relación positiva entre el almidón dañado (DS) y la solubilidad y poder de hinchamiento, debido a la ruptura de enlaces de hidrógeno y posterior aumento en la lixiviación del almidón, producto del daño de los gránulos de este.

El poder de hinchamiento se incrementó conforme hubo un aumento en la temperatura, siendo en el AN de 9.20 a 19.03 entre 65 a 95° C, mientras que la modificación con OSA al 3% generó un aumento significativo en el poder de hinchamiento, incrementando a 24.28 a 56.37. El poder de hinchamiento de los gránulos de almidón está caracterizado por una estructura cristalina desordenada y la consecuente asociación entre los grupos hidroxilo y las moléculas de agua mediante enlaces de hidrógeno (Shaikh *et al.*, 2016).

Bhosale y Singhal (2007) reportaron también un aumento en dicha propiedad trabajando con amaranto, con valores entre 3.97 a 17.19 para almidón nativo y entre 21.53 a 34.82 para su contraparte modificada con OSA 3%, explicando que el aumento en el poder de hinchamiento con la modificación OSA pudo verse influenciado por un debilitamiento en los enlaces de hidrógeno debido al ingreso del grupo OSA.

La modificación OSA produjo un efecto positivo en ambas propiedades. Respecto a la solubilidad, hubo un incremento de entre 6.61 a 12.97% para AN hasta 27.79 a 85.13% para AN-OSA y de entre 21.15 a 42.87% para BM hasta 24.90 a 47.37% para BM-OSA para temperaturas entre 65 y 95 °C.

Al respecto, Whitney *et al.* (2016) mostraron que el proceso de esterificación con OSA produjo un incremento de las cadenas cortas de amilopectina, producto de la hidrólisis de las largas cadenas de dicha fracción, ya que éstas últimas se localizan en la región amorfa del gránulo de almidón, a las cuales tiene mayor accesibilidad la solución alcalina, lo cual generaría una alta solubilidad del almidón modificado (Li *et al.*, 2022).

Adicional a ello, Yao *et al.* (2020) respaldan la idea señalando que la amilopectina que presenta cadena más corta y más enlaces α -1,6 en los puntos de ramificación genera una

maximización de la solubilidad en agua de las unidades glucosídicas adyacentes. Qian *et al.* (2019) y Shweta *et al.* (2021) también han reportado incrementos en dichas propiedades para almidones de ñame chino de 70 a 90 °C y nuez de zorro de 80 a 100 °C, respectivamente.

Finalmente, el almidón molido por bolas y modificado por OSA mostró un mayor poder de hinchamiento a 65 °C, aunque en el resto de las temperaturas fue menor al del AN-OSA, pudiendo deberse a que los gránulos desintegrados retuvieron menor agua que gránulos más íntegros luego de la adición del grupo OSA en el gránulo.

4.2.3. CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE ACEITE

En la Tabla 16 se presentan los resultados para capacidad de absorción de aceite de los diferentes almidones. En el Anexo 6 se presenta en análisis estadístico de la capacidad de absorción de aceite.

Tabla 16: Capacidad de absorción de aceite de muestras de almidón nativos y modificados

Tratamiento	Capacidad de absorción de aceite (%)
AN	112.127 ± 0.088 ^c
AN-OSA	120.309 ± 1.810 ^b
BM	164.004 ± 0.579 ^a
BM-OSA	105.201 ± 0.884 ^d

* Promedio de tres repeticiones ± desviación estándar.

* Diferentes letras en la misma columna indican diferencias significativas ($\alpha = 0.05$).

Se puede observar que el almidón AN OSA presentó una capacidad de absorción de aceite superior a su contraparte nativa. Dicha tendencia ha sido reportada por Shweta *et al.* (2021) para almidón de nuez de zorro, No *et al.* (2019) y No y Shin (2019) para almidón de arroz, Bhosale y Singhal (2006) para almidones de amaranto y maíz ceroso, Mahajan y Sonar (2019) para almidón de guisante, Ji *et al.* (2022) para almidón de maíz y Sharma *et al.* (2016) para almidón de mijo perla. Dicho incremento puede ser debido a la adquisición de grupos

octenilo hidrófobos, los cuales brindan al almidón un carácter anfifílico, ayudando a incrementar su afinidad por el aceite (Sweedman, *et al.* 2013).

La molienda por bolas produjo un incremento en la capacidad de absorción de aceite. Dicho incremento pudo ser debido a que el aceite quedó atrapado en la estructura apelmazada del almidón molido, ya que el almidón molido, al ser un producto en polvo, de estructura porosa y de bajo contenido de agua, tiene la característica de ser higroscópico en entornos de humedad relativa baja o media, generándose la rigidez y el apelmazamiento del producto (Agama, 2018).

4.2.4. PROPIEDADES TÉRMICAS

Las propiedades térmicas determinadas por calorimetría de barrido diferencial (DSC) son mostradas en la Tabla 17. Asimismo, el termograma de los almidones nativos y modificados se presenta en la Figura 22. En el Anexo 7 se muestra el análisis estadístico de cada propiedad térmica.

Tabla 17: Propiedades térmicas del almidón de cañihua variedad Cupi modificado

Tratamiento	To (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)	ΔH (J/g)
AN	51.87 ± 0.08 ^a	58.42 ± 0.21 ^a	65.26 ± 0.54 ^a	4.76 ± 0.47 ^a
AN-OSA	50.64 ± 0.40 ^b	57.34 ± 0.14 ^a	64.23 ± 0.65 ^a	1.19 ± 0.16 ^b
BM	50.56 ± 0.42 ^{bc}	57.17 ± 1.27 ^{ab}	64.07 ± 0.05 ^a	1.01 ± 0.21 ^{bc}
BM-OSA	49.78 ± 0.15 ^c	55.38 ± 0.40 ^b	62.00 ± 0.47 ^b	0.24 ± 0.16 ^c

* Promedio de dos repeticiones ± desviación estándar.

* Diferentes letras en la misma columna indican diferencias significativas ($\alpha = 0.05$).

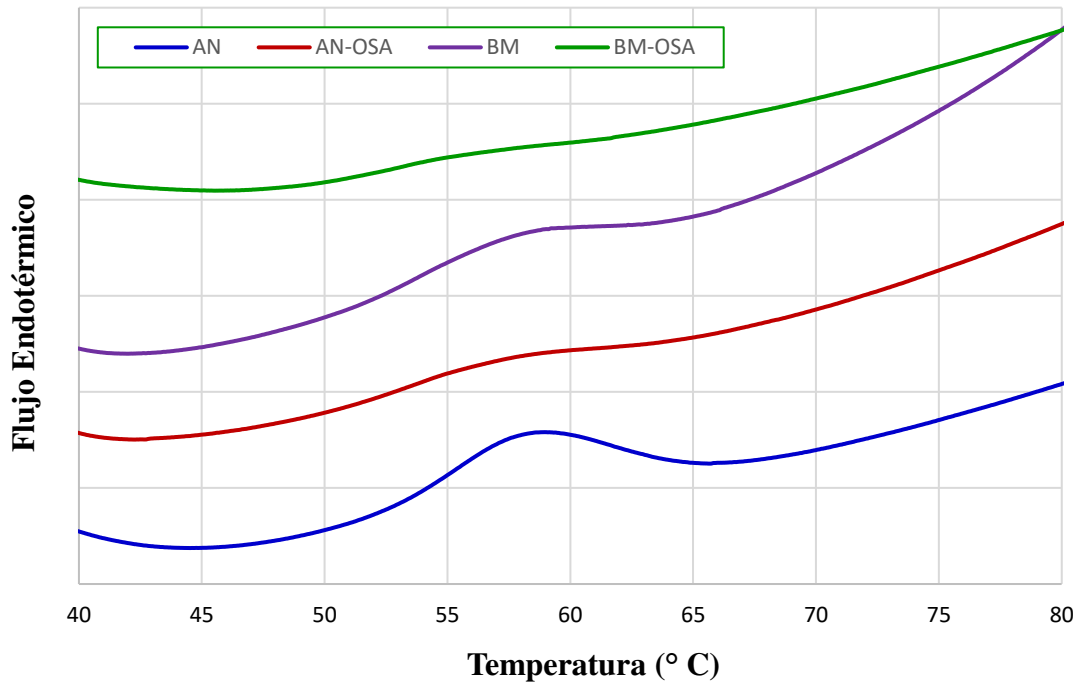


Figura 22: Termograma de almidones nativos y modificados

En la Tabla 17 se observa que hubo una disminución en las temperaturas de inicio (T_o), pico (T_p), conclusión (T_c) y en la entalpía de gelatinización (ΔH) del almidón nativo de cañihua Cupi de 51.87 a 50.56 °C, 58.42 a 57.17 °C, 65.26 a 64.07 °C y de 4.76 a 1.01 J/g, respectivamente tras la molienda por bolas.

La entalpía de gelatinización se define como la energía necesaria por los gránulos de almidón para que se pueda completar el proceso de gelatinización (Carvajal *et al.*, 2013; Avellán *et al.*, 2021). Singh *et al.* (2003) mencionan que la temperatura pico (T_p) representa una medida de la calidad del cristalito, representado por la longitud de la doble hélice, mientras que la entalpía de gelatinización (ΔH) representa una medida general de la cristalinidad y es un indicador de desorden molecular en el interior del gránulo.

Martínez-Bustos *et al.* (2007) reportaron una disminución en la entalpía y temperatura pico (T_p) trabajando con almidones de jícama y yuca molidos por bolas. Los autores señalan que dicho efecto fue consecuencia de la destrucción de la cristalinidad y arreglos de doble hélice producto de la molienda. En la Tabla 17 también se pudo apreciar una disminución en los valores de ΔH de las muestras de almidón molido por bolas en comparación con las muestras

de almidón nativo, lo cual significó el uso de una menor cantidad de energía para la gelatinización del almidón.

El tratamiento de molienda por bolas puede haber provocado la destrucción de la superficie de los gránulos de almidón, el cual actuaba como barrera física del mismo y que terminó en una menor estabilidad térmica (Han *et al.*, 2022). Dicha tendencia ha sido reportada por Liu *et al.* (2020) para almidones de papa, maíz y maíz ceroso molidos durante 1 h, Huang *et al.* (2008) para almidones de yuca y maíz, Lu *et al.* (2018) para almidones de maíz normal, de alta amilosa y ceroso y Han *et al.* (2022) para almidones de trigo tipo A y B.

Huang *et al.* (2008) señalan que la disminución en los cuatro parámetros es debida al daño producido en la estructura cristalina del almidón producto de la operación de molienda. Asimismo, Lu *et al.* (2018) señalan que investigaciones previas sugieren que la molienda de bolas generaría la despolimerización de la amilosa y la ruptura de la amilopectina, produciéndose una reducción en el valor de la entalpía y la temperatura de gelatinización del almidón dañado.

Por otro lado, se puede observar que la modificación OSA produjo también cambios en las temperaturas y entalpía de gelatinización para el almidón AN, provocando su disminución. En el presente trabajo se obtuvieron los valores de 50.64, 57.34, 64.23 y 1.19 J/g para AN-OA, valores menores a los reportados por Sharma *et al.* (2016), quienes trabajaron con almidón de mijo perla modificado con OSA.

Otros autores también han reportado dicha tendencia en almidones de maíz ceroso, arroz, trigo tipo B, avena, quinua y amaranto (Wen *et al.*, 2020), almidón de oca (Estrada-Fernández *et al.*, 2020), almidón de arroz (No y Shin, 2019; No *et al.*, 2019), almidón de plátano (Bello-Flores *et al.*, 2014), almidón de maíz (López-Silva *et al.*, 2019), almidones de arveja y maíz normal y ceroso (Cheng *et al.*, 2021), maíz ceroso y amaranto (Bhosale y Singhal, 2007), mijo perla (Shaikh *et al.*, 2016) y pallar (Segura-Campos *et al.*, 2008).

Bao *et al.* (2003) señalan que este efecto puede verse explicado en un debilitamiento de los enlaces de hidrógeno internos debido a los grupos alquenoil hidrofóbicos, permitiendo que

el almidón se hinche a temperaturas relativamente bajas y, por consiguiente, disminuya progresivamente la entalpía de los almidones OSA.

Además, la incorporación de los grupos voluminosos OSA al almidón mejora la flexibilidad estructural y ayuda a la reducción de la temperatura de gelatinización de los almidones modificados (Lawal, 2004).

Si bien el tratamiento OSA produce leves cambios en la región cristalina, las cadenas hidrofóbicas excedentes ayudan en la generación de efectos estéricos para debilitar las dobles hélices entre las cadenas de amilopectina, conduciendo a un hinchamiento más rápido de los gránulos y ΔH y T_p más bajas (Wen *et al.*, 2020).

Zainal-Abiddin *et al.* (2018) señalan que el contenido de amilosa también influye en las propiedades térmicas del almidón. Es decir, a menor contenido de amilosa, habrá un mayor contenido de amilopectina (por ejemplo, en el caso de almidones cerosos), generando que el almidón posea una estructura física más compacta, mayor orden cristalino y molecular y, por consiguiente, se requerirá más energía para romper los enlaces intermoleculares.

4.2.5. PROPIEDADES DE FLUJO

En todos los almidones se observó un comportamiento de adelgazamiento de cizalla, donde la viscosidad aparente disminuyó al incrementar la velocidad de corte, lo que permitió modelar la variación entre el esfuerzo y velocidad de corte con el modelo Herschel – Bulkley, donde el índice de flujo y de consistencia están detallados en la Tabla 18. La Figura 23 muestra las curvas de fluencia de los geles preparados a base de los almidones nativos y modificados. Asimismo, los Anexos 8 y 9 muestran los análisis estadísticos de cada propiedad de flujo.

Tabla 18: Propiedades de flujo de los almidones modificados de cañihua basados en el modelo Herschel - Bulkley

Tratamiento	Descenso				Ascenso			
	τ_0 (Pa)	k (Pa.s)	n	R ²	τ_0 (Pa)	k (Pa.s)	n	R ²
AN	2.118 ± 0.626 ^a	1.544 ± 0.132 ^b	0.630 ± 0.006 ^b	0.9968	1.368 ± 0.582 ^{ab}	2.154 ± 0.231 ^b	0.574 ± 0.007 ^b	0.9997
AN-OSA	2.661 ± 0.014 ^a	2.690 ± 0.059 ^a	0.593 ± 0.001 ^b	0.9977	1.648 ± 0.024 ^a	3.605 ± 0.067 ^a	0.545 ± 0.001 ^b	0.9997
BM	0.096 ± 0.074 ^b	0.313 ± 0.148 ^c	0.734 ± 0.049 ^a	0.9994	0.047 ± 0.027 ^c	0.374 ± 0.192 ^d	0.706 ± 0.058 ^a	0.9997
BM-OSA	0.867 ± 0.147 ^b	1.439 ± 0.031 ^b	0.631 ± 0.001 ^b	0.9992	0.557 ± 0.178 ^{bc}	1.694 ± 0.030 ^c	0.602 ± 0.001 ^b	0.9998

* Promedio de dos repeticiones ± desviación estándar.

* Diferentes letras en la misma columna indican diferencias significativas ($\alpha = 0.05$).

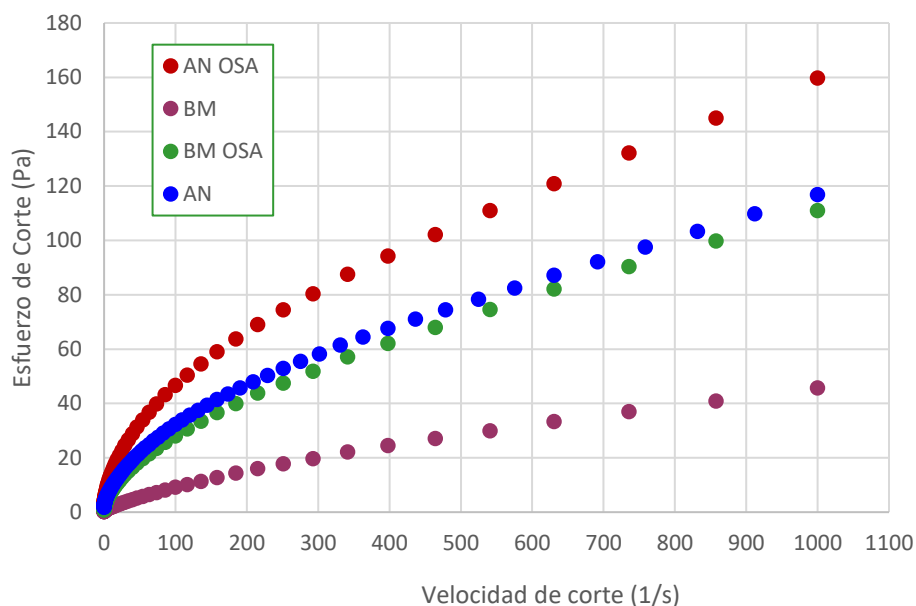


Figura 23: Curvas de fluencia de almidones nativos y modificados

La Figura 23 muestra el comportamiento de flujo para los geles preparados con almidones nativos y modificados mediante la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte. La forma de estas curvas representa un comportamiento de flujo no newtoniano, que es típico de tales sistemas formados por almidones nativos y OSA (Krolikowska *et al.*, 2017). Los datos experimentales del comportamiento del flujo se ajustaron bien al modelo de Herschel-Bulkley (Tabla 18). El cuadrado del coeficiente de correlación (R^2) entre las ecuaciones de regresión y las curvas fue de 0.99, lo que sugiere que dicho modelo reflejó adecuadamente el perfil de las características reológicas de las muestras de almidón evaluadas.

El índice de consistencia (k) se incrementó tras la modificación OSA para los almidones AN y BM. Un índice de consistencia más alto es señal de una fuerte asociación molecular en los geles y sería necesaria una fuerza de deformación más alta para lograr el flujo (Sharma *et al.*, 2016). Por otro lado, el índice comportamiento de flujo (n) disminuyó tras el proceso de esterificación y éste fue menor a uno (01), indicando un mayor comportamiento no Newtoniano y de adelgazamiento por cizallamiento (Sharma *et al.*, 2016).

Dicha tendencia ha sido reportada también para almidones de sorgo (Siroha *et al.*, 2019) y trigo (Punia *et al.*, 2019). Los primeros autores mencionan que el comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento estudiado puede justificarse en la interrupción de una red

de moléculas de polisacáridos entrelazadas dentro del almidón, de modo que, con el aumento de la velocidad de cizallamiento, la velocidad de ruptura de dichas redes intermoleculares se vuelve mayor que su velocidad de restauración, lo que conduce en consecuencia a la disminución de la viscosidad aparente.

La Figura 23 muestra las curvas de fluencia de los almidones modificados. El tratamiento AN-OSA mostró las mayores viscosidades aparentes, seguido de los tratamientos AN y BM-OSA, mientras que el tratamiento BM mostró las menores viscosidades, es decir las soluciones menos viscosas. Wen *et al.* (2020) también reportaron que el índice de consistencia k de geles de almidones modificados por OSA fueron mayores que geles de almidón nativo, lo cual está relacionado con el mayor poder de hinchamiento de los almidones nativos modificados. Entre las curvas de ascenso y descenso los valores del índice de consistencia k tiende a disminuir, pero esta disminución es más pronunciada en el tratamiento AN-OSA, lo que sugiere una mayor ruptura en el gel que en el resto de los tratamientos.

El tratamiento BM mostró los menores valores de k y el mayor valor de índice de flujo n , lo que indica un mayor acercamiento al comportamiento newtoniano que el resto de geles. Esto sugiere una menor capacidad del tratamiento BM para formar una red estructural. Por otro lado, el tratamiento BM-OSA mostró un gel más viscoso que el gel BM, mostrando un mayor valor de k y menor n . Resultado similar es reportado por Li *et al.* (2021), quienes observaron que el comportamiento reológico de gel modificado por OSA de almidón nativo y almidón molido por 3 h fueron similares, mientras que al aumentar el tiempo de molienda la viscosidad de los geles disminuye progresivamente. Este comportamiento se debe a que la molienda de bolas produjo la ruptura del sistema de enlaces asociativos intra e intermoleculares en la red del almidón, aumentando la solubilidad del almidón y afectando el proceso de hidratación e hinchamiento del gránulo de almidón (Roa *et al.*, 2015).

4.2.6. PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS

Las propiedades viscoelásticas de los geles de almidón modificado fueron analizadas a través del barrido de amplitud y el barrido de frecuencias. El barrido de amplitud es mostrado en la Figura 24.

Los geles de AN, AN-OSA y BM-OSA mostraron tener un módulo de almacenamiento (G') mayor al de pérdida (G''), indicando un predominio del comportamiento elástico sobre el viscoso, lo que clasificaría a dichos geles como débiles. Por otro lado, el gel de BM mostró un predominio del módulo de pérdida, indicando que en este gel el comportamiento viscoso es predominante (Galkowska, 2014).

El gel de AN-OSA mostró los mayores valores de G' , seguido del BM-OSA, y luego el AN. En ese mismo orden, la región de viscoelasticidad lineal fue más prolongada en el gel de AN-OSA, seguido del gel BM-OSA y finalmente el AN, éste último comenzó a colapsar a menores esfuerzos de deformación, mostrando que el gel de AN-OSA tuvo mayor resistencia mecánica que los otros geles.

Dicha idea es respaldada por Khondkar et al. (2007), quienes mencionan que los geles débiles presentan propiedades reológicas entre soluciones y geles fuertes, los cuales pueden asemejarse a los geles fuertes en su comportamiento mecánico bajo condiciones de deformación pequeñas.

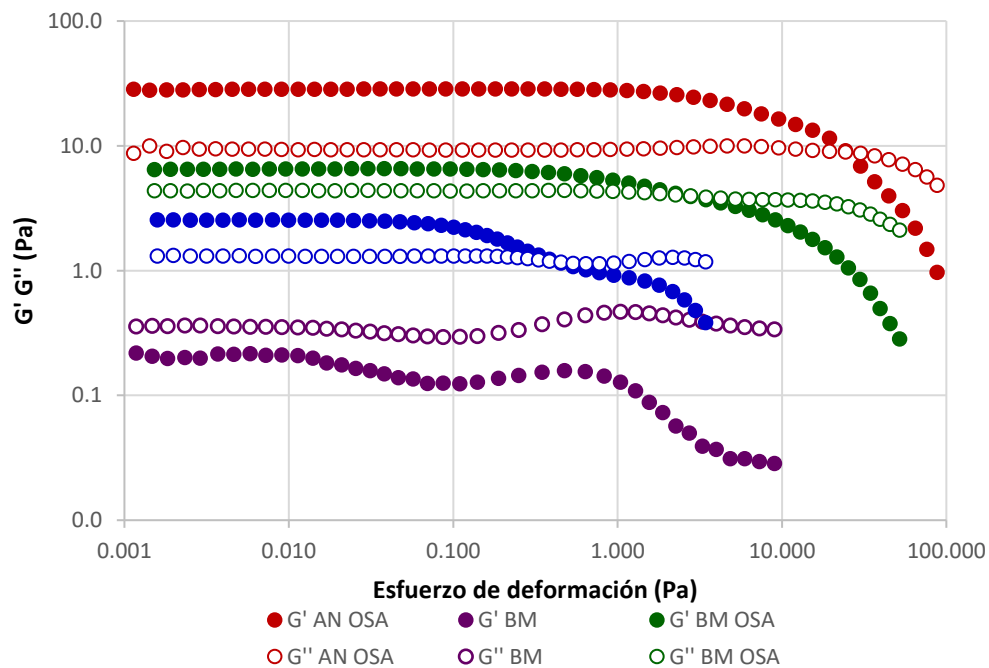


Figura 24: Barrido de amplitud de los geles de almidón nativos y modificados de cañihua variedad Cupi

Wen *et al.* (2020) también reportaron valores de G' pico en barridos de temperatura de geles de almidón de amaranto y maíz ceroso modificados por OSA mayores al de geles de almidón nativo. Dicha característica es de almidones de bajo contenido de amilosa, mientras que almidones con un mayor contenido de amilosa han mostrado un comportamiento inverso.

Por otro lado, Sharma *et al.* (2016) reportaron la misma tendencia para barrido de amplitud de almidones nativo y modificado de mijo perla. Los autores mencionan que los grupos hidrofóbicos, al unirse con las cadenas de almidón durante la modificación, actúan como disruptores entre los enlaces de hidrógeno, facilitando así la entrada de agua en las cadenas de almidón y dando como consecuencia soluciones más viscosas.

En la Figura 25 se muestra el barrido de frecuencia para los geles de almidones modificados.

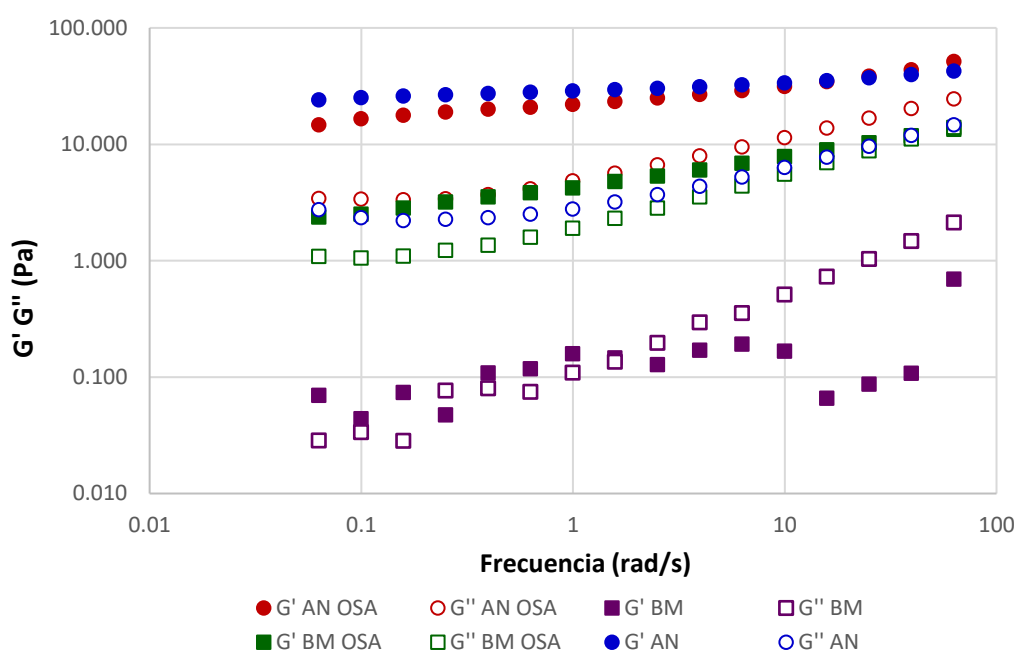


Figura 25: Barrido de frecuencias de los geles de almidón nativos y modificados de cañihua variedad Cupi

Del barrido de frecuencia de la Figura 25, los geles de AN, AN-OSA y BM-OSA tuvieron valores de G' mayores a G'' , indicando un predominio del comportamiento sólido, en cambio el gel de BM presentó valores de G'' superiores a G' a frecuencias superiores a un

(01) rad/s, lo que ilustra ausencia de comportamiento sólido, pudiendo deberse a una baja capacidad de este tratamiento para formar una red estructural.

De los otros tratamientos, el AN y AN-OSA mostraron mayores valores de G' , al mismo tiempo los valores de G' del gel BM-OSA mostró una mayor pendiente respecto al cambio con la frecuencia, sugiriendo que este gel es más débil que los geles de AN y AN-OSA.

Wen *et al.* (2020) también indican que almidones de gránulo pequeño y bajo contenido de amilosa, los valores de G' son similares en geles de almidón nativo y modificado por OSA. Shweta *et al.* (2021) reportaron un valor más alto de en el módulo de almacenamiento (G') del almidón nativo de nuez de zorro con respecto a su contraparte modificada con OSA 1, 2 y 3% en el rango de 0 a 100 rad/s.

Al respecto, Kong *et al.* (2010) mencionan que el aumento en los valores de los módulos de almacenamiento y pérdida luego de la cocción se debe al hinchamiento de los gránulos de almidón y a la lixiviación de las cadenas de amilosa.

4.2.7. PERFIL DE PASTA

Los resultados del perfil de pasta de los almidones de cañihua son mostrados en la Tabla 19 y Figura 26. El Anexo 10 muestra los análisis estadísticos de los parámetros del perfil de pasta.

Tabla 19: Propiedades del perfil de pasta de los geles de almidón de cañihua Cupi

Test	VP	VM	BD	VF	SB	tP	TP
AN	4131 ± 81 ^c	3704 ± 113 ^a	427 ± 33 ^c	4729 ± 59 ^a	1025 ± 172 ^a	7.0 ± 0.19 ^a	66.2 ± 0.99 ^b
AN-OSA	5370 ± 33 ^a	1403 ± 43 ^b	3967 ± 10 ^b	2471 ± 28 ^b	1069 ± 15 ^a	4.0 ± 0.05 ^c	50.1 ± 0.0 ^c
BM	1016 ± 29 ^d	1000 ± 23 ^c	16 ± 6 ^d	1626 ± 47 ^c	627 ± 23 ^b	6.5 ± 0.07 ^b	80.8 ± 2.05 ^a
BM-OSA	5160 ± 17 ^b	951 ± 115 ^c	4210 ± 98 ^a	1721 ± 103 ^c	770 ± 13 ^b	3.5 ± 0.09 ^d	50.1 ± 0.0 ^c

VP: viscosidad pico (cP), VM: viscosidad mínima (cP), BD: breakdown (cP), VF: viscosidad final (cP), SB: Setback (cP), tP: tiempo para el pico (min), TP: temperatura de pasta (°C)

* Promedio de dos repeticiones ± desviación estándar.

* Diferentes letras en la misma columna indican diferencias significativas ($\alpha = 0.05$).

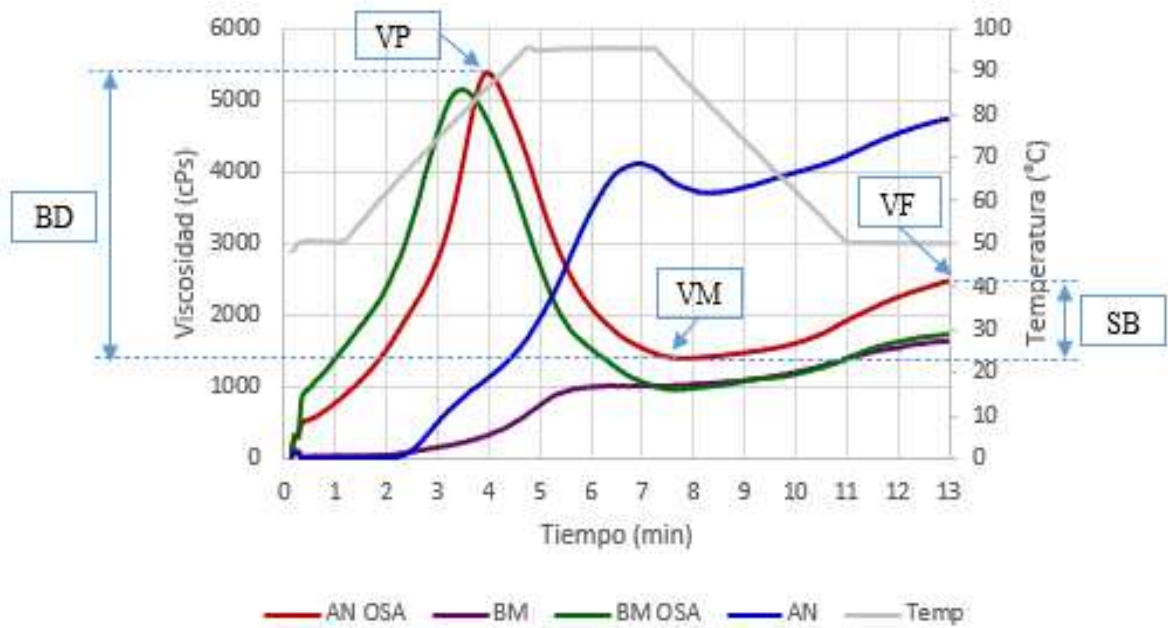


Figura 26: Perfil de pasta de los almidones nativos y modificados

El Rapid Visco Analyzer (RVA) es un viscosímetro rotacional que permite registrar de manera continua la viscosidad de las muestras en condiciones controladas de temperatura y velocidad de corte (Gamel *et al.* 2012). Asimismo, es una herramienta útil para la analizar de manera rápida las propiedades de cocción de harinas de cereales, almidones y sus productos modificados (He *et al.*, 2006).

La viscosidad pico (PV) se puede entender como una medida de la capacidad de retención de agua en función del grado de hinchamiento de los gránulos de almidón y de la resistencia al cizallamiento de los gránulos hinchados (Kaur *et al.*, 2007).

El breakdown (BD) es una medida de la resistencia que presenta la pasta de almidón al calor y al corte y está relacionada con la estabilidad de la pasta (Wen *et al.*, 2020; BeMiller, 2018; Asmeda *et al.*, 2016).

El setback (SB) representó una medida de la retrogradación de los gránulos de almidón durante la etapa de enfriamiento (Bajaj *et al.*, 2019).

En la Tabla 19 se puede observar que los valores de viscosidad pico (VP), breakdown (BD) y setback (SB) se incrementaron tras la modificación OSA tanto para el almidón nativo como para el nativo molido por bolas, mientras que la viscosidad mínima y final y tiempo y temperatura de pasta disminuyeron. Dicha tendencia ha sido presentada por Wen *et al.* (2020) para almidones OSA de arroz, quinua y amaranto.

No y Shin (2019) y No *et al.* (2019) presentaron la tendencia para la viscosidad pico, breakdown, setback y temperatura de pasta para almidón de arroz modificado con OSA, mientras que Shweta *et al.* (2021) las reportaron para almidón OSA de nuez de zorro. Esto podría atribuirse a la interrupción de la estructura lineal de la amilosa y de la ramificada de la amilopeptina debido a la incorporación de grupos OSA hidrofóbicos en la molécula de almidón hidrofílico (Remya *et al.*, 2018).

Por otro lado, Shweta *et al.* (2021) mencionan que la mayor temperatura de pasta del almidón nativo muestra más resistencia contra el hinchamiento, mientras que la adición del grupo OSA a las moléculas de almidón promueve un impedimento de espacio entre los enlaces de hidrógeno internos, dando como resultado una región superficial poco compacta, lo que permite una mayor penetración de agua y un requerimiento de energía de gelatinización reducida.

Siroha *et al.* (2019) reportaron un incremento para la viscosidad pico, breakdown y setback y una disminución en la temperatura de pasta para gel de almidón modificado de sorgo. Qian *et al.* (2019) reportaron incremento en todos los valores de viscosidad y disminución en el tiempo pico para almidón OSA de ñame chino.

Sharma *et al.* (2016) reportaron incrementos en la viscosidad pico y disminución en la temperatura de pasta para almidón OSA de mijo perla.

Por otro lado, Bello-Flores *et al.* (2014) y Wang *et al.* (2022) reportaron un aumento en la viscosidad pico, final y setback para almidón de plátano y maíz, respectivamente y Song *et al.* (2006) reportaron incrementos en las viscosidades pico, breakdown y una disminución para el tiempo para alcanzar la viscosidad pico para almidón de arroz modificado con OSA.

La adición del grupo OSA hidrofóbico podría haber producido cambios en la estructura ordenada e interrumpido los enlaces de hidrógeno de las cadenas de almidón, lo que permitió una mayor penetración de agua hacia los gránulos de almidón a una temperatura más baja, permitiendo obtener una pasta más viscosa respecto a su contraparte nativa (Sharma *et al.*, 2016).

El aumento de la viscosidad por esterificación con OSA puede deberse a la formación de complejos amilosa-OSA (Ortega-Ojeda *et al.*, 2005).

Shih y Daigle (2003) señalan que la adición de un grupo voluminoso como el OSA mejoró la capacidad de formación de pasta del almidón, incrementando su viscosidad y permitiendo que forme pasta a temperaturas más bajas y menores tiempos (Bello-Flores *et al.*, 2014).

Esto también se puede atribuir a que la incorporación de grupos OSA en el almidón incrementó el peso molecular relativo del almidón y, por consiguiente, se produjo un aumento en la viscosidad aparente de la pasta del almidón modificado (Wang *et al.*, 2022).

El efecto puede explicarse también como un debilitamiento de los enlaces de hidrógeno internos por parte de los grupos alqueno hidrofóbicos, lo que ayuda a que el almidón se hinche a temperaturas relativamente bajas respecto a su contraparte nativa (Bao *et al.*, 2003).

Park *et al.* (2020) mencionan que la destrucción de la estructura de los gránulos de almidón por adición del grupo OSA puede provocar un aumento del parámetro breakdown y reducir la temperatura de pasta. Un aumento en dicho parámetro muestra que el almidón OSA ofrece menor resistencia a la fuerza de corte durante el proceso de calentamiento, mientras que la reducción en la temperatura de pasta refleja que los gránulos de almidón modificado hinchados se destruyen antes que los gránulos de almidón nativo.

El perfil del gel de AN es similar al descrito por Lindeboom *et al.* (2005) para almidón de quinua de bajo contenido de amilosa, mientras que los almidones AN-OSA y BM-OSA presentaron mayores viscosidades en el pico inicial, y el almidón BM mostró las menores viscosidades.

El tratamiento de molienda por bolas provocó una disminución en todos los valores de viscosidad y tiempo para el pico con respecto a su contraparte nativa, mientras que la temperatura de pasta se incrementó. Diversos autores han reportado la misma tendencia para almidones de maíz ceroso (Tan *et al.*, 2015), arroz indica (Zhang *et al.*, 2010), González *et al.* (2018) reportaron la misma tendencia para almidón de arroz con diferentes energías de molienda.

Dicho efecto podría ser producto del porcentaje de almidón dañado, el cual genera que los gránulos de almidón ofrezcan más resistencia a hinchar, lo que resulta en una viscosidad máxima más baja (Asmeda *et al.*, 2016).

Por otro lado, Shi *et al.* (2015) presentaron también la tendencia para almidón de maíz molido por bolas y mencionan que dicha tendencia pudo ser producto de una región amorfa más suelta y extensa en los gránulos del almidón molido con bolas con respecto al almidón nativo, la cual tendría un requerimiento mayor de energía térmica en la solubilización de macromoléculas en el área amorfa. Asimismo, señalan que la disminución en las viscosidades podría ser debido a la modificación de la estructura del almidón tras la molienda de bolas (reducción de la cristalinidad y el peso molecular), lo cual involucraría una endeble capacidad de crecimiento en volumen para el gránulo de almidón durante la formación de pasta.

Zhang *et al.* (2010) señalan que una disminución en la viscosidad final y setback podría ser debido a que las moléculas se descompusieron en otras más pequeñas tras la molienda, las cuales serían más fácil dispersar en agua, dando como consecuencia interacciones intermoleculares más pequeñas con respecto al almidón nativo.

Una vez alcanzada la VP, el cizallamiento continuo ocasiona que el gel formado desintegre manifestado en una disminución de la viscosidad hasta alcanzar una Viscosidad Mínima (VM). No obstante, esta VM es mayor en el tratamiento AN, seguido del AN-OSA y mucho menor en los tratamientos BM y BM-OSA.

El Breakdown (BD), por otro lado, es mucho mayor en los tratamientos AN-OSA y BM-OSA en comparación con el AN, lo que sugiere que los geles de los almidones modificados por OSA son mucho más frágiles en comparación con el AN.

La viscosidad final (VF) indica la capacidad del almidón para formar una pasta viscosa luego de ser cocido y enfriado. La pasta de AN tuvo los mayores valores de VF, seguido del AN-OSA, mientras que los tratamientos BM y BM-OSA alcanzan una VF muy similar.

Finalmente, el Setback, relativo a la retrogradación de la pasta de almidón con el enfriamiento (Wen *et al.*, 2020) mostró tener valores similares en los tratamientos AN y AN-OSA por un lado, y menor en los tratamientos BM y BM-OSA.

Liu *et al.* (2021) reportaron resultados con tendencia similar con almidones de maíz y arroz cerosos, en los cuales se mostró una disminución del parámetro Setback, mencionando que la retrogradación a corto plazo podría reducirse mediante la molienda con bolas y emplearse como agente alimentario con una temperatura y viscosidad de pasta reducidas y con mayor estabilidad de la pasta durante el calentamiento/enfriamiento y el corte.

4.2.8. PERFIL DE TEXTURA

Los parámetros del perfil de textura son mostrados en la Tabla 20, donde el gel de AN mostró la mayor dureza, cohesividad, gomosidad y masticabilidad, seguido del tratamiento BM, y finalmente AN-OSA y BM-OSA que mostraron menor dureza, gomosidad y masticabilidad. El Anexo 11 muestra los análisis estadísticos de los parámetros del perfil de textura.

Tabla 20: Parámetros del perfil de textura de los geles de almidones de cañihua

Tratamiento	Dureza (gf)	Adhesividad (J)	Cohesividad	Elasticidad	Gomosidad (gf)	Masticabilidad (gf)
AN	443.9 ± 5.1 ^a	0.00070 ^a	0.955 ± 0.12 ^a	0.990 ± 0.014 ^a	423.96 ± 60.4 ^a	419.71 ± 63.2 ^a
AN-OSA	72.9 ± 1.1 ^c	0.00020 ^b	0.665 ± 0.09 ^b	0.925 ± 0.007 ^b	48.47 ± 7.4 ^c	44.99 ± 7.3 ^c
BM	382.2 ± 2.7 ^b	0.00007 ^b	0.600 ± 0.03 ^b	0.985 ± 0.007 ^a	229.77 ± 14.4 ^b	226.36 ± 14.2 ^b
BM-OSA	80.9 ± 2.5 ^c	0.00020 ^b	0.560 ± 0.0 ^b	0.930 ± 0.014 ^b	44.98 ± 1.4 ^c	42.01 ± 1.9 ^c

^a Promedio de dos repeticiones ± desviación estándar.

^b Diferentes letras en la misma columna indican diferencias significativas ($\alpha = 0.05$).

La Tabla 20 muestra que hubo una disminución en todos los parámetros del perfil de textura tras la modificación OSA.

Según Song *et al.* (2010), la dureza es la fuerza necesaria para morder una muestra, la elasticidad es la capacidad del producto para regresar a su forma original después de aplicársele una fuerza. En la Tabla 20 se puede observar que el tratamiento de molienda por bolas disminuyó en todos los valores de los parámetros evaluados en el perfil de textura.

Al respecto, Liu *et al.* (2017) reportaron dicha tendencia para almidón de trigo molido por bolas en los parámetros de dureza, adhesividad y elasticidad. Dichos autores señalan que la disminución en la dureza pudo ser producto de la degradación de la amilosa de cadena larga durante el tratamiento BM, lo que provocó una menor retrogradación del almidón y una estructura de gel más débil. El tratamiento de molienda por bolas redujo también los parámetros de adhesividad de 0.00070 a 0.00007, gomosidad de 423.96 a 229.77 gf y masticabilidad de 419.71 a 226.36 gf.

En la Tabla 20 se puede observar que el valor de la dureza disminuyó significativamente tras la reacción de modificación con OSA tanto para la muestra AN como para la BM. Dicha tendencia ha sido reportada por Ovando-Martínez *et al.* (2016) para almidones de maíz, tapioca, arroz, papa y trigo modificados con OSA al 3% tras 24 h de almacenamiento. Al respecto, Song *et al.* (2012) mencionan que la amilosa es el homopolímero responsable de la formación de geles firmes. Por ello, es probable que la reducción en el nivel de retrogradación de los almidones modificados con OSA podría sea debido al efecto estérico propuesto por el grupo OSA, el cual impide la alineación de la cadena de almidón (Bhosale *et al.*, 2007).

Por otro lado, Wen *et al.* (2020) reportaron una disminución de la dureza en geles de almidón de arroz, avena y quinoa modificados, mientras que el almidón de maíz ceroso (~0% de amilosa) no logró formar un gel detectable, producto del alto contenido de amilpectina y casi nulo contenido de amilosa, ya que la amilopectina es una molécula muy ramificada con un tamaño molecular mucho mayor, el cual no permite la libre movilidad del agua y evita la formación de gel (Song *et al.*, 2012).

Shaikh *et al.* (2016) reportaron la misma tendencia trabajando con almidón de mijo perla y modificado con OSA. En dicho trabajo la dureza presentó una disminución de 109 a 22.3 g y los autores señalan que el nivel de dureza del gel se ve influenciado por el grado de formación de la red de gel de amilosa y la deformabilidad de los gránulos de almidón. Además, mencionan que la incorporación de los grupos OSA no permitió la formación de dicha red y también obstaculizó la reasociación de las moléculas de amilosa y amilopectina, fenómeno denominado retrogradación.

Los resultados de perfil de textura mostraron también una disminución en el parámetro de masticabilidad. Shaikh *et al.* (2016) definen la masticabilidad como la cantidad de energía requerida en la masticación de un alimento de carácter semisólido, similar a natillas o pudines antes de tragarlo, la cohesividad como un indicador de la fuerza de los enlaces internos que componen cualquier gel y la gomosidad como la energía necesaria para desintegrar un gel.

Por otro lado, Molavi y Razavi (2018) reportaron una relación entre la capacidad de hinchamiento y la dureza del gel, almidones con mayor poder de hinchamiento, también relacionado con una alta VP en el perfil de pasta, tienden a dar geles más suaves, mientras que almidones con menor capacidad de hinchamiento está relacionado con gránulos más rígidos que compactan más y proporcionan geles más duros, lo que explicaría que el almidón BM desarrolle una dureza más alta al de los almidones modificados por OSA.

La Tabla 20 muestra también que hubo una disminución en el valor de cohesividad de 0.955 a 0.665 para el almidón AN y AN-OSA y de 0.600 a 0.560 para BM y BM-OSA. Este efecto pudo ser debido a que una menor disponibilidad de amilosa para los enlaces de hidrógeno intermoleculares produjo una interrupción en las interacciones dentro del gel, dando como resultado una menor cohesión de la estructura (Wang *et al.*, 2015).

4.3. CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES PICKERING

4.3.1. APARIENCIA VISUAL E ÍNDICE DE EMULSIFICACIÓN

Las Figuras 27 a 30 muestran los tubos con las emulsiones Pickering preparadas con los diferentes tratamientos.

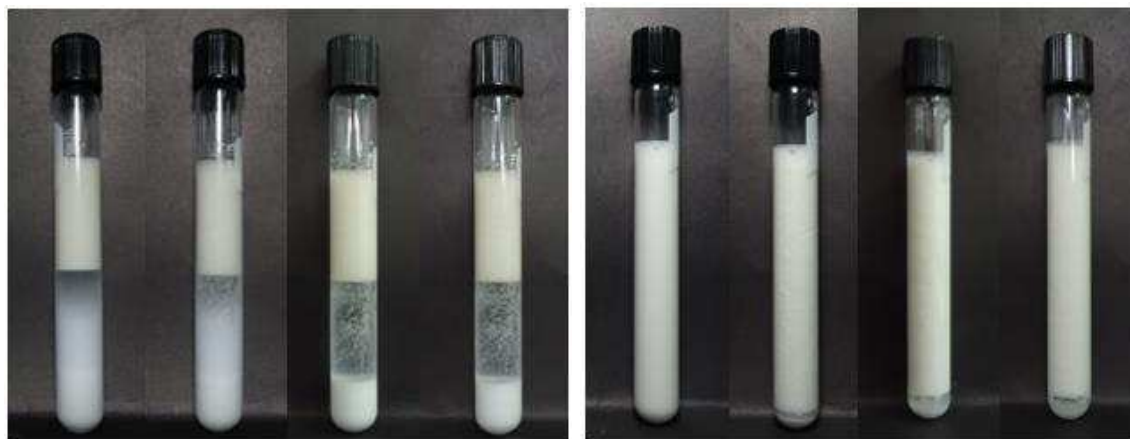


Figura 27: Emulsiones Pickering preparadas con almidones AN 30% y 50% días 0, 1, 14 y 28 (izquierda a derecha)

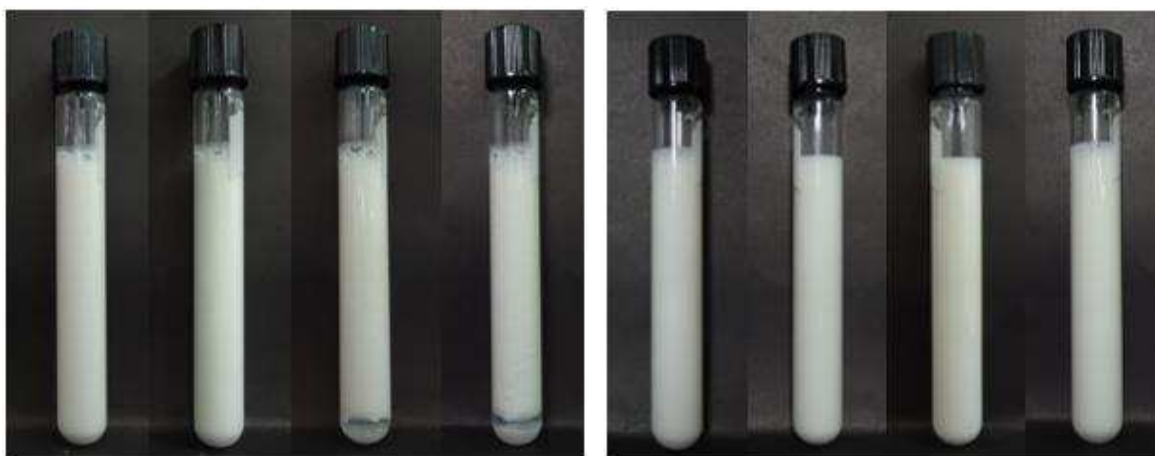


Figura 28: Emulsiones Pickering preparadas con almidones AN-OSA 30% y 50% días 0, 1, 14 y 28 (izquierda a derecha)

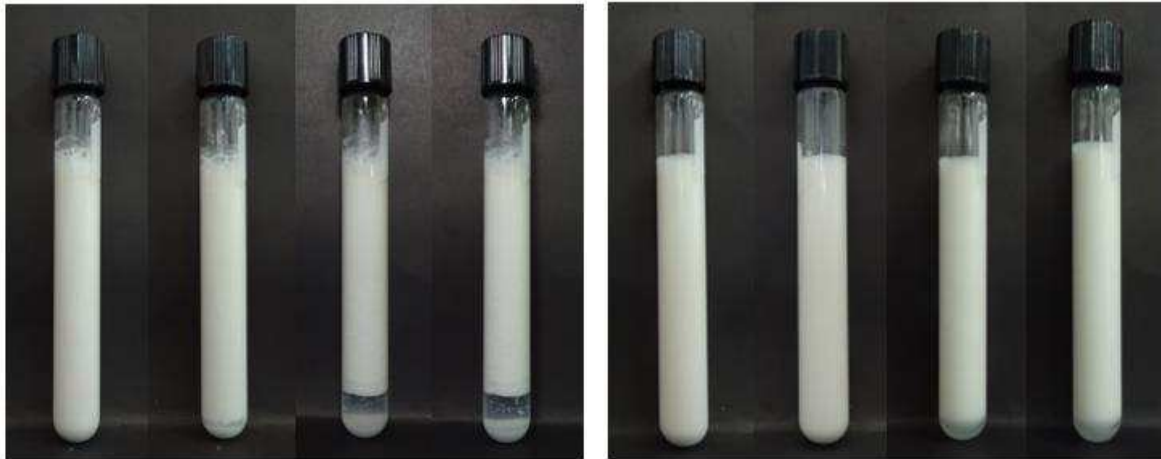


Figura 29: Emulsiones Pickering preparadas con almidones BM 30% y 50% días 0, 1, 14 y 28 (izquierda a derecha)



Figura 30: Emulsiones Pickering preparadas con almidones BM-OSA 30% y 50% días 0, 1, 14 y 28 (izquierda a derecha)

En la Tabla 21 se presentan los resultados de índice de emulsificación (EI) de las emulsiones evaluadas para los días 0, 1, 14 y 28. El Anexo 12 muestra los análisis estadísticos para el índice de emulsificación.

Tabla 21: Índices de emulsificación para muestras de almidón

Tratamiento	% aceite	Día 0	Día 1	Día 14	Día 28
AN	30%	42.17 ± 1.12 ^b	37.88 ± 1.28 ^d	37.79 ± 0.42 ^f	37.57 ± 0.41 ^f
	50%	100 ^a	92.46 ± 1.65 ^c	90.15 ± 0.56 ^c	88.55 ± 0.55 ^c
AN-OSA	30%	100 ^a	94.78 ± 1.61 ^b	87.80 ± 1.28 ^d	87.14 ± 1.41 ^d
	50%	100 ^a	100 ^a	100 ^a	100 ^a
BM	30%	100 ^a	92.85 ± 1.18 ^c	83.94 ± 0.70 ^e	82.58 ± 0.98 ^e
	50%	100 ^a	100 ^a	94.44 ± 0.37 ^b	93.93 ± 0.57 ^b
BM-OSA	30%	100 ^a	100 ^a	100 ^a	94.56 ± 1.43 ^b
	50%	100 ^a	100 ^a	100 ^a	100 ^a

^a Promedio de dos repeticiones ± desviación estándar.

^b Diferentes letras en la misma columna indican diferencias significativas ($\alpha = 0.05$)

En la Tabla 21 se puede apreciar que las emulsiones preparadas con almidón nativo presentaron un EI de 42.17% para el día 0. Dicho resultado fue similar al reportado por Timgren *et al.* (2013) para emulsiones preparadas con almidón nativo de arroz, quienes obtuvieron un valor de 42%, pero también fueron menores al reportado para quinua (60%). Los autores señalan también que todos los gránulos de almidón poseen una cantidad de proteínas unidas a su superficie, de modo que, para el caso de los pequeños gránulos de quinua, su gran superficie total puede ofrecer suficiente hidrofobicidad para la estabilización de las gotas de la emulsión, de modo que un contenido variable de proteínas entre ambas muestras haya dado como consecuencia dicha diferencia.

Asimismo, se puede apreciar que las emulsiones preparadas con almidones OSA presentaron un índice de emulsificación mayor con respecto de las emulsiones AN. No *et al.* (2019) mencionan que la incorporación de los grupos OSA en los gránulos de almidón convierten a éstos en macromoléculas de carácter anfifílico. Dicha tendencia ha sido reportada para emulsiones con almidones modificados de arroz (Wang *et al.*, 2022; No *et al.*, 2019), maíz pregelatinizado (Lopez-Silva *et al.*, 2022), quinua, arroz (normal y ceroso) y maíz (normal y ceroso) (Timgren *et al.*, 2013), oca (Estrada-Fernández *et al.*, 2020).

Se puede observar que el almidón AN-OSA mantuvo su EI en 100% tras los 28 días de almacenamiento. Rayner *et al.* (2013) realizaron la misma prueba con almidón modificado de quinua con diferentes concentraciones (50, 100 y 200 mg/ml aceite), obteniendo que para la concentración empleada en el experimento (200 mg/ml), el EI se mantuvo en 100% tras 7 días de almacenamiento. Los EI de las emulsiones preparadas con almidones modificados de arroz, quinua y amaranto reportados por Marefati *et al.* (2018) fueron menores a los obtenidos en la investigación; sin embargo, las primeras emulsiones fueron preparadas con 20% de aceite y una concentración de almidón de 100 mg/ml, lo cual pudo haber influenciado en la diferencia entre los resultados.

Además, se puede observar que la molienda por bolas sobre el almidón nativo produjo también una mejora en la capacidad estabilizante en la emulsión. Al respecto, Lu *et al.* (2018) trabajaron con almidones nativos de maíz de alta amilosa, normal y ceroso molidos por bolas, obteniendo que para todos los almidones hubo un incremento en el EI conforme hubo un incremento en el tiempo de molienda tras 7 días de almacenamiento. Por otro lado, Li *et al.* (2019) compararon el efecto estabilizante entre almidones nativos de arroz, maíz ceroso y papa ceroso con respecto de esferulitas de almidón, obteniendo que éstas últimas generaron un mejor efecto. Hunter *et al.* (2008) señalan que, en general, la estabilidad en emulsiones es proporcionalmente inversa al tamaño de las partículas, es decir, que partículas más pequeñas dan una mayor eficiencia de empaquetamiento y, por lo tanto, producen una capa más homogénea en la interfase agua-aceite (Li *et al.*, 2013). Asimismo, Sánchez *et al.* (2020) trabajaron con almidones nativos y nanocristales de amaranto y maíz ceroso, reportando que las emulsiones preparadas con nanocristales tuvieron un mejor EI evaluados tras 10 días de almacenamiento.

Los resultados muestran que las emulsiones preparadas con AN-OSA y BM-OSA presentaron el mismo EI después de los 28 días. No obstante, Wang *et al.* (2022) sostienen que la capa que se forma en la interfase agua-aceite de las emulsiones se vuelve más fuerte y con posibilidades a de romperse con el aumento de la sustitución de OSA, debilitando así la tensión en la interfase y dificultando que las partículas de la fase dispersa se unan y se produzca una separación de fases, mejorando la estabilidad de la emulsión, por lo que se esperaría que el almidón BM-OSA sea superior al AN-OSA en estabilidad a un tiempo de almacenamiento mayor. Es así que, con el aumento de los grupos hidrofóbicos, hubo un

aumento en la capacidad del almidón esterificado para reducir la tensión superficial y una mejora en el poder de emulsificación y estabilidad de la emulsión.

Liu *et al.* (2018) trabajaron con almidón de taro realizando comparaciones entre el almidón nativo, modificado con OSA, molido por bolas y molido por bolas y modificado con OSA, evaluados en diferentes días. Los resultados obtenidos mostraron que el índice de emulsificación siguió el orden (de mayor a menor): almidón molido por bolas y modificado, molido por bolas, modificado y nativo, comportamiento similar al obtenido en el experimento con almidón de cañihua. Asimismo, observaron que la emulsión fresca del almidón molido por bolas y modificado no presentó separación de fases y presentó el mayor índice de emulsificación durante los 28 días de evaluación, tendencia similar a la trabajada con cañihua. Los mismos autores señalan que la modificación OSA produjo un incremento en las características anfifílicas del almidón nativo, permitiendo así la formación de una fuerte barrera estérica en la interfase aceite-agua y brindando una estabilidad más eficiente (Rayner *et al.*, 2012).

Finalmente, el porcentaje de aceite con el que se prepararon las emulsiones tuvieron también efecto sobre esta caracterización. Se puede observar que los índices de emulsificación para emulsiones AN, BM, AN-OSA y BM-OSA y preparadas con un porcentaje de aceite de 50% fueron superiores al de las preparadas con un 30%. Xu *et al.* (2015) mencionan que la viscosidad es un factor importante en la emulsión, ya que un alto valor en dicha característica puede ralentizar el movimiento de las gotas de aceite, retrasando la formación de crema y manteniendo la emulsión estable.

En la Tabla 21 se observa que, tras 28 días de almacenamiento, el índice de emulsificación para la muestra BM-OSA se mantuvo en un valor superior al de la muestra AN-OSA, lo cual puede ser debido a la mayor viscosidad de la muestra BM-OSA gracias a la acción combinada de las largas cadenas alquénil (hidrofóbicas) y del tratamiento de molienda por bolas (Liu *et al.*, 2018). Li *et al.* (2019) prepararon emulsiones estabilizadas con almidones de quinua modificados con OSA y diferentes grados de sustitución y porcentajes de aceite, encontrando que las preparadas con 50 a 70% de aceite pasaron de un estado líquido a sólido y presentaron una dinámica detenida debido a que quedaron inmóviles después de la inversión de los tubos de vidrio.

4.3.2. MICROFOTOGRAFÍAS Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE GOTA

Las Figuras 31 a 38 presentan las microfotografías de las gotas de las emulsiones Pickering preparadas con cada uno de los tratamientos.

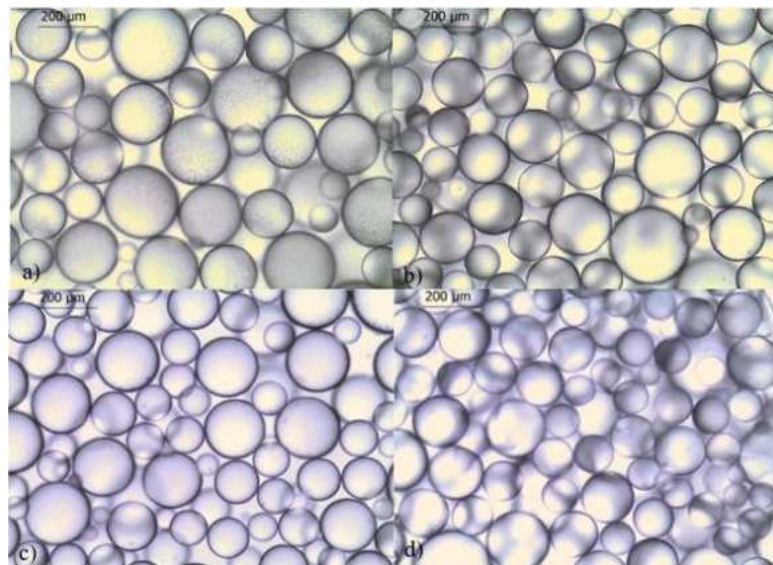


Figura 31: Microfotografías de emulsiones AN 30% durante los días de almacenamiento a) Día 0, b) Día 1, c) Día 14 y d) Día 28 (Imagen de microscopía óptica con aumento 10x, barra de escala = 200 μm)

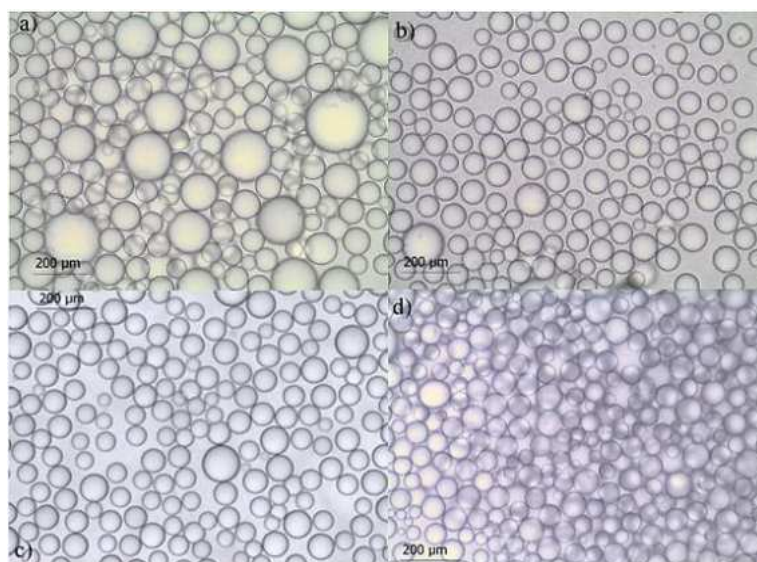


Figura 32: Microfotografías de emulsiones AN 50% durante los días de almacenamiento a) Día 0, b) Día 1, c) Día 14 y d) Día 28 (Imagen de microscopía óptica con aumento 10x, barra de escala = 200 μm)

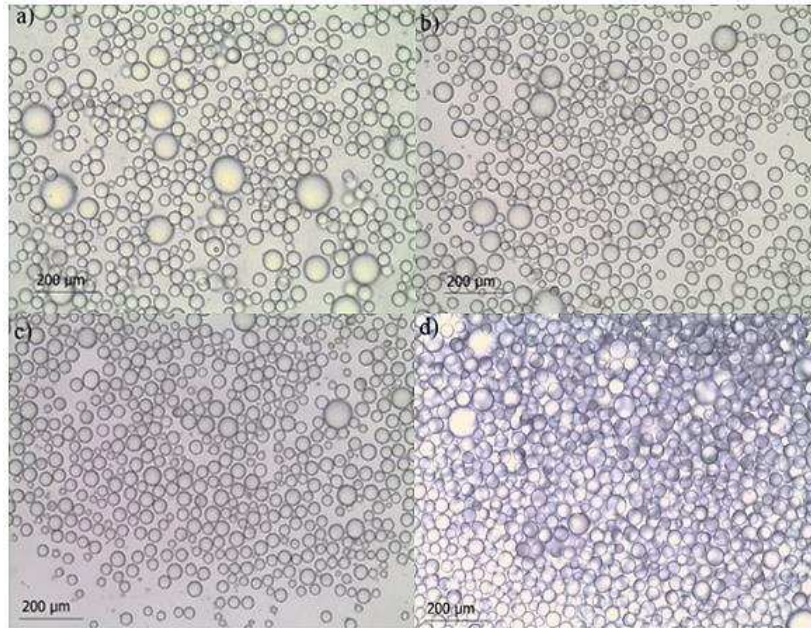


Figura 33: Microfotografías de emulsiones AN-OSA 30% durante los días de almacenamiento a) Día 0, b) Día 1, c) Día 14 y d) Día 28 (Imagen de microscopía óptica con aumento 10x, barra de escala = 200 μm)

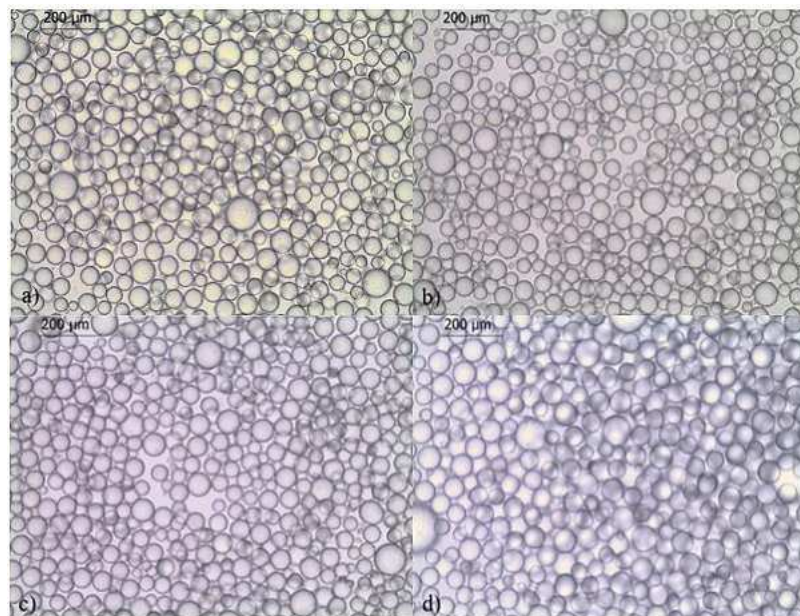


Figura 34: Microfotografías de emulsiones AN-OSA 50% durante los días de almacenamiento a) Día 0, b) Día 1, c) Día 14 y d) Día 28 (Imagen de microscopía óptica con aumento 10x, barra de escala = 200 μm)

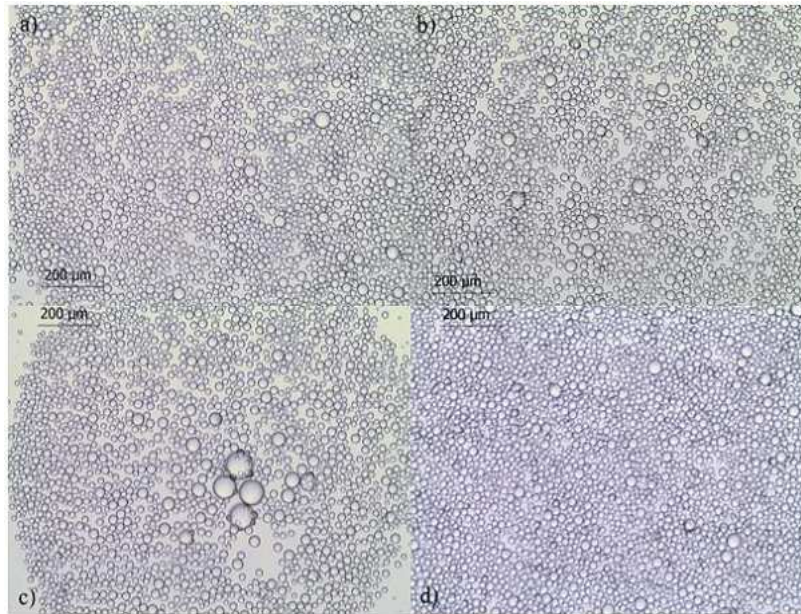


Figura 35: Microfotografías de emulsiones BM 30% durante los días de almacenamiento a) Día 0, b) Día 1, c) Día 14 y d) Día 28 (Imagen de microscopía óptica con aumento 10x, barra de escala = 200 μm)

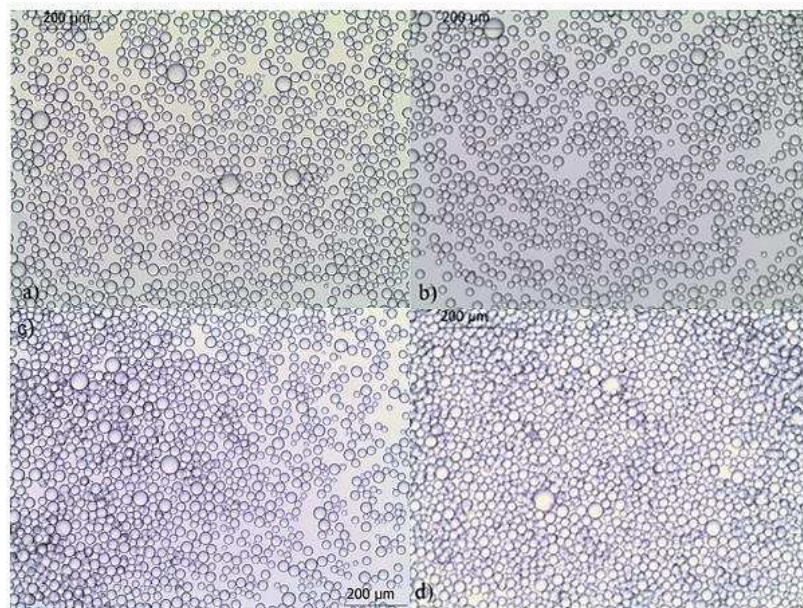


Figura 36: Microfotografías de emulsiones BM 50% durante los días de almacenamiento a) Día 0, b) Día 1, c) Día 14 y d) Día 28 (Imagen de microscopía óptica con aumento 10x, barra de escala = 200 μm)

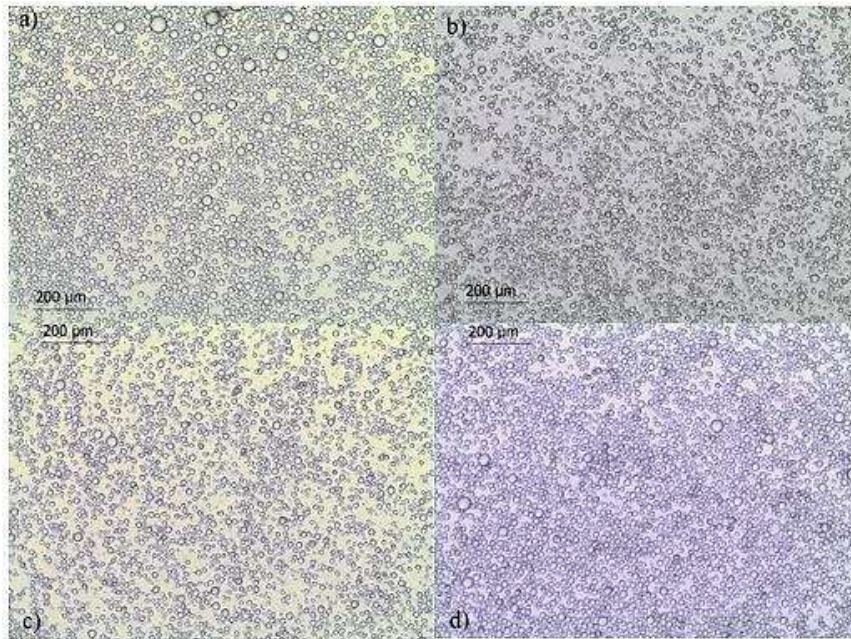


Figura 37: Microfotografías de emulsiones BM-OSA 30% durante los días de almacenamiento a) Día 0, b) Día 1, c) Día 14 y d) Día 28 (Imagen de microscopía óptica con aumento 10x, barra de escala = 200 μm)

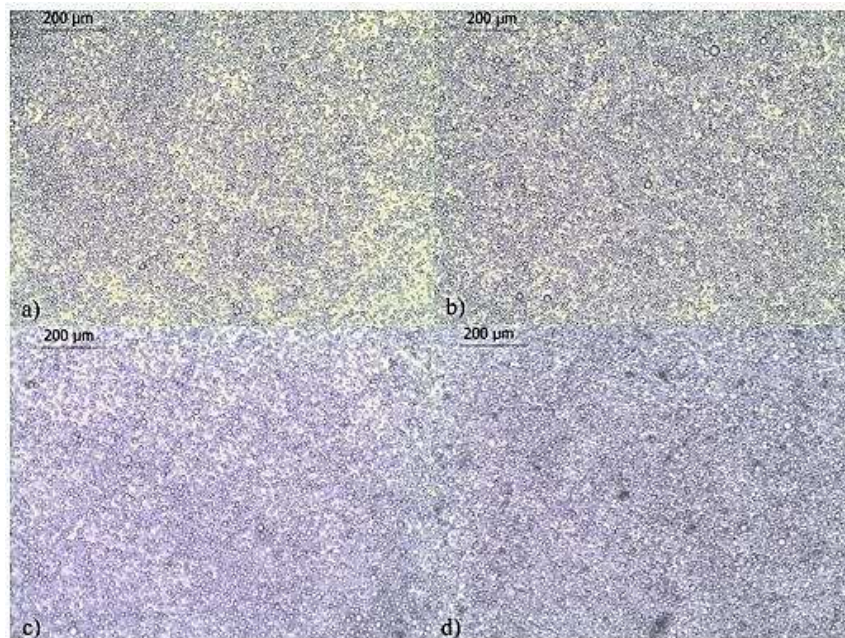


Figura 38: Microfotografías de emulsiones BM-OSA 50% durante los días de almacenamiento a) Día 0, b) Día 1, c) Día 14 y d) Día 28 (Imagen de microscopía óptica con aumento 10x, barra de escala = 200 μm)

En la Tabla 22 se presentan los datos de diámetro de gota D[4,3] para cada uno de los tratamientos evaluados a diferentes concentraciones de aceite durante 28 días. En el Anexo 13 se muestran los análisis estadísticos de tamaño de gota de las emulsiones Pickering.

Tabla 22: Diámetro de gota D [4,3] de emulsiones Pickering evaluadas durante 28 días

Tratamiento	D [4,3]			
	Día 0	Día 1	Día 14	Día 28
AN 30% aceite	157.07 ± 6.02 ^a	167.25 ± 5.06 ^a	167.48 ± 5.41 ^a	167.58 ± 3.77 ^a
AN 50% aceite	76.04 ± 0.52 ^b	76.07 ± 1.59 ^b	80.56 ± 3.06 ^b	82.49 ± 1.46 ^b
AN-OSA30% aceite	44.12 ± 0.50 ^d	44.25 ± 1.66 ^d	44.71 ± 1.28 ^d	44.99 ± 1.67 ^d
AN-OSA 50% aceite	58.01 ± 2.34 ^c	58.01 ± 2.38 ^c	58.16 ± 1.55 ^c	58.88 ± 2.74 ^c
BM 30% aceite	22.49 ± 0.53 ^f	22.91 ± 0.53 ^f	23.60 ± 0.46 ^f	23.91 ± 0.79 ^f
BM 50% aceite	30.09 ± 0.01 ^e	30.16 ± 0.01 ^e	30.74 ± 0.22 ^e	31.19 ± 0.21 ^e
BM-OSA 30% aceite	14.76 ± 1.37 ^g	14.78 ± 1.39 ^g	15.43 ± 1.50 ^g	16.46 ± 1.33 ^g
BM-OSA 50% aceite	9.32 ± 0.08 ^h	9.41 ± 0.71 ^h	9.54 ± 0.65 ^h	9.82 ± 0.36 ^h

^a Promedio de dos repeticiones ± desviación estándar.

^b Diferentes letras en la misma columna indican diferencias significativas ($\alpha = 0.05$).

En la Tabla 22 se puede observar que los valores de diámetro de gota de las emulsiones preparadas con almidones modificados fueron menores a los valores de las preparadas con los nativos. Asimismo, las emulsiones preparadas con una concentración de 50% de aceite presentaron valores de diámetro de gota menores a los valores de las preparadas con 30% para el tratamiento BM-OSA.

La primera tendencia ha sido reportada por Królikowska *et al.* (2017), quienes trabajaron con almidón de papa, obteniendo valores de D[4,3] de 180.26 y 27.33 μm para los almidones nativo y modificado, respectivamente.

Asimismo, Yu *et al.* (2019) reportaron la misma tendencia para almidón de taro y observando también que, a mayores valores de grado de sustitución, el diámetro D[4,3] fue menor y más estable durante el periodo de evaluación (28 días). Esta tendencia puede

observarse también mediante los tratamientos AN-OSA y BM-OSA, ya que éste último presentó un mayor DS y, por consiguiente, un menor diámetro de gota, lo cual se ve reflejado en una mayor estabilidad de emulsión mediante el máximo valor de EI.

Respecto a la segunda tendencia, Li *et al.* (2019) reportaron una disminución en los valores de tamaño de gota de las emulsiones conforme se incrementaba la concentración de aceite (40 – 70%). Dicho comportamiento pudo ser debido a que las gotas se volvieron más compactas conforme se incrementaba la concentración de aceite (Yang *et al.*, 2018).

Por otro lado, el diámetro de gota de la emulsión disminuyó tras la molienda por bolas. Dicha tendencia ha sido reportada también por Lu *et al.* (2018) para almidones de maíz ceroso, normal y de alta amilosa con diferentes tiempos de molienda.

Asimismo, señalan que dicha capacidad mejorada de los almidones molidos para estabilizar emulsiones podría deberse a la presencia de una mayor cantidad de partículas de almidón disponibles producto del daño mecánico del proceso de molienda para estabilizar una mayor área interfacial.

4.3.3. VISCOELASTICIDAD

Las propiedades viscoelásticas de las emulsiones preparadas con almidones nativos y modificados con OSA fueron analizadas a través del barrido de amplitud y el barrido de frecuencias. El barrido de amplitud es mostrado en las Figuras 39, 41, 43 y 45 para los diferentes tratamientos con diferentes concentraciones de aceite. Los gráficos de barrido de frecuencia son mostrados en las Figuras 40, 42, 44 y 46.

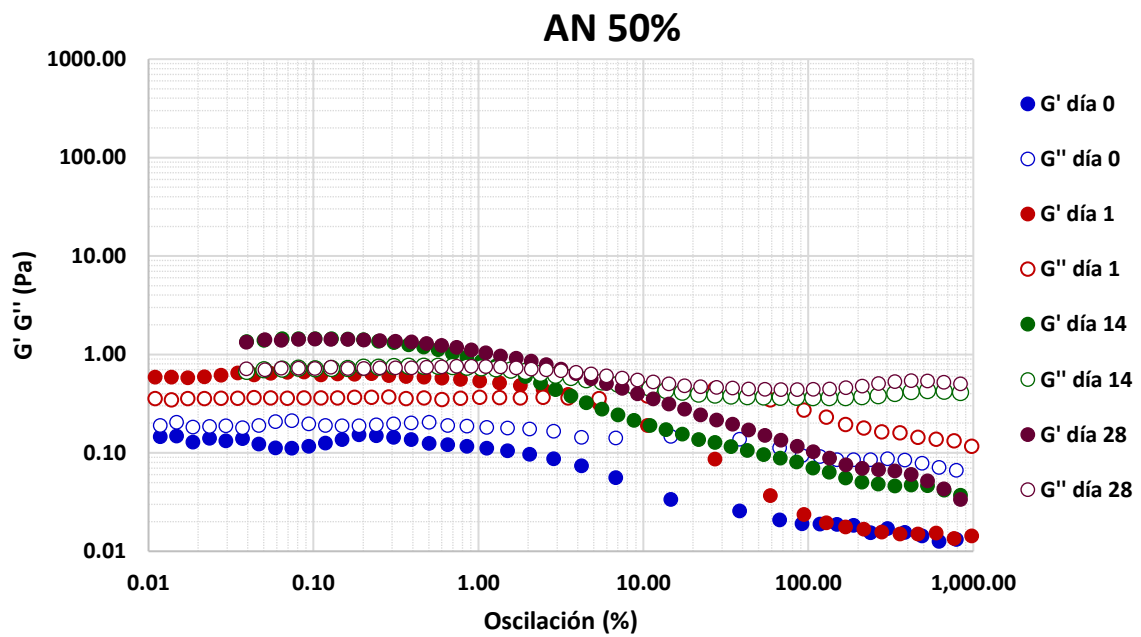
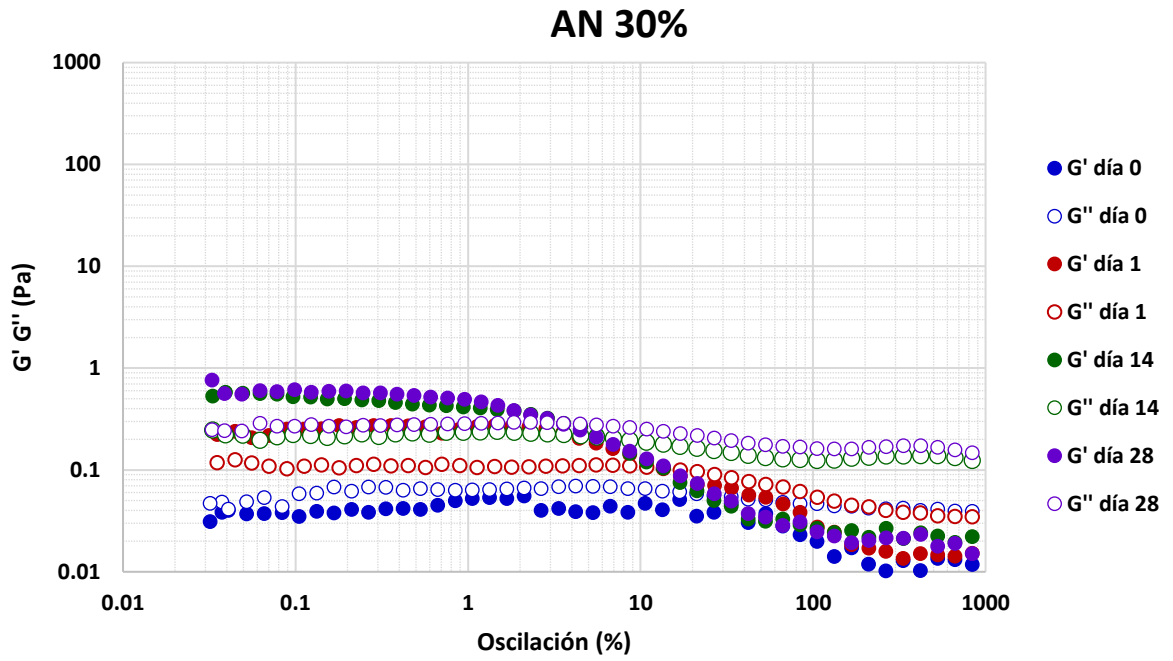


Figura 39: Barrido de amplitud de las emulsiones al 30% (a) y 50% (b) de almidón nativo de cañihua variedad Cupi

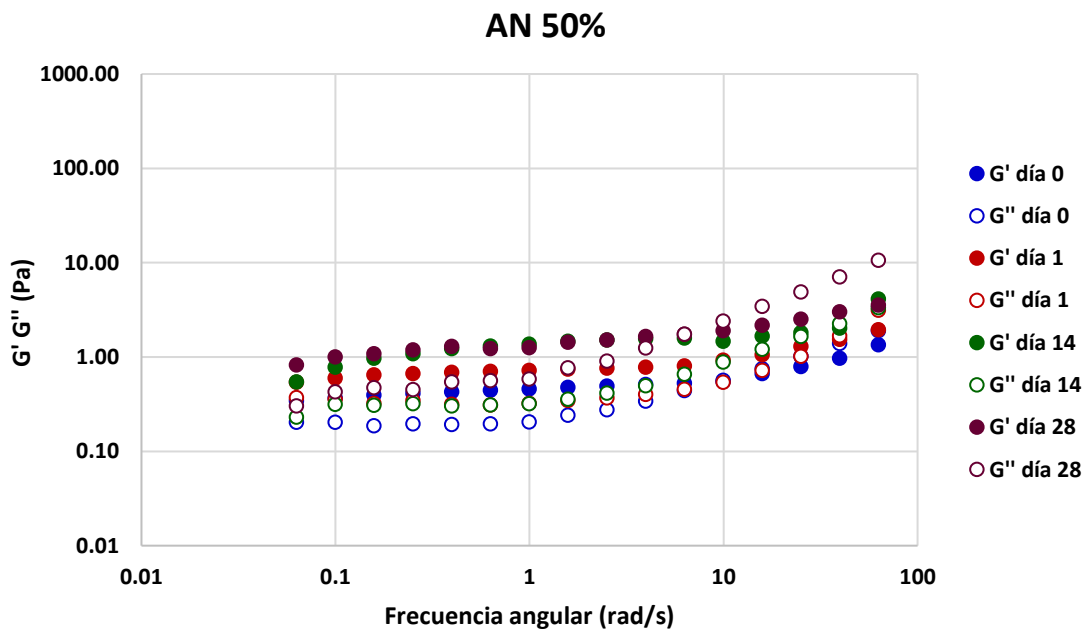
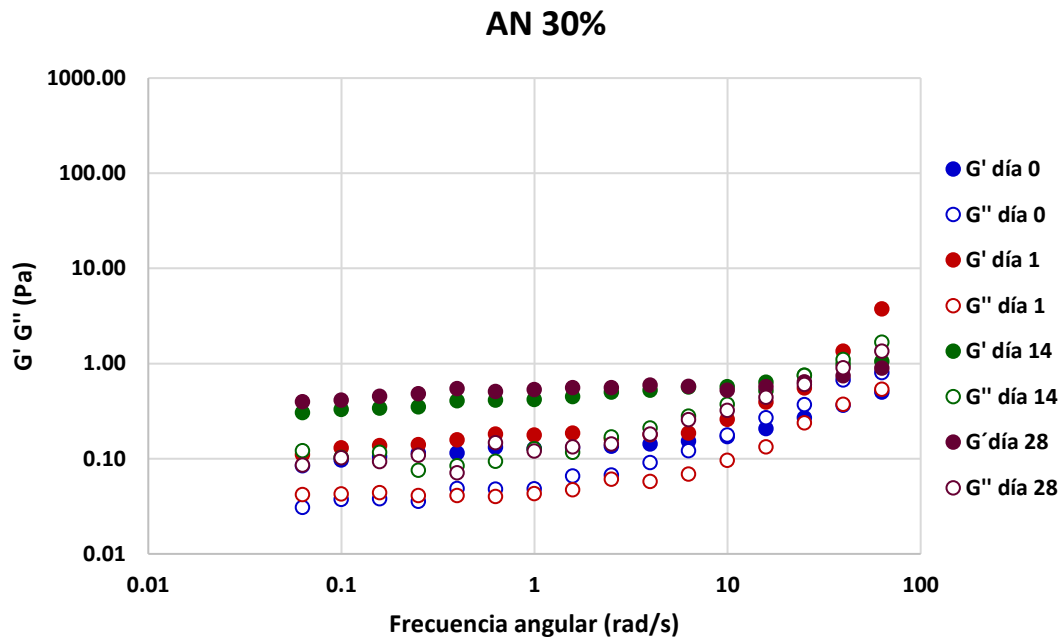
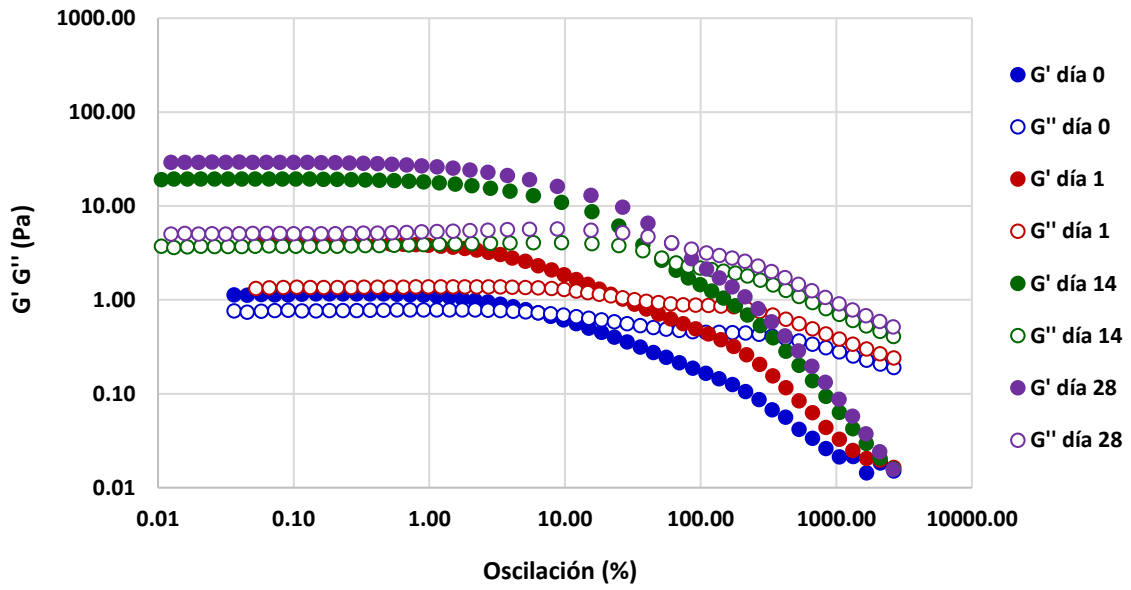


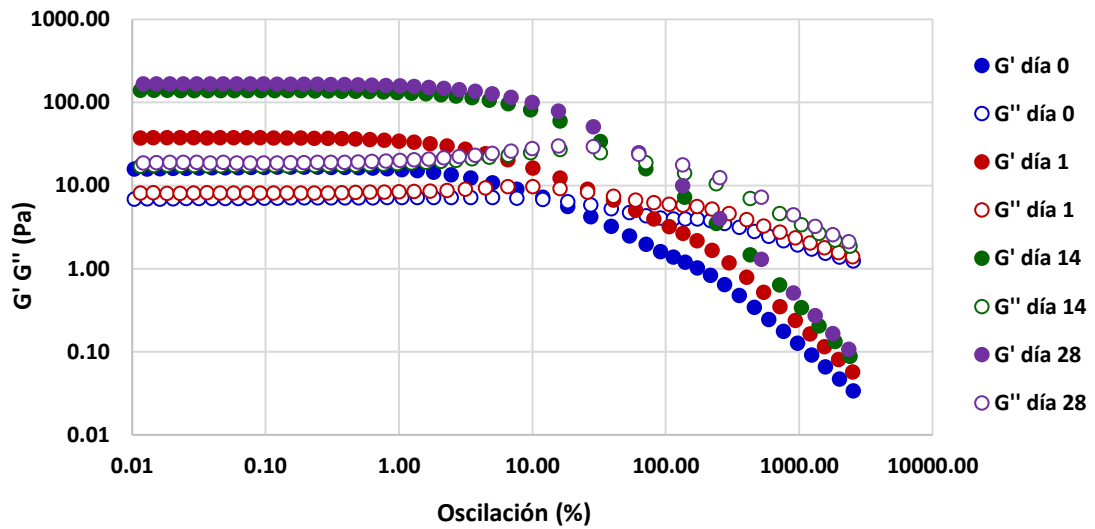
Figura 40: Barrido de frecuencia de las emulsiones al 30% (c) y 50% (d) de almidón nativo de cañihua variedad Cupi

AN OSA 30%



e)

AN OSA 50%



f)

Figura 41: Barrido de amplitud de las emulsiones al 30% (e) y 50% (f) de almidón nativo de cañihua variedad Cupi modificado con OSA

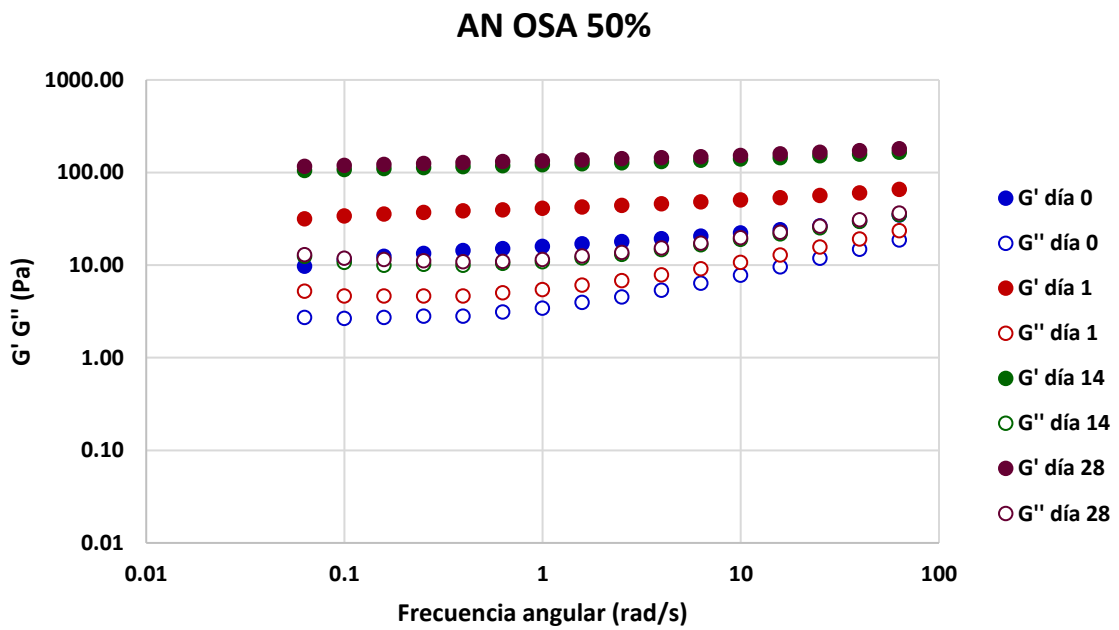
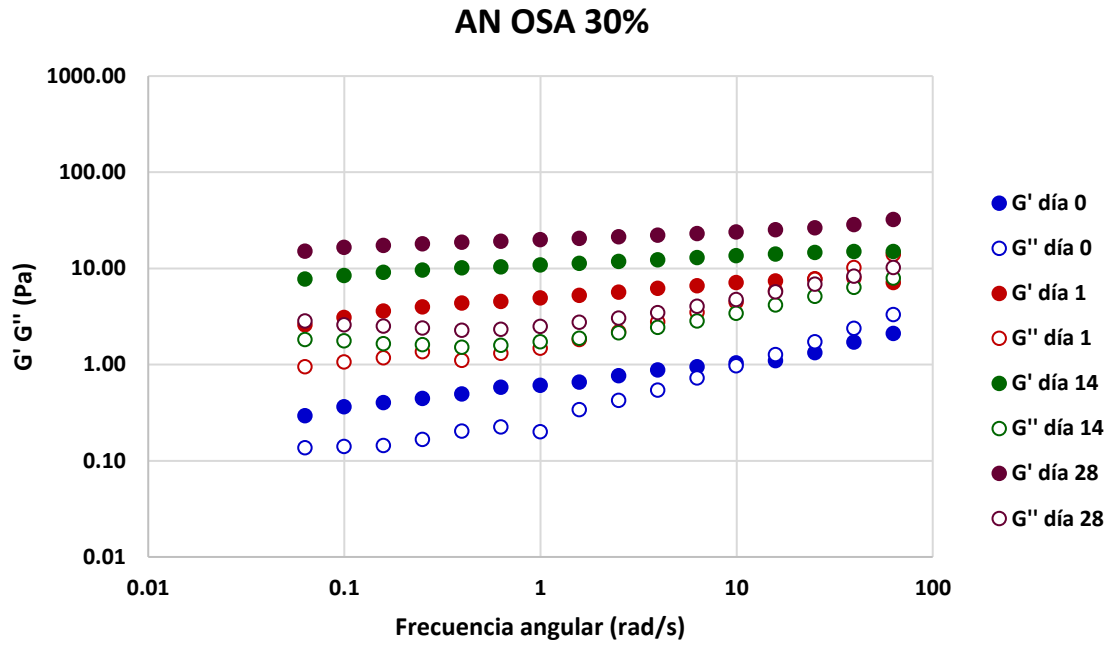


Figura 42: Barrido de frecuencia de las emulsiones al 30% (g) y 50% (h) de almidón nativo de cañihua variedad Cupi modificado con OSA

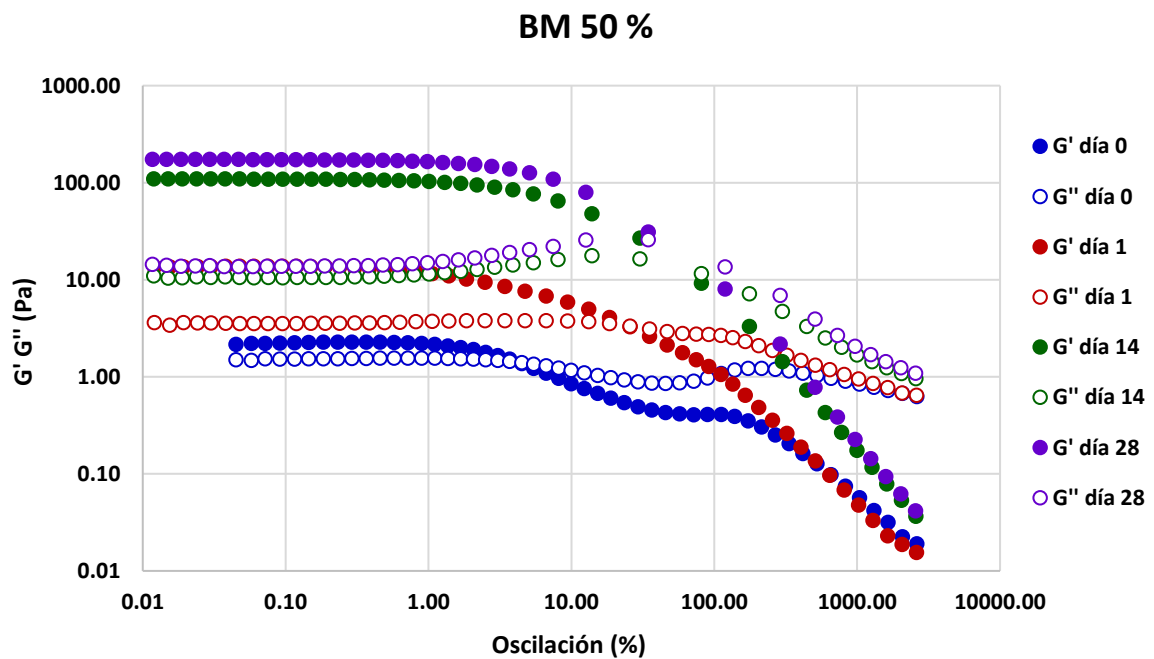
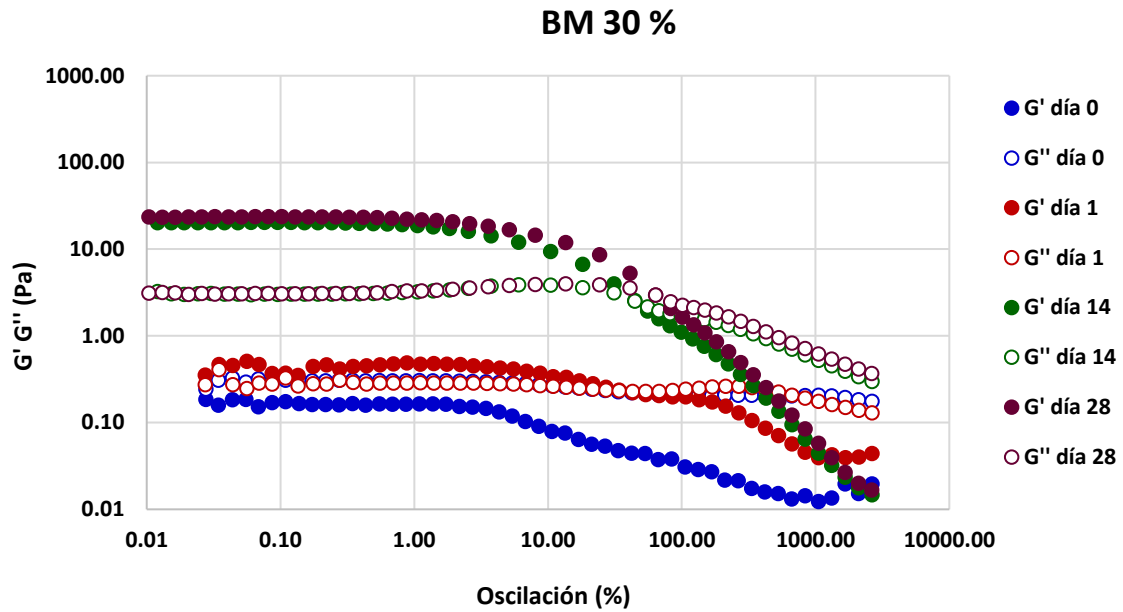


Figura 43: Barrido de amplitud de emulsiones al 30% (i) y 50% (j) de almidón nativo de cañihua variedad Cupi molido por bolas

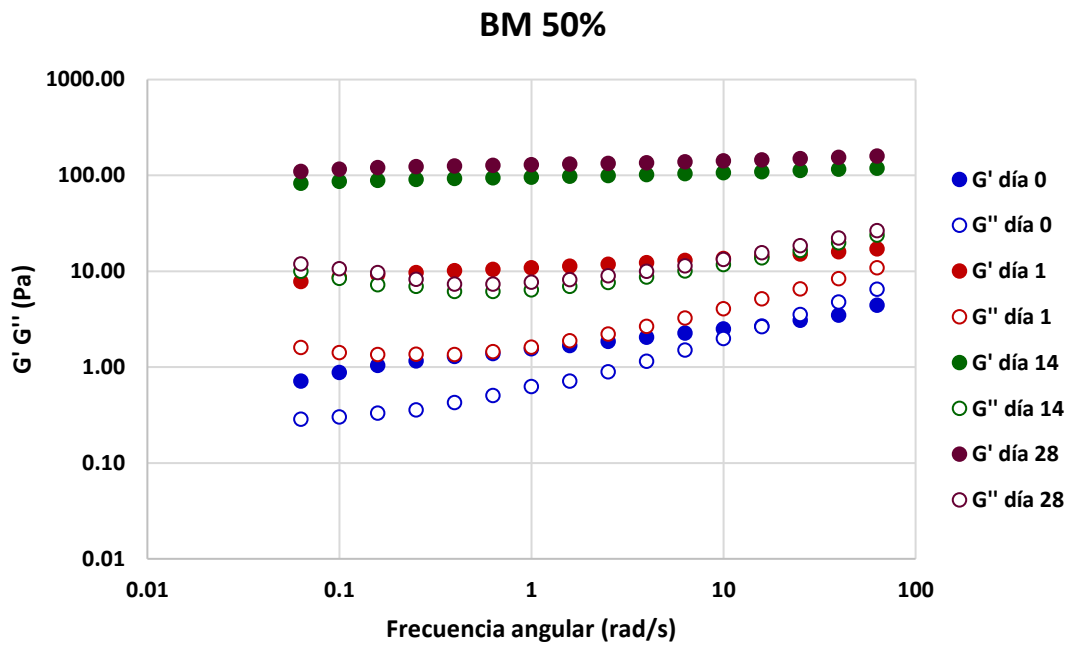
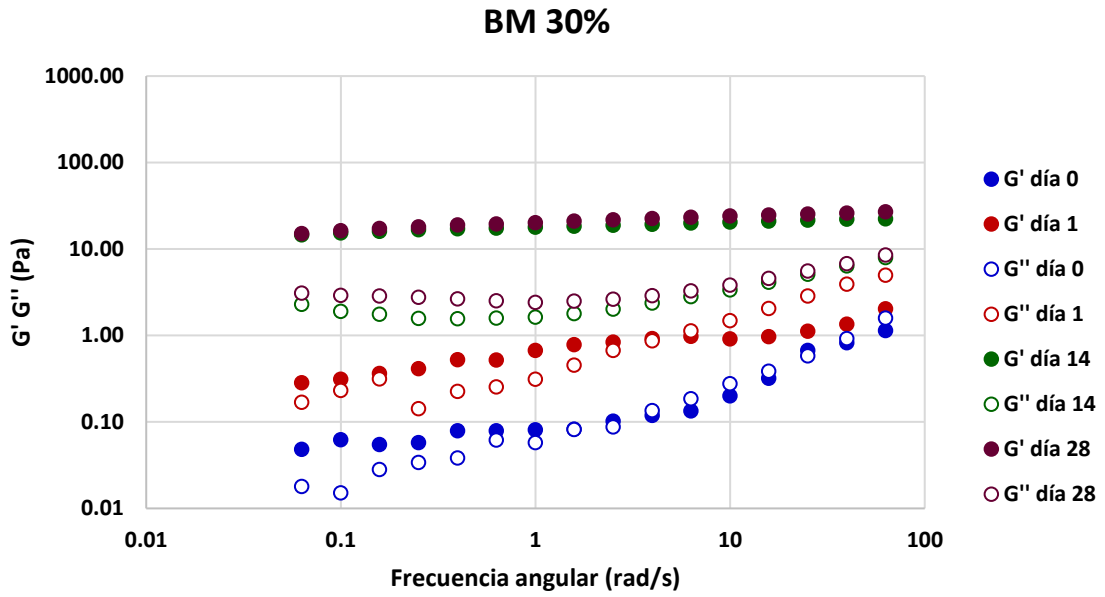


Figura 44: Barrido de frecuencia de emulsiones al 30% (k) y 50% (l) de almidón nativo de cañihua variedad Cupi molido por bolas

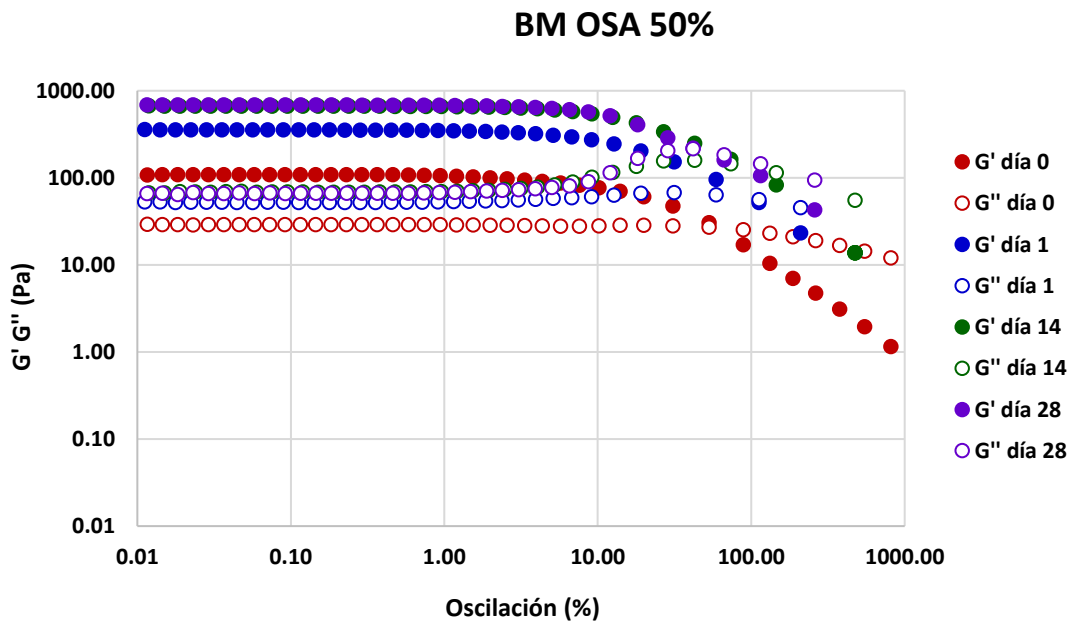
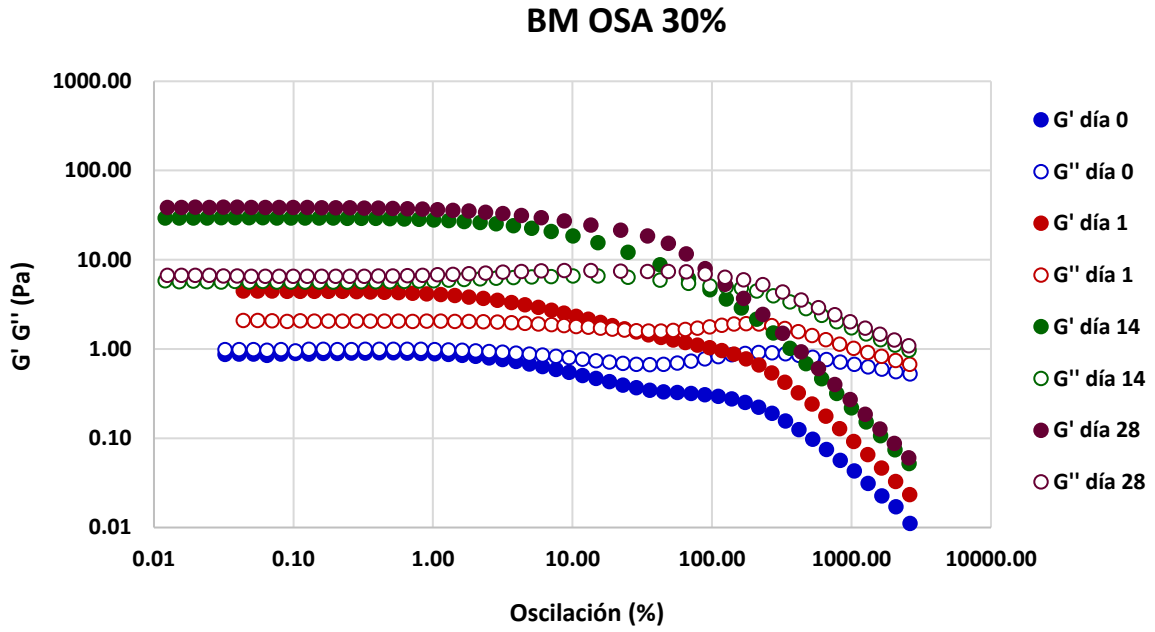


Figura 45: Barrido de amplitud de emulsiones al 30% (m) y 50% (n) de almidón nativo de cañihua variedad Cupi molido por bolas y modificado con OSA

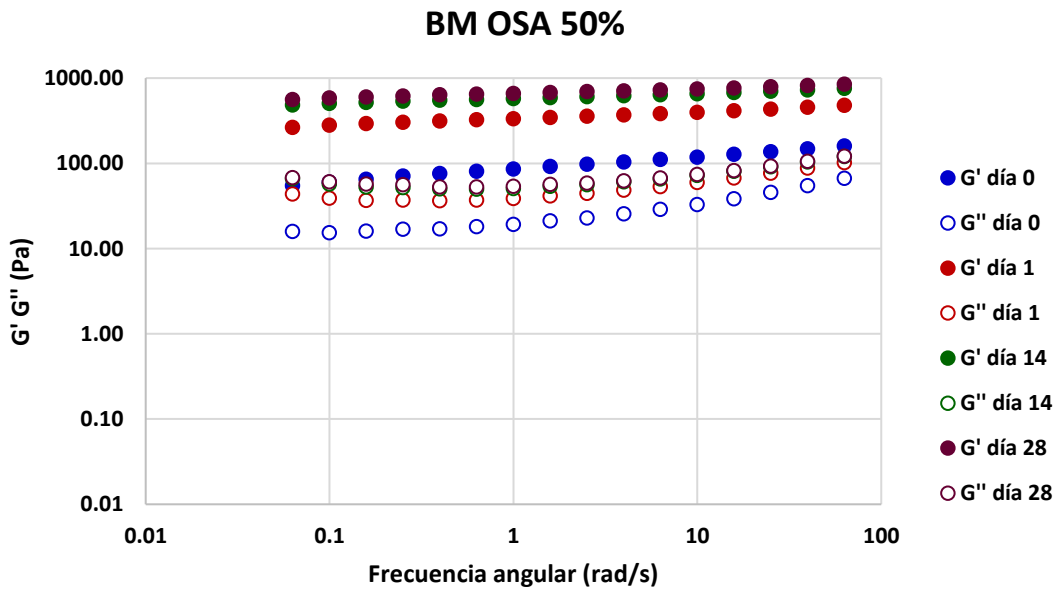
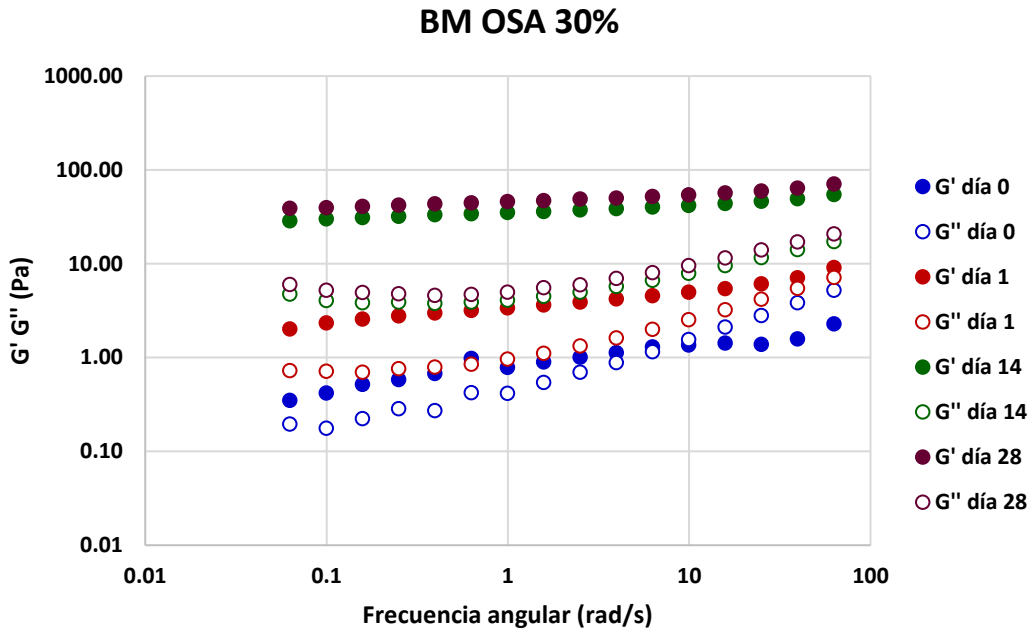


Figura 46: Barrido de frecuencia de emulsiones al 30% (o) y 50% (p) de almidón nativo de cañihua variedad Cupi molido por bolas y modificado con OSA

La Figura 45 muestra que las emulsiones de AN al 30 y 50% de aceite mostraron tener un G' mayor al G'' tras 28 días de análisis, presentando un comportamiento con el predominio del comportamiento elástico. Las emulsiones AN 30% presentaron un G' bajo (por debajo de 1 Pa), mientras que las emulsiones AN 50% llegaron también a resultados ligeramente superiores y cercanos tras dicho periodo, lo cual nos indica que dichas emulsiones no desarrollan una estructura muy compacta.

Por otro lado, para el tratamiento AN-OSA 30 y 50%, el incremento en el módulo de almacenamiento fue mucho más notorio (aproximadamente 30 Pa a 30% hasta 105 Pa a 50%). Asimismo, se puede observar que los puntos de intersección entre las curvas del módulo de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') se desplazan cada vez más a la derecha, lo cual muestra que las emulsiones se van haciendo cada vez más resistentes a la deformación conforme van pasando los días, lo cual pudo notarse más en el caso de la emulsión preparada con el almidón BM-OSA 50%, obteniéndose valores de módulo de almacenamiento de hasta aproximadamente 900 Pa y se vio reflejado también en su comportamiento sólido luego de intentar voltear el tubo que lo contenía. Por otro lado, se puede observar que las emulsiones preparadas con un 50% de aceite presentaron fueron más estables que las preparadas al 30%, reflejándose en una región de viscoelasticidad lineal más prolongada y en un requerimiento de esfuerzos de deformación mayores en las emulsiones 50% de aceite.

Chivero *et al.* (2016) prepararon emulsiones con diferentes concentraciones de aceite (40 – 60%) empleando almidón de maíz ceroso modificado con OSA de grado alimentario. Reportaron que una extensión del comportamiento pseudoplástico se incrementó con una mayor concentración de aceite y que el mayor grado del comportamiento pseudoplástico se dio en la emulsión preparada con la concentración más alta de aceite producto de la interrupción de la organización espacial de las gotas de emulsión en el campo de corte.

Por otro lado, Song *et al.* (2015) emplearon almidón de arroz indica modificado con OSA para preparar emulsiones al 33, 50 y 67% de aceite y 3, 4 y 5% de almidón. Los autores establecieron como mejores parámetros 50% de aceite y 4% de almidón en función a su comportamiento reológico. Por otro lado, mencionan que el comportamiento similar al de

un gel se puede atribuir a la posible formación de una red entre gotas, la cual atrapa las mismas dificultando la coalescencia.

En el caso de las emulsiones preparadas al 30% de aceite, se puede observar que las curvas presentaron una ligera pendiente conforme hubo variaciones en la frecuencia, es decir, el módulo de almacenamiento presentó cierta dependencia de la frecuencia, lo cual se vio reflejado también en un grado de elasticidad bajo. Por otro lado, las emulsiones preparadas con 50% de aceite presentaron una menor pendiente respecto a la variación en la frecuencia, mostrándose más independientes del efecto de ésta, lo cual indicó un comportamiento más elástico y resistente respecto a sus contrapartes al 30%.

V. CONCLUSIONES

1. El rendimiento de extracción de almidón de cañihua fue de $38.89 \pm 1.26\%$.
2. Las muestras de almidón presentaron valores de luminosidad aceptables para almidones puros.
3. La molienda por bolas y la modificación OSA produjeron una disminución en el contenido de amilosa respecto a su contraparte nativa.
4. La molienda por bolas influyó en el incremento del grado de sustitución.
5. La molienda por bolas y la modificación OSA incrementó significativamente la solubilidad y poder de hinchamiento del almidón nativo.
6. La modificación OSA produjo un incremento de la capacidad de absorción de aceite gracias al incremento en su hidrofobicidad.
7. La molienda por bolas y la modificación OSA produjeron una disminución en las propiedades térmicas del almidón de cañihua.
8. La modificación OSA produjo un incremento en el umbral de fluencia e índice de consistencia (k) y una disminución en el índice de flujo (n), indicando un comportamiento pseudoplástico de parte de los geles, mientras que la molienda por bolas produjo una disminución en los dos primeros parámetros y un incremento en el tercero.
9. En el perfil de pasta, la modificación OSA produjo un incremento en las viscosidades pico, breakdown y setback y una disminución de la temperatura de pasta, mientras que la molienda por bolas generó el efecto contrario en dichos parámetros.
10. En el perfil de textura, todos los parámetros disminuyeron tras la molienda por bolas y modificación con OSA.
11. Los geles de los almidones AN, AN-OSA y BM-OSA mostraron un predominio del comportamiento elástico ($G' > G''$) y el BM un predominio del comportamiento viscoso ($G' < G''$), siendo el AN-OSA el que presentó mayor resistencia a la deformación.

12. El perfil viscoelástico mostró que la emulsión preparada con el almidón BM-OSA con una concentración de 50% de aceite presentó el mayor grado de elasticidad y resistencia tras 28 días de almacenamiento.
13. Las emulsiones preparadas con los almidones AN-OSA y BM-OSA con una concentración de 50% de aceite presentaron los máximos valores de índice de emulsificación (100%) tras 28 días de almacenamiento.

VI. RECOMENDACIONES

- Emplear la molienda por bolas o modificación dual (BM + OSA) a otros granos andinos como la quinua o amaranto para poder conocer sus propiedades funcionales.
- Realizar pruebas de los almidones modificados de cañihua aplicados en algún producto alimenticio que tenga la característica de ser una emulsión.
- Evaluar por un tiempo más prolongado el índice de emulsificación de las emulsiones preparadas con almidones AN-OSA y BM-OSA para estimar el tiempo de vida útil de las mismas.
- Optimizar el proceso de modificación con OSA para cañihua, variando parámetros como concentración de almidón, pH y tiempo.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- Akbari, S., & Nour, A. H. (2018). Emulsion types, stability mechanisms and rheology: A review. In *International Journal of Innovative Research and Scientific Studies* (Vol. 1, Issue 1, pp. 14–21). <https://doi.org/10.53894/ijirss.v1i1.4>
- Alimi, B. A., & Workneh, T. S. (2018). Structural and physicochemical properties of heat moisture treated and citric acid modified acha and iburu starches. *Food Hydrocolloids*, *81*, 449–455. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.03.027>
- Apaza, V. (2010). Manejo y mejoramiento de kañiwa. Primera edición. Ministerio de Agricultura.
- Asmeda, R., Noorlaila, A., & Norziah, M. H. (2016). Relationships of damaged starch granules and particle size distribution with pasting and thermal profiles of milled MR263 rice flour. *Food Chemistry*, *191*, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.095>
- Bajaj, R., Singh, N., & Kaur, A. (2019). Properties of octenyl succinic anhydride (OSA) modified starches and their application in low fat mayonnaise. *International Journal of Biological Macromolecules*, *131*, 147–157. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.054>
- Balet, S., Guelpa, A., Fox, G., & Manley, M. (2019). Rapid Visco Analyser (RVA) as a Tool for Measuring Starch-Related Physicochemical Properties in Cereals: a Review. In *Food Analytical Methods* (Vol. 12, Issue 10, pp. 2344–2360). Springer Science and Business Media, LLC. <https://doi.org/10.1007/s12161-019-01581-w>
- Bao, J., Xing, J., Phillips, D. L., & Corke, H. (2003). Physical properties of octenyl succinic anhydride modified rice, wheat, and potato starches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *51*(8), 2283–2287. <https://doi.org/10.1021/jf020371u>

- Batey, I. L. (2007). Interpretation of RVA curves. In: Crosbie GB, Ross AS (eds) *The RVA Handbook*. AACC International, St. Paul, pp 19–31.
- Bello-Flores, C. A., Nuñez-Santiago, M. C., Martín-Gonzalez, M. F. S., BeMiller, J. N., & Bello-Pérez, L. A. (2014). Preparation and characterization of octenylsuccinylated plantain starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 70, 334–339. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.06.061>
- BeMiller, J. N. (2017). Physical Modification of Starch. In *Starch in Food: Structure, Function and Applications* (pp. 223–253). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100868-3.00005-6>
- Bemiller, J. N., & Huber, K. C. (2015). Physical modification of food starch functionalities. *Annual Review of Food Science and Technology*, 6, 19–69. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-022814-015552>
- Bertolini, A.C. (2010). *Starches: Characterization, Properties and Applications*. CRC Press. Taylor & Francis Group. <https://pdfslide.net/documents/starches-characterization-properties-and-applications.html?page=1>
- Berton-Carabin, C. C., & Schroën, K. (2015). Pickering emulsions for food applications: Background, trends, and challenges. In *Annual Review of Food Science and Technology* (Vol. 6, pp. 263–297). Annual Reviews Inc. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-081114-110822>
- Bhosale, R., & Singhal, R. (2006). Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivative of waxy corn and amaranth starches. *Carbohydrate Polymers*, 66(4), 521–527. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.04.007>
- Bhosale, R., & Singhal, R. (2007). Effect of octenylsuccinylation on physicochemical and functional properties of waxy maize and amaranth starches. *Carbohydrate Polymers*, 68(3), 447–456. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.11.011>
- Biliaderis, C. (1998). Structures and phase transitions of starch polymers. Aristotle University, Thessaloniki, Greece.

- Biliaderis, C.G. (1983). Differential Scanning Calorimetry in Food Research: A review. *Food Chemistry*, 10(4), 239 – 265. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(83\)90081-X](https://doi.org/10.1016/0308-8146(83)90081-X)
- Bist, Y., Kumar, Y., & Saxena, D. C. (2022). Enhancing the storage stability of Pickering emulsion using esterified buckwheat starch with improved structure and morphology. *LWT*, 161. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113329>
- Bourne, M.C. (2002). *Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement* (Second edition). Elsevier Science & Technology Books.
- Carvajal, E.N.; Quintero, V.D.; Lucas, J.C. (2013). Determinación de las propiedades térmicas y composicionales de la harina y almidón de chachafruto (*Erytina Edulis Triana Ex Micheli*). *Temas Agrarios* (Vol. 18, Issue 2, pp. 21 – 35). DOI: 10.21897/rta.v18i2.714
- Cavallini, C. M., & Franco, C. M. L. (2010). Effect of acid-ethanol treatment followed by ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava starch. *Starch/Staerke*, 62(5), 236–245. <https://doi.org/10.1002/star.200900231>
- Chakraborty, I., Pallen, S., Shetty, Y., Roy, N., & Mazumder, N. (2020). Advanced microscopy techniques for revealing molecular structure of starch granules. In *Biophysical Reviews* (Vol. 12, Issue 1, pp. 105–122). Springer. <https://doi.org/10.1007/s12551-020-00614-7>
- Chen, L., Ao, F., Ge, X., & Shen, W. (2020). Food-grade pickering emulsions: Preparation, stabilization and applications. In *Molecules* (Vol. 25, Issue 14). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/molecules25143202>
- Chen, Y. F., Kaur, L., & Singh, J. (2018). Chemical Modification of Starch. In *Starch in Food: Structure, Function and Applications* (pp. 283–321). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100868-3.00007-X>
- Cheng, F., Ai, Y., & Ghosh, S. (2021). Utilization of octenyl succinic anhydride-modified pea and corn starches for stabilizing oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids*, 118. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106773>

- Chivero, P., Gohtani, S., Yoshii, H., & Nakamura, A. (2016). Assessment of soy soluble polysaccharide, gum arabic and OSA-Starch as emulsifiers for mayonnaise-like emulsions. *LWT*, *69*, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.12.064>
- Conde-Petit, B. (2003). The structure and texture of starch-based foods. In *Texture in Food* (Vol. 1, pp. 86–108). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1533/9781855737082.1.86>
- Craig, S.A., Maningat, C.C., Seib, P.A. & Hosney, R.C. (1989). Starch Paste Clarity. *Cereal Chemistry*, *66*(3), 173–182.
- Dickinson, E. (2012). Use of nanoparticles and microparticles in the formation and stabilization of food emulsions. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 24, Issue 1, pp. 4–12). <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2011.09.006>
- Douzals, J. P., Marechal, P. A., Coquille, J. C., & Gervais, P. (1996). Microscopic study of starch gelatinization under high hydrostatic pressure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *44*(6), 1403–1408. <https://doi.org/10.1021/jf950239c>
- Estaña, W. & Muñoz, C. (2012). Variabilidad Genética de Cañihua en las provincias de Puno. Primera edición. Dirección Regional Agraria Puno.
- Estrada-Fernández, A. G., Dorantes-Bautista, G., Román-Guerrero, A., Campos-Montiel, R. G., Hernández-Uribe, J. P., & Jiménez-Alvarado, R. (2021). Modification of Oxalis tuberosa starch with OSA, characterization and application in food-grade Pickering emulsions. *Journal of Food Science and Technology*, *58*(8), 2896–2905. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04790-y>
- Feng, X., Sun, Y., Yang, Y., Zhou, X., Cen, K., Yu, C., Xu, T., & Tang, X. (2020). Zein nanoparticle stabilized Pickering emulsion enriched with cinnamon oil and its effects on pound cakes. *LWT*, *122*. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109025>
- Fernández, A. (2006). *Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W* (Tesis Doctoral, Universidad de Granada).
- Fonseca-Florido, H. A., Vázquez-García, H. G., Méndez-Montevalvo, G., Basilio-Cortés, U. A., Navarro-Cortés, R., Rodríguez-Marín, M. L., Castro-Rosas, J., & Gómez-Aldapa, C. A. (2018). Effect of acid hydrolysis and OSA esterification of waxy cassava starch

on emulsifying properties in Pickering-type emulsions. *LWT*, 91, 258–264. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.01.057>

Fredrick, E., Walstra, P., & Dewettinck, K. (2010). Factors governing partial coalescence in oil-in-water emulsions. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 153, Issues 1–2, pp. 30–42). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.10.003>

Frelichowska, J., Bolzinger, M. A., & Chevalier, Y. (2010). Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351(2), 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.019>

Fu, D., Deng, S., McClements, D. J., Zhou, L., Zou, L., Yi, J., et al. (2019). Encapsulation of β -carotene in wheat gluten nanoparticle-xanthan gum-stabilized Pickering emulsions: Enhancement of carotenoid stability and bioaccessibility. *Food Hydrocolloids*, 89, 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.10.032>

Gamel, T. H., Abdel-Aal, E. S. M., Wood, P. J., Ames, N. P., & Tosh, S. M. (2012). Application of the rapid Visco Analyzer (RVA) as an effective rheological tool for measurement of β -glucan viscosity. *Cereal Chemistry*, 89(1), 52–58. <https://doi.org/10.1094/CCHEM-07-11-0089>

Geankopolis, C.J. (1998). *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias* (Tercera edición). Editorial Continental. <https://fenomenosdetransporte.files.wordpress.com/2008/05/geankopolis.pdf>

Gonzalez Ortiz, D., Pochat-Bohatier, C., Cambedouzou, J., Bechelany, M., & Miele, P. (2020). Current Trends in Pickering Emulsions: Particle Morphology and Applications. In *Engineering* (Vol. 6, Issue 4, pp. 468–482). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.08.017>

González, L. C., Loubes, M. A., & Tolaba, M. P. (2018). Incidence of milling energy on dry-milling attributes of rice starch modified by planetary ball milling. *Food Hydrocolloids*, 82, 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.03.051>

Han, N., Fan, J. L., Chen, N., & Chen, H. Q. (2022). Effect of ball milling treatment on the structural, physicochemical and digestive properties of wheat starch, A- and B-type

starch granules. *Journal of Cereal Science*, 104.
<https://doi.org/10.1016/j.jcs.2022.103439>

Han, X.-Z., Campanella, O. H., Mix, N. C., & Hamaker, B. R. (2002). Consequence of Starch Damage on Rheological Properties of Maize Starch Pastes (Vol. 79, Issue 6). <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2002.79.6.897>

Hedayati, S., & Niakousari, M. (2018). Microstructure, pasting and textural properties of wheat starch-corn starch citrate composites. *Food Hydrocolloids*, 81, 1–5.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.02.024>

Hoover, R. (2001). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers* 45, 253 – 267.
[https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00260-5](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00260-5)

Hoover, R., Hughes, T., Chung, H. J., & Liu, Q. (2010). Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. In *Food Research International* (Vol. 43, Issue 2, pp. 399–413).
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.09.001>

Huang, Z. Q., Xie, X. ling, Chen, Y., Lu, J. ping, & Tong, Z. F. (2008). Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches. *Comptes Rendus Chimie*, 11(1–2), 73–79.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2007.04.008>

Hunter, T. N., Pugh, R. J., Franks, G. v., & Jameson, G. J. (2008). The role of particles in stabilising foams and emulsions. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 137, Issue 2, pp. 57–81). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.07.007>

Ishiguro, K., Noda, T., Kitahara, K. & Yamakawa, O. (2000). Retrogradation of Sweet Potato Starch. *Starch/Stärke*, 52(1), 13–17. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-379X\(200001\)52:1<13::AID-STAR13>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-379X(200001)52:1<13::AID-STAR13>3.0.CO;2-E)

Iván Peñaranda Contreras, O., Ernesto Perilla Perilla, J., & Ariel Algecira Enciso, N. (2008). Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos. In *Ingeniería e Investigación* (Vol. 28, Issue 3, pp. 47–52).
<https://doi.org/10.15446/ing.investig.v28n3.15119>

- Jan, K. N., Panesar, P. S., & Singh, S. (2017). Process standardization for isolation of quinoa starch and its characterization in comparison with other starches. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 11(4), 1919–1927. <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9574-6>
- Jan, R., Saxena, D. C., & Singh, S. (2015). Physico-chemical and textural property of starch isolated from Chenopodium (*Chenopodium album*) grains. *Cogent Food and Agriculture*, 1(1). <https://doi.org/10.1080/23311932.2015.1095052>
- Jeon, Y. S.; Viswanathan, A. & Gross, R. A. (1999). Studies of Starch Esterification: Reactions with Alkenyl-succinates in Aqueous Slurry Systems. *Starch/Stärke* 51 (2-3), 90–93. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-379X\(199903\)51:2<90::AID-STAR90>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-379X(199903)51:2<90::AID-STAR90>3.0.CO;2-M)
- Ji, X., Du, J., Gu, J., Yang, J., Cheng, L., Li, Z., Li, C., & Hong, Y. (2022). Structure and Menthone Encapsulation of Corn Starch Modified by Octenyl Succinic Anhydride and Enzymatic Treatment. *Journal of Food Quality*, 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/4556827>
- Jingyi, Y., Reddy, C. K., Fan, Z., & Xu, B. (2023). Physicochemical and structural properties of starches from non-traditional sources in China. *Food Science and Human Wellness*, 12(2), 416–423. <https://doi.org/10.1016/j.fshw.2022.07.043>
- Karim, A. A., Nadiha, M. Z., Chen, F. K., Phuah, Y. P., Chui, Y. M., & Fazilah, A. (2008). Pasting and retrogradation properties of alkali-treated sago (*Metroxylon sago*) starch. *Food Hydrocolloids*, 22(6), 1044–1053. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.05.011>
- Kaur, L., Singh, J., McCarthy, O. J., & Singh, H. (2007). Physico-chemical, rheological and structural properties of fractionated potato starches. *Journal of Food Engineering*, 82(3), 383–394. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.02.059>
- Klaochanpong, N., Pancha-arnon, S., Uttapap, D., Puttanlek, C., & Rungsardthong, V. (2017). Octenyl succinylation of granular and debranched waxy starches and their application in low-fat salad dressing. *Food Hydrocolloids*, 66, 296–306. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.11.039>

- Kong, X., Kasapis, S., Bertoft, E., & Corke, H. (2010). Rheological properties of starches from grain amaranth and their relationship to starch structure. *Starch/Stärke*, 62(6), 302–308. <https://doi.org/10.1002/star.200900235>
- Królikowska, K., Fortuna, T., Pietrzyk, S., & Gryszkin, A. (2017). Effect of modification of octenyl succinate starch with mineral elements on the stability and rheological properties of oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids*, 66, 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.12.012>
- Kumar, L., Brennan, M., Zheng, H., & Brennan, C. (2018). The effects of dairy ingredients on the pasting, textural, rheological, freeze-thaw properties and swelling behaviour of oat starch. *Food Chemistry*, 245, 518–524. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.10.125>
- Lawal, O. S. (2004). Succinyl and acetyl starch derivatives of a hybrid maize: Physicochemical characteristics and retrogradation properties monitored by differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Research*, 339(16), 2673–2682. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.08.015>
- León-Méndez, G., León-Méndez, D., & Rub Monroy-Arellano, M. (2020). Modificación química de almidones mediante reacciones de esterificación y su potencial uso en la industria cosmética. *Archivos Venezolanos de Farmacología y Terapéutica*. <https://doi.org/10.5281/zenodo.4263365>
- Li, C., Li, Y., Sun, P., & Yang, C. (2013). Pickering emulsions stabilized by native starch granules. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 431, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.04.025>
- Li, J., Wang, Q., Blennow, A., Herburger, K., Zhu, C., Nurzikhan, S., Wei, J., Zhong, Y., & Guo, D. (2022). The location of octenyl succinate anhydride groups in high-amylose maize starch granules and its effect on stability of pickering emulsion stability. *LWT*, 169. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113892>
- Li, S., Li, C., Yang, Y., He, X., Zhang, B., Fu, X., Tan, C. P., & Huang, Q. (2019). Starch granules as Pickering emulsifiers: Role of octenylsuccinylation and particle size. *Food Chemistry*, 283, 437–444. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.020>

- Li, S., Zhang, B., Tan, C. P., Li, C., Fu, X., & Huang, Q. (2019). Octenylsuccinate quinoa starch granule-stabilized Pickering emulsion gels: Preparation, microstructure and gelling mechanism. *Food Hydrocolloids*, *91*, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.01.001>
- Li, W., Jiao, B., Li, S., Faisal, S., Shi, A., Fu, W., Chen, Y., & Wang, Q. (2022c). Recent Advances on Pickering Emulsions Stabilized by Diverse Edible Particles: Stability Mechanism and Applications. In *Frontiers in Nutrition* (Vol. 9). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.864943>
- Li, W., Yu, Y., Peng, J., Dai, Z., Wu, J., & Wang, Z. (2021). Effects of the degree of substitution of OSA on the properties of starch microparticle-stabilized emulsions. *Carbohydrate Polymers*, *255*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117546>
- Lindeboom, N., Chang, P. R., & Tyler, R. T. (2004). Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: A review. In *Starch/Staerke* (Vol. 56, Issues 3–4, pp. 89–99). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/star.200300218>
- Liu, C., An, F., He, H., He, D., Wang, Y., & Song, H. (2018). Pickering emulsions stabilized by compound modified areca taro (*Colocasia esculenta* (L.) Schott) starch with ball-milling and OSA. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *556*, 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.08.032>
- Liu, C., Hong, J., & Zheng, X. (2017). Effect of heat-moisture treatment on morphological, structural and functional characteristics of ball-milled wheat starches. *Starch/Stärke*, *69*(5–6). <https://doi.org/10.1002/star.201500141>
- Liu, C., Song, M., Liu, L., Hong, J., Guan, E., Bian, K., & Zheng, X. (2020). Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of ball mill damaged starches from different botanical sources. *International Journal of Biological Macromolecules*, *156*, 403–410. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.043>
- Liu, Q., Donner, E., Tarn, R., Singh, J., & Chung, H.-J. (2009). Advanced Analytical Techniques to Evaluate the Quality of Potato and Potato Starch. In *Advances in Potato Chemistry and Technology* (pp. 221–248). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-374349-7.00008-8>

- Liu, W., Li, Y., Chen, M., Xu, F., & Zhong, F. (2018). Stabilizing Oil-in-Water Emulsion with Amorphous and Granular Octenyl Succinic Anhydride Modified Starches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *66*(35), 9301–9308. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b02733>
- López, O. v., Zaritzky, N. E., & García, M. A. (2010). Physicochemical characterization of chemically modified corn starches related to rheological behavior, retrogradation and film forming capacity. *Journal of Food Engineering*, *100*(1), 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.03.041>
- López-Fernández, M. P., Rodríguez, S. D., Favre, L. C., Busch, V. M., & Buera, M. del P. (2021). Physicochemical, thermal and rheological properties of isolated Argentina quinoa starch. *LWT*, *135*. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110113>
- Lopez-Silva, M., Bello-Perez, L. A., Agama-Acevedo, E., & Alvarez-Ramirez, J. (2019). Effect of amylose content in morphological, functional and emulsification properties of OSA modified corn starch. *Food Hydrocolloids*, *97*. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105212>
- Lu, X., Wang, Y., Li, Y., & Huang, Q. (2018). Assembly of Pickering emulsions using milled starch particles with different amylose/amylopectin ratios. *Food Hydrocolloids*, *84*, 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.05.045>
- Lu, X., Xiao, J., & Huang, Q. (2018). Pickering emulsions stabilized by media-milled starch particles. *Food Research International*, *105*, 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.11.006>
- Mahajan, H. S., & Sonar, Y. A. (2019). Esterification of pea starch with octenyl succinic anhydride using conventional and microwave irradiation method: synthesis and characterization. *Journal of Polymer Research*, *26*(10). <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1887-1>
- Majzoobi, M., & Farahnaky, A. (2021). Granular cold-water swelling starch; properties, preparation and applications, a review. *Food Hydrocolloids*, *111*. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106393>

- Marefati, A., Matos, M., Wiege, B., Haase, N. U., & Rayner, M. (2018). Pickering emulsifiers based on hydrophobically modified small granular starches Part II – Effects of modification on emulsifying capacity. *Carbohydrate Polymers*, 201, 416–424. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.049>
- Marefati, A., Wiege, B., Haase, N. U., Matos, M., & Rayner, M. (2017). Pickering emulsifiers based on hydrophobically modified small granular starches – Part I: Manufacturing and physico-chemical characterization. *Carbohydrate Polymers*, 175, 473–483. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.044>
- Martínez, L. (2007). *Obtención y caracterización de almidones de malanga, arroz y maíz ceroso modificados por extrusión termoplástica para su uso como encapsulantes de aceite esencial de naranja* (Tesis de Maestría, Universidad Veracruzana).
- Martínez, P., Vilcarromero, D., Pozo, D., Peña, F., Manuel Cervantes-Uc, J., Uribe-Calderon, J., & Velezmoro, C. (2021). Characterization of starches obtained from several native potato varieties grown in Cusco (Peru). *Journal of Food Science*, 86(3), 907–914. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15650>
- Martínez-Bustos, F., López-Soto, M., San Martín-Martínez, E., Zazueta-Morales, J. J., & Velez-Medina, J. J. (2007). Effects of high energy milling on some functional properties of jicama starch (*Pachyrrhizus erosus* L. Urban) and cassava starch (*Manihot esculenta* Crantz). *Journal of Food Engineering*, 78(4), 1212–1220. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.10.043>
- McClements, D. J. (2007). Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. In *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* (Vol. 47, Issue 7, pp. 611–649). <https://doi.org/10.1080/10408390701289292>
- McClements, D. J. (2015). *Food Emulsions. Principles, practices and techniques*. Third edition. CRC Press. Taylor & Francis Group.
- McClements, D. J., & Gumus, C. E. (2016). Natural emulsifiers — Biosurfactants, phospholipids, biopolymers, and colloidal particles: Molecular and physicochemical basis of functional performance. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 234, pp. 3–26). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.03.002>

- MIDAGRI. (2018). Manejo agronómico. Prácticas de conservación de suelos, producción, comercialización y perspectivas de granos andinos. Segunda edición.
- Mínguez, J. (2012). *Caracterización de la harina de teff para su uso en panificación* (Trabajo fin de Máster, Universidad de Valladolid).
- Molavi, H., & Razavi, S. M. A. (2018). Dynamic Rheological and Textural Properties of Acorn (*Quercus brantii* Lindle.) Starch: Effect of Single and Dual Hydrothermal Modifications. *Starch/Stärke*, 70(11–12). <https://doi.org/10.1002/star.201800086>
- Moorthy, S.N. (2002). Physicochemical and Functional Properties of Tropical Tuber Starches: A review. *Starch/Stärke*, 54, 559 – 592. [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(200212\)54:12<559::AID-STAR2222559>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200212)54:12<559::AID-STAR2222559>3.0.CO;2-F)
- Moraes, J., Alves, F. S., & Franco, C. M. L. (2013). Effect of ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava and Peruvian carrot starches. *Starch/Stärke*, 65(3–4), 200–209. <https://doi.org/10.1002/star.201200059>
- Morent, R., & de Geyter, N. (2011). Improved textile functionality through surface modifications. In *Functional Textiles for Improved Performance, Protection and Health* (pp. 3–26). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1533/9780857092878.1>
- Murphy, D.B. (2002). Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging. *John Wiley & Sons*. <http://www.biology.uoc.gr/courses/BIOL493/documents/book.pdf>
- Murray, B. S. (2019). Pickering emulsions for food and drinks. In *Current Opinion in Food Science* (Vol. 27, pp. 57–63). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2019.05.004>
- Mwangi, W. W., Lim, H. P., Low, L. E., Tey, B. T., & Chan, E. S. (2020). Food-grade Pickering emulsions for encapsulation and delivery of bioactives. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 100, pp. 320–332). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.04.020>
- Nawaz, H.; Waheed, R.; Nawaz, M. & Shahwar, D. (2020). Physical and Chemical Modifications in Starch Structure and Reactivity. *Chemical Properties of Starch*. DOI: 10.5772/intechopen.88870

- No, J., & Shin, M. (2019). Preparation and characteristics of octenyl succinic anhydride-modified partial waxy rice starches and encapsulated paprika pigment powder. *Food Chemistry*, 295, 466–474. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.064>
- No, J., Mun, S., & Shin, M. (2019). Properties and digestibility of octenyl succinic anhydride-modified Japonica-type waxy and non-waxy rice starches. *Molecules*, 24(4). <https://doi.org/10.3390/molecules24040765>
- Nor Nadiha, M. Z., Fazilah, A., Bhat, R., & Karim, A. A. (2010). Comparative susceptibilities of sago, potato and corn starches to alkali treatment. *Food Chemistry*, 121(4), 1053–1059. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.01.048>
- Oh, E. J., Choi, S. J., Lee, S. J., Kim, C. H., & Moon, T. W. (2008). Modification of granular corn starch with 4- α -glucanotransferase from *Thermotoga maritima*: Effects on structural and physical properties. *Journal of Food Science*, 73(3). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00655.x>
- Ortega-Ojeda, F. E., Larsson, H., & Eliasson, A. C. (2005). Gel formation in mixtures of hydrophobically modified potato and high amylopectin potato starch. *Carbohydrate Polymers*, 59(3), 313–327. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.10.011>
- Ovando-Martinez, M., Whitney, K., Ozsisli, B., & Simsek, S. (2017). Physicochemical Properties of Octenyl Succinic Esters of Cereal, Tuber and Root Starches. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(1). <https://doi.org/10.1111/jfpp.12872>
- Park, J. J., Olawuyi, I. F., & Lee, W. Y. (2020). Characteristics of low-fat mayonnaise using different modified arrowroot starches as fat replacer. *International Journal of Biological Macromolecules*, 153, 215–223. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.331>
- Peleg, M. (2019). The instrumental texture profile analysis revisited. In *Journal of Texture Studies* (Vol. 50, Issue 5, pp. 362–368). Blackwell Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12392>
- Peña. E. F. (2017). *Extracción y caracterización fisicoquímica y funcional de almidones de cinco variedades de papas nativas procedentes de Ilave (Puno)* (Tesis para obtener el

Título de Ingeniero en Industrias Alimentarias, Universidad Nacional Agraria La Molina).

- Peñaranda, O.I., Perilla, J.E. & Algecira, N.A. (2008). Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos. *Revista Ingeniería e Investigación*, 28(3), 47 – 52. <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v28n3.15119>
- Perez-Rea, D. (2014). *The Challenges of Analyzing the Molecular Properties of Starch* (Doctoral thesis, Lund University)
- Perez-Rea, D., & Antezana-Gomez, R. (2018). The Functionality of Pseudocereal Starches. In *Starch in Food: Structure, Function and Applications: Second Edition* (pp. 509–542). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100868-3.00012-3>
- Pons, M. & Fiszman, S.M. (1996). Instrumental texture profile analysis with particular reference to gelled systems. *Journal of Texture Studies*, 27, 597 – 624. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1996.tb00996.x>
- Pons, R. (2000). Polymeric Surfactants as Emulsion Stabilizers. In *Amphiphilic Block Copolymers* (pp. 409–422). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-044482441-7/50018-9>
- Punia, S., Sandhu, K. S., Dhull, S. B., & Kaur, M. (2019). Dynamic, shear and pasting behaviour of native and octenyl succinic anhydride (OSA) modified wheat starch and their utilization in preparation of edible films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 133, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.089>
- Qian, S. Y., Tang, M. Q., Gao, Q., Wang, X. W., Zhang, J. W., Tanokura, M., & Xue, Y. L. (2019). Effects of different modification methods on the physicochemical and rheological properties of Chinese yam (*Dioscorea opposita* Thunb.) starch. *LWT*, 116. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108513>
- Ratnayake, W. S., & Jackson, D. S. (2008). Chapter 5 Starch Gelatinization. In *Advances in Food and Nutrition Research* (Vol. 55, pp. 221–268). [https://doi.org/10.1016/S1043-4526\(08\)00405-1](https://doi.org/10.1016/S1043-4526(08)00405-1)

- Rayner, M. (2015). Starch Pickering Emulsions – formulation opportunities. Lund University, Sweden. DOI: 10.13140/RG.2.1.1145.1366
- Rayner, M., Timgren, A., Sjöö, M., & Dejmeek, P. (2012). Quinoa starch granules: A candidate for stabilising food-grade Pickering emulsions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92(9), 1841–1847. <https://doi.org/10.1002/jsfa.5610>
- Remya, R., Jyothi, A. N., & Sreekumar, J. (2018). Morphological, structural and digestibility properties of RS4 enriched octenyl succinylated sweet potato, banana and lentil starches. *Food Hydrocolloids*, 82, 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.009>
- Repo-Carrasco, R., Espinoza, C., & Jacobsen, S. E. (2003). Nutritional value and use of the andean crops quinoa (*Chenopodium quinoa*) and kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*). *Food Reviews International*, 19(1–2), 179–189. <https://doi.org/10.1081/FRI-120018884>
- Repo-Carrasco-Valencia, R., de La Cruz, A. A., Alvarez, J. C. I., & Kallio, H. (2009). Chemical and functional characterization of kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) grain, extrudate and bran. *Plant Foods for Human Nutrition*, 64(2), 94–101. <https://doi.org/10.1007/s11130-009-0109-0>
- Riera, M. A., Avellán Rengifo, A. C., Zamora Bazurto, Y. S., Mendoza Palma, A. N., Zambrano Pinto, M. V., Zambrano Bazurto, C. D., & Baquerizo-Crespo, R. J. (2021). Estimación de la entalpía de gelatinización en una mezcla de almidón termoplástico. *Prisma Tecnológico*, 12(1), 47–53. <https://doi.org/10.33412/pri.v12.1.2864>
- Rivas-González, M., Zamudio-Flores, P. B., & Bello-Pérez, L. A. (2009). Efecto del grado de acetilación en las características morfológicas y fisicoquímicas del almidón de plátano. In *Revista Mexicana de Ingeniería Química* (Vol. 8, Issue 3, pp. 291–297).
- Rojas, W., Soto, J.L., Pinto, M., Jäger, M. & Padulosi, S. (2010). Granos Andinos. Avances, logros y experiencias desarrolladas en quinua, cañahua y amaranto en Bolivia.
- Saari, H. (2017). *Starch stabilized Pickering emulsions. Coloidal starch particles and their effects on emulsion properties* (Doctoral Thesis, University of Birmingham).

- Sánchez de la Concha, B. B., Agama-Acevedo, E., Aguirre-Cruz, A., Bello-Pérez, L. A., & Alvarez-Ramírez, J. (2020). OSA Esterification of Amaranth and Maize Starch Nanocrystals and Their Use in “Pickering” Emulsions. *Starch/Stärke*, 72(7–8). <https://doi.org/10.1002/star.201900271>
- Sandhu, K. S., Sharma, L., & Kaur, M. (2015). Effect of granule size on physicochemical, morphological, thermal and pasting properties of native and 2-octenyl-1-ylsuccinylated potato starch prepared by dry heating under different pH conditions. *LWT*, 61(1), 224–230. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.11.004>
- Schirmer, M., Jekle, M., & Becker, T. (2014). Starch gelatinization and its complexity for analysis. In *Starch/Staerke* (Vol. 67, Issues 1–2, pp. 30–41). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/star.201400071>
- Segura-Campos, M., Chel-Guerrero, L., & Betancur-Ancona, D. (2008). Synthesis and partial characterization of octenylsuccinic starch from *Phaseolus lunatus*. *Food Hydrocolloids*, 22(8), 1467–1474. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.09.009>
- Shaikh, M., Ali, T. M., & Hasnain, A. (2017). Effects of different modification reagents on functional properties of pearl millet starches. *Starch/Stärke*, 69(3–4). <https://doi.org/10.1002/star.201600142>
- Sharma, M., Singh, A. K., Yadav, D. N., Arora, S., & Vishwakarma, R. K. (2016). Impact of octenyl succinylation on rheological, pasting, thermal and physicochemical properties of pearl millet (*Pennisetum typhoides*) starch. *LWT*, 73, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.05.034>
- Shaw, S. L. (2006). Imaging the live plant cell. *Plant Journal*, 45(4), 573–598. <https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2006.02653.x>
- Shi, L., Cheng, F., Zhu, P. X., & Lin, Y. (2015). Physicochemical changes of maize starch treated by ball milling with limited water content. *Starch/Stärke*, 67(9–10), 772–779. <https://doi.org/10.1002/star.201500026>
- Shi, S. S., & He, G. Q. (2012). Process optimization for cassava starch modified by octenyl succinic anhydride. *Procedia Engineering*, 37, 255–259. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.04.236>

- Shih, F. F., & Daigle, K. W. (2003). *Gelatinization and pasting properties of rice starch modified with 2-octen-1-ylsuccinic anhydride*. *Nahrung/Food*, 47(1), 64-67. DOI: 10.1002/food.200390015
- Shrestha, A. K., & Halley, P. J. (2014). Starch Modification to Develop Novel Starch-Biopolymer Blends: State of Art and Perspectives. In *Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications* (pp. 105–143). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53730-0.00022-1>
- Shweta, Kumar, Y., & Saxena, D. C. (2021). Valorization of unpopped Foxnut starch in stabilizing Pickering emulsion using OSA modification. *International Journal of Biological Macromolecules*, 191, 657–667. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.09.148>
- Simsek, S., Ovando-Martinez, M., Marefati, A., Sj, M., & Rayner, M. (2015). Chemical composition, digestibility and emulsification properties of octenyl succinic esters of various starches. *Food Research International*, 75, 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.05.034>
- Singh, J., Colussi, R., McCarthy, O. J., & Kaur, L. (2016). Potato Starch and Its Modification. In *Advances in Potato Chemistry and Technology* (pp. 195–247). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800002-1.00008-X>
- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, N. S., & Gill, S. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, 81(219-231). [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00416-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00416-8)
- Siroha, A. K., Sandhu, K. S., & Punia, S. (2019). Impact of octenyl succinic anhydride on rheological properties of sorghum starch. *Quality Assurance and Safety of Crops and Foods*, 11(3), 221–229. <https://doi.org/10.3920/QAS2018.1379>
- Song, X., He, G., Ruan, H., & Chen, Q. (2006). Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified Early Indica rice starch. *Starch/Stärke*, 58(2), 109–117. <https://doi.org/10.1002/star.200500444>

- Song, X., Pei, Y., Qiao, M., Ma, F., Ren, H., & Zhao, Q. (2015). Preparation and characterizations of Pickering emulsions stabilized by hydrophobic starch particles. *Food Hydrocolloids*, *45*, 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.12.007>
- Song, X., Zhao, Q., Li, Z., Fu, D., & Dong, Z. (2012). Effects of amylose content on the paste properties and emulsification of octenyl succinic starch esters. *Starch/Stärke*, *65*(1–2), 112–122. <https://doi.org/10.1002/star.201200087>
- Sotelo-Bautista, M., González-Soto, R.A. & Bello-Pérez, L.A. (2018). Propiedades emulsionantes de una maltodextrina modificada con anhídrido octenil succínico OSA. *Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Alimentos*, *3*, 461 – 466.
- Steffolani, M. E., León, A. E., & Pérez, G. T. (2013). Study of the physicochemical and functional characterization of quinoa and kañiwa starches. *Starch/Stärke*, *65*(11–12), 976–983. <https://doi.org/10.1002/star.201200286>
- Sweedman, M. C., Tizzotti, M. J., Schäfer, C., & Gilbert, R. G. (2013). Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. In *Carbohydrate Polymers* (Vol. 92, Issue 1, pp. 905–920). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.040>
- Szczesniak, A.S. (1963). Classification of Textural Characteristics. *Journal of Food Science*, *28*(4), 385 – 389. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1963.tb00215.x>
- Tako, M., Tamaki, Y., Teruya, T., & Takeda, Y. (2014). The Principles of Starch Gelatinization and Retrogradation. *Food and Nutrition Sciences*, *05*(03), 280–291. <https://doi.org/10.4236/fns.2014.53035>
- Tan, X., Zhang, B., Chen, L., Li, X., Li, L., & Xie, F. (2015). Effect of planetary ball-milling on multi-scale structures and pasting properties of waxy and high-amylose cornstarches. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, *30*, 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2015.03.013>
- Tang, M. C., & Copeland, L. (2007). Investigation of starch retrogradation using atomic force microscopy. *Carbohydrate Polymers*, *70*(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.02.025>

- Tester, R. F., Karkalas, J., & Qi, X. (2004). Starch - Composition, fine structure and architecture. In *Journal of Cereal Science* (Vol. 39, Issue 2, pp. 151–165). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2003.12.001>
- Thambiliyagodage, C., & Wijesekera, R. (2022). Ball milling – A green and sustainable technique for the preparation of titanium based materials from ilmenite. In *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* (Vol. 5). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100236>
- Timgren, A., Rayner, M., Dejmek, P., Marku, D., & Sjöo, M. (2013). Emulsion stabilizing capacity of intact starch granules modified by heat treatment or octenyl succinic anhydride. *Food Science & Nutrition*, 1(2), 157–171. <https://doi.org/10.1002/fsn3.17>
- Tolosa, L. (2016). Emulsiones estabilizadas con partículas (Emulsiones de Pickering). Universidad de los Andes.
- Torres, J.D., González, K.J. & Acevedo, D. (2015). Análisis del perfil de textura en frutas, productos cárnicos y quesos. *Revista ReCiTeIA*, 14(2), 63 – 75.
- Torres, P., Rodríguez, J., & Rojas, O. (2005). Extracción de almidón de yuca. Manejo integral y control de la contaminación hídrica. In *Livestock Research for Rural Development* (Vol. 17, Issue 7).
- Uzomah, A., & Ibe, C. (2011). The functional properties, pasting and baking behaviour of chemically modified sour cassava starches. *African Journal of Food Science*, 5(12), 686–694. <https://doi.org/10.5897/AJFS.9000285>
- Vamadevan, V., & Bertoft, E. (2014). Structure-function relationships of starch components. In *Starch/Staerke* (Vol. 67, Issues 1–2, pp. 55–68). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/star.201400188>
- Van der Burgt, Y. E.; Bergsma, J.; Bleeker, I.; Mijland, P.; Van der Kerk-van Hoof, A.; Kamerling, J.; Vliegthart, J. F. (2000). Distribution of methyl substituents in amylose and amylopectin from methylated potato starches. *Carbohydrate Research*, 325, 183 – 191. DOI: 10.1016/s0008-6215(99)00329-8

- Wang, C., He, X. W., Huang, Q., Fu, X., & Liu, S. (2013). Physicochemical properties and application of micronized cornstarch in low fat cream. *Journal of Food Engineering*, *116*(4), 881–888. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.025>
- Wang, L., Li, X., Gao, F., Liu, S., Wu, Y., Liu, Y., & Zhang, D. (2022). Effects of Jet Milling Pretreatment and Esterification with Octenyl Succinic Anhydride on Physicochemical Properties of Corn Starch. *Foods*, *11*(18). <https://doi.org/10.3390/foods11182893>
- Wang, S., Li, C., Niu, Q. & Wang S. (2015). Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *14*(5), 568 – 585. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12143>
- Wen, Y., Yao, T., Xu, Y., Corke, H., & Sui, Z. (2020). Pasting, thermal and rheological properties of octenylsuccinylate modified starches from diverse small granule starches differing in amylose content. *Journal of Cereal Science*, *95*. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2020.103030>
- Whitney, K., Reuhs, B. L., Ovando Martinez, M., & Simsek, S. (2016). Analysis of octenylsuccinate rice and tapioca starches: Distribution of octenylsuccinic anhydride groups in starch granules. *Food Chemistry*, *211*, 608–615. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.096>
- Xia, T., Xue, C., & Wei, Z. (2021). Physicochemical characteristics, applications and research trends of edible Pickering emulsions. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 107, pp. 1–15). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.11.019>
- Xiao, J., Li, Y., & Huang, Q. (2016). Recent advances on food-grade particles stabilized Pickering emulsions: Fabrication, characterization and research trends. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 55, pp. 48–60). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.05.010>
- Yang, T., Zheng, J., Zheng, B. S., Liu, F., Wang, S., & Tang, C. H. (2018). High internal phase emulsions stabilized by starch nanocrystals. *Food Hydrocolloids*, *82*, 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.006>

- Yao, T., Wen, Y., Xu, Z., Ma, M., Li, P., Brennan, C., Sui, Z., & Corke, H. (2020). Octenylsuccinylation differentially modifies the physicochemical properties and digestibility of small granule starches. *International Journal of Biological Macromolecules*, *144*, 705–714. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.129>
- Yu, Z. Y., Jiang, S. W., Zheng, Z., Cao, X. M., Hou, Z. G., Xu, J. J., Wang, H. L., Jiang, S. T., & Pan, L. J. (2019). Preparation and properties of OSA-modified taro starches and their application for stabilizing Pickering emulsions. *International Journal of Biological Macromolecules*, *137*, 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.230>
- Zainal Abiddin, N. F., Yusoff, A., & Ahmad, N. (2018). Effect of octenylsuccinylation on physicochemical, thermal, morphological and stability of octenyl succinic anhydride (OSA) modified sago starch. *Food Hydrocolloids*, *75*, 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.09.003>
- Zhang, B., Huang, Q., Luo, F. X., Fu, X., Jiang, H., & Jane, J. L. (2011). Effects of octenylsuccinylation on the structure and properties of high-amylose maize starch. *Carbohydrate Polymers*, *84*(4), 1276–1281. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.020>
- Zhang, B., Mei, J. Q., Chen, B., & Chen, H. Q. (2017). Digestibility, physicochemical and structural properties of octenyl succinic anhydride-modified cassava starches with different degree of substitution. *Food Chemistry*, *229*, 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.061>
- Zhang, B., Zhao, Y., Li, X., Zhang, P., Li, L., Xie, F., & Chen, L. (2014). Effects of amylose and phosphate monoester on aggregation structures of heat-moisture treated potato starches. *Carbohydrate Polymers*, *103*(1), 228–233. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.055>
- Zhang, W., Cheng, B., Li, J., Shu, Z., Wang, P., & Zeng, X. (2021). Structure and properties of octenyl succinic anhydride-modified high-amylose japonica rice starches. *Polymers*, *13*(8). <https://doi.org/10.3390/polym13081325>

- Zhang, Z., Zhao, S., & Xiong, S. (2010). Morphology and physicochemical properties of mechanically activated rice starch. *Carbohydrate Polymers*, 79(2), 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.08.016>
- Zhang, Z., Zhao, S., & Xiong, S. (2016). Physicochemical properties of Indica rice starch modified by mechanical activation and octenyl succinic anhydride. *Starch/Stärke*, 69(9–10). <https://doi.org/10.1002/star.201600008>
- Zhao, H., Yang, Y., Chen, Y., Li, J., Wang, L., & Li, C. (2022). A review of multiple Pickering emulsions: Solid stabilization, preparation, particle effect, and application. *Chemical Engineering Science*, 248. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117085>
- Zhou, K., Slavin, M., Lutterodt, H., Whent, M., Eskin, M. & Yu, L. (2013). Cereals and Legumes. *Biochemistry of Foods*. DOI: 10.1016/B978-0-08-091809-9.00001-7
- Zhu, F. (2019). Starch based Pickering emulsions: Fabrication, properties, and applications. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 85, pp. 129–137). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.01.012>
- Zhuang, S., Lee, E. S., Lei, L., Nunna, B. B., Kuang, L., & Zhang, W. (2016). Synthesis of nitrogen-doped graphene catalyst by high-energy wet ball milling for electrochemical systems. *International Journal of Energy Research*, 40(15), 2136–2149. <https://doi.org/10.1002/er.3595>

VIII. ANEXOS

ANEXO 1: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA LOS PARÁMETROS DE COLOR

Tabla ANOVA para L* por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	128.877	3	42.9589	40913.26	0.0000
Intra grupos	0.01155	11	0.00105		
Total (Corr.)	128.888	14			

Pruebas de Múltiple Rangos para L* por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM-OSA	4	89.9525	X
AN-OSA	4	94.72	X
AN	3	96.77	X
BM	4	97.2625	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA	*	2.05	0.0544717
AN - BM	*	-0.4925	0.0544717
AN – BM-OSA	*	6.8175	0.0544717
AN-OSA - BM	*	-2.5425	0.050431
AN-OSA – BM-OSA	*	4.7675	0.050431
BM – BM-OSA	*	7.31	0.050431

* indica una diferencia significativa

Tabla ANOVA para a* por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	3.52583	3	1.17528	3650.27	0.0000
Intra grupos	0.00354167	11	0.00032197		
Total (Corr.)	3.52937	14			

Pruebas de Múltiple Rangos para a* por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM	4	0.3175	X
AN	3	0.493333	X
AN-OSA	4	0.86	X
BM-OSA	4	1.56	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA	*	-0.366667	0.0301637
AN - BM	*	0.175833	0.0301637
AN – BM-OSA	*	-1.06667	0.0301637
AN-OSA - BM	*	0.5425	0.0279261
AN-OSA – BM-OSA	*	-0.7	0.0279261
BM – BM-OSA	*	-1.2425	0.0279261

* indica una diferencia significativa

Tabla ANOVA para b* por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	51.832	3	17.2773	14742.15	0.0000
Intra grupos	0.0128917	11	0.00117197		
Total (Corr.)	51.8449	14			

Pruebas de Múltiple Rangos para b* por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN	3	1.36333	X
BM	4	1.4425	X
AN-OSA	4	2.8925	X
BM-OSA	4	5.9175	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA	*	-1.52917	0.0575486
AN - BM	*	-0.0791667	0.0575486
AN – BM-OSA	*	-4.55417	0.0575486
AN-OSA - BM	*	1.45	0.0532796
AN-OSA – BM-OSA	*	-3.025	0.0532796
BM – BM-OSA	*	-4.475	0.0532796

* indica una diferencia significativa

Tabla ANOVA para W(%) por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	183.16	3	61.0535	32031.22	0.0000
Intra grupos	0.0209667	11	0.00190606		
Total (Corr.)	183.181	14			

Pruebas de Múltiple Rangos para W(%) por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM-OSA	4	88.235	X
AN-OSA	4	93.92	X
AN	3	96.4567	X
BM	4	96.89	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA	*	2.53667	0.0733913
AN - BM	*	-0.433333	0.0733913
AN – BM-OSA	*	8.22167	0.0733913
AN-OSA - BM	*	-2.97	0.0679472
AN-OSA – BM-OSA	*	5.685	0.0679472
BM – BM-OSA	*	8.655	0.0679472

* indica una diferencia significativa

ANEXO 2: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA EL CONTENIDO DE AMILOSA

Tabla ANOVA para Amilosa por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	31.1531	3	10.3844	19.11	0.0078
Intra grupos	2.1739	4	0.543475		
Total (Corr.)	33.327	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para Amilosa por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN-OSA	2	10.745	X
BM-OSA	2	11.025	X
BM	2	14.6	X
AN	2	15.03	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA	*	4.285	2.04682
AN - BM		0.43	2.04682
AN – BM-OSA	*	4.005	2.04682
AN-OSA - BM	*	-3.855	2.04682
AN-OSA - BM-OSA		-0.28	2.04682
BM – BM-OSA	*	3.575	2.04682

* indica una diferencia significativa

ANEXO 3: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA EL GRADO DE SUSTITUCIÓN

Tabla ANOVA para Grado de sustitución por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.0000015625	1	0.0000015625	3.05	0.2229
Intra grupos	0.000001025	2	5.125E-7		
Total (Corr.)	0.0000025875	3			

Pruebas de Múltiple Rangos para Grado de sustitución por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN-OSA	2	0.01585	X
BM-OSA	2	0.0171	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN-OSA – BM-OSA		-0.00125	0.00308023

* indica una diferencia significativa

ANEXO 4: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA SOLUBILIDAD

a) Solubilidad a 65 °C

Tabla ANOVA para SOL65° por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	866.909	3	288.97	149.41	0.0000
Intra grupos	21.2749	11	1.93408		
Total (Corr.)	888.184	14			

Pruebas de Múltiple Rangos para SOL65° por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN	3	6.60667	X
BM	4	21.1545	X
BM-OSA	4	24.8987	X
AN-OSA	4	27.7918	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA	*	-21.1851	2.33784
AN - BM	*	-14.5478	2.33784
AN - BM-OSA	*	-18.2921	2.33784
AN-OSA - BM	*	6.63725	2.16442
AN-OSA – BM-OSA	*	2.893	2.16442
BM – BM-OSA	*	-3.74425	2.16442

* indica una diferencia significativa

b) Solubilidad a 75 °C

Tabla ANOVA para SOL75° por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	3652.95	3	1217.65	1423.88	0.0000
Intra grupos	9.40681	11	0.855164		
Total (Corr.)	3662.36	14			

Pruebas de Múltiple Rangos para SOL75° por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN	3	7.72667	X
BM-OSA	4	25.0798	X
BM	4	25.4518	X
AN-OSA	4	52.3637	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA	*	-44.6371	1.55454
AN - BM	*	-17.7251	1.55454
AN – BM-OSA	*	-17.3531	1.55454
AN-OSA - BM	*	26.912	1.43922
AN-OSA – BM-OSA	*	27.284	1.43922
BM – BM-OSA		0.372	1.43922

* indica una diferencia significativa

c) Solubilidad a 85 °C

Tabla ANOVA para SOL85° por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	7195.5	3	2398.5	1225.72	0.0000
Intra grupos	21.5249	11	1.95681		
Total (Corr.)	7217.03	14			

Pruebas de Múltiple Rangos para SOL85° por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN	3	9.93	X
BM	4	27.5825	X
BM-OSA	4	37.272	X
AN-OSA	4	71.153	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA	*	-61.223	2.35153
AN - BM	*	-17.6525	2.35153
AN – BM-OSA	*	-27.342	2.35153
AN-OSA - BM	*	43.5705	2.1771
AN-OSA – BM-OSA	*	33.881	2.1771
BM – BM-OSA	*	-9.6895	2.1771

* indica una diferencia significativa

d) Solubilidad a 95 °C

Tabla ANOVA para SOL95° por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	9274.2	3	3091.4	1353.70	0.0000
Intra grupos	25.1203	11	2.28366		
Total (Corr.)	9299.32	14			

Pruebas de Múltiple Rangos para SOL95° por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN	3	12.97	X
BM	4	42.8678	X
BM-OSA	4	47.373	X
AN-OSA	4	85.127	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA	*	-72.157	2.54034
AN - BM	*	-29.8978	2.54034
AN – BM-OSA	*	-34.403	2.54034
AN-OSA - BM	*	42.2592	2.3519
AN-OSA – BM-OSA	*	37.754	2.3519
BM – BM-OSA	*	-4.50525	2.3519

* indica una diferencia significativa

e) Solubilidad en AN

Tabla ANOVA para AN por Temperatura

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	70.7848	3	23.5949	95.02	0.0000
Intra grupos	1.98653	8	0.248317		
Total (Corr.)	72.7714	11			

Pruebas de Múltiple Rangos para AN por Temperatura

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Temperatura</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
65	3	6.60667	X
75	3	7.72667	X
85	3	9.93	X
95	3	12.97	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
65 - 75	*	-1.12	0.93825
65 - 85	*	-3.32333	0.93825
65 - 95	*	-6.36333	0.93825
75 - 85	*	-2.20333	0.93825
75 - 95	*	-5.24333	0.93825
85 - 95	*	-3.04	0.93825

* indica una diferencia significativa.

f) Solubilidad en AN-OSA

Tabla ANOVA para AN-OSA por Temperatura

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	7393.05	3	2464.35	769.71	0.0000
Intra grupos	38.42	12	3.20166		
Total (Corr.)	7431.47	15			

Pruebas de Múltiple Rangos para AN-OSA por Temperatura

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Temperatura</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
65	4	27.7918	X
75	4	52.3637	X
85	4	71.153	X
95	4	85.127	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
65 - 75	*	-24.572	2.75673
65 - 85	*	-43.3612	2.75673
65 - 95	*	-57.3352	2.75673
75 - 85	*	-18.7892	2.75673
75 - 95	*	-32.7632	2.75673
85 - 95	*	-13.974	2.75673

* indica una diferencia significativa.

g) Solubilidad en BM

Tabla ANOVA para BM por Temperatura

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	1072.75	3	357.582	162.52	0.0000
Intra grupos	26.4035	12	2.20029		
Total (Corr.)	1099.15	15			

Pruebas de Múltiple Rangos para BM por Temperatura

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Temperatura</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
65	4	21.1545	X
75	4	25.4518	X
85	4	27.5825	X
95	4	42.8678	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
65 - 75	*	-4.29725	2.28532
65 - 85	*	-6.428	2.28532
65 - 95	*	-21.7133	2.28532
75 - 85		-2.13075	2.28532
75 - 95	*	-17.416	2.28532
85 - 95	*	-15.2853	2.28532

* indica una diferencia significativa.

h) Solubilidad en BM-OSA

Tabla ANOVA para BM-OSA por Temperatura

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	1405.89	3	468.631	534.71	0.0000
Intra grupos	10.517	12	0.876413		
Total (Corr.)	1416.41	15			

Pruebas de Múltiple Rangos para BM-OSA por Temperatura

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Temperatura</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
65	4	24.8987	X
75	4	25.0798	X
85	4	37.272	X
95	4	47.373	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
65 - 75		-0.181	1.44232
65 - 85	*	-12.3732	1.44232
65 - 95	*	-22.4743	1.44232
75 - 85	*	-12.1922	1.44232
75 - 95	*	-22.2933	1.44232
85 - 95	*	-10.101	1.44232

* indica una diferencia significativa.

ANEXO 5: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA PODER DE HINCHAMIENTO

a) Poder de hinchamiento a 65 °C

Tabla ANOVA para PH65° por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	1287.5	3	429.167	3034.20	0.0000
Intra grupos	1.55588	11	0.141443		
Total (Corr.)	1289.06	14			

Pruebas de Múltiple Rangos para PH65° por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN	3	9.20667	X
BM	4	11.3213	X
AN-OSA	4	24.2785	X
BM-OSA	4	31.8735	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA	*	-15.0718	0.632219
AN - BM	*	-2.11458	0.632219
AN – BM-OSA	*	-22.6668	0.632219
AN-OSA - BM	*	12.9572	0.585321
AN-OSA – BM-OSA	*	-7.595	0.585321
BM – BM-OSA	*	-20.5523	0.585321

* indica una diferencia significativa

b) Poder de hinchamiento a 75 °C

Tabla ANOVA para PH75° por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	2339.28	3	779.759	1983.09	0.0000
Intra grupos	4.32524	11	0.393204		
Total (Corr.)	2343.6	14			

Pruebas de Múltiple Rangos para PH75° por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN	3	10.49	X
BM	4	13.2615	X
BM-OSA	4	35.5258	X
AN-OSA	4	38.3702	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA	*	-27.8802	1.05411
AN - BM	*	-2.7715	1.05411
AN – BM-OSA	*	-25.0358	1.05411
AN-OSA - BM	*	25.1088	0.975915
AN-OSA – BM-OSA	*	2.8445	0.975915
BM – BM-OSA	*	-22.2643	0.975915

* indica una diferencia significativa

c) Poder de hinchamiento a 85 °C

Tabla ANOVA para PH85° por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	3649.08	3	1216.36	669.45	0.0000
Intra grupos	19.9864	11	1.81694		
Total (Corr.)	3669.07	14			

Pruebas de Múltiple Rangos para PH85° por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN	3	13.26	X
BM	4	15.3042	X
BM-OSA	4	43.734	X
AN-OSA	4	47.3625	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA	*	-34.1025	2.26593
AN - BM		-2.04425	2.26593
AN – BM-OSA	*	-30.474	2.26593
AN-OSA - BM	*	32.0583	2.09785
AN-OSA – BM-OSA	*	3.6285	2.09785
BM – BM-OSA	*	-28.4298	2.09785

* indica una diferencia significativa

d) Poder de hinchamiento a 95 °C

Tabla ANOVA para PH95° por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	4705.3	3	1568.43	754.35	0.0000
Intra grupos	22.871	11	2.07918		
Total (Corr.)	4728.17	14			

Pruebas de Múltiple Rangos para PH95° por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM	4	18.8618	X
AN	3	19.0267	X
BM-OSA	4	52.2355	X
AN-OSA	4	56.373	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA	*	-37.3463	2.42394
AN - BM		0.164917	2.42394
AN – BM-OSA	*	-33.2088	2.42394
AN-OSA - BM	*	37.5113	2.24413
AN-OSA – BM-OSA	*	4.1375	2.24413
BM – BM-OSA	*	-33.3738	2.24413

* indica una diferencia significativa

e) Poder de hinchamiento en AN

Tabla ANOVA para PH AN por Temperatura

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	171.233	3	57.0777	681.80	0.0000
Intra grupos	0.669733	8	0.0837167		
Total (Corr.)	171.903	11			

Pruebas de Múltiple Rangos para PH AN por Temperatura

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Temperatura</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
65	3	9.20667	X
75	3	10.49	X
85	3	13.26	X
95	3	19.0267	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
65 - 75	*	-1.28333	0.54478
65 - 85	*	-4.05333	0.54478
65 - 95	*	-9.82	0.54478
75 - 85	*	-2.77	0.54478
75 - 95	*	-8.53667	0.54478
85 - 95	*	-5.76667	0.54478

* indica una diferencia significativa.

f) Poder de hinchamiento en AN-OSA

Tabla ANOVA para PH AN-OSA por Temperatura

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	2247.65	3	749.218	310.17	0.0000
Intra grupos	28.9859	12	2.41549		
Total (Corr.)	2276.64	15			

Pruebas de Múltiple Rangos para PH AN-OSA por Temperatura

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Temperatura</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
65	4	24.2785	X
75	4	38.3702	X
85	4	47.3625	X
95	4	56.373	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
65 - 75	*	-14.0918	2.39447
65 - 85	*	-23.084	2.39447
65 - 95	*	-32.0945	2.39447
75 - 85	*	-8.99225	2.39447
75 - 95	*	-18.0028	2.39447
85 - 95	*	-9.0105	2.39447

* indica una diferencia significativa.

g) Poder de hinchamiento en BM

Tabla ANOVA para PH BM por Temperatura

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	124.679	3	41.5598	287.46	0.0000
Intra grupos	1.73489	12	0.144574		
Total (Corr.)	126.414	15			

Pruebas de Múltiple Rangos para PH BM por Temperatura

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Temperatura</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
65	4	11.3213	X
75	4	13.2615	X
85	4	15.3042	X
95	4	18.8618	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
65 - 75	*	-1.94025	0.585803
65 - 85	*	-3.983	0.585803
65 - 95	*	-7.5405	0.585803
75 - 85	*	-2.04275	0.585803
75 - 95	*	-5.60025	0.585803
85 - 95	*	-3.5575	0.585803

* indica una diferencia significativa.

h) Poder de hinchamiento en BM-OSA

Tabla ANOVA para PH BM-OSA por Temperatura

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	987.488	3	329.163	227.69	0.0000
Intra grupos	17.3479	12	1.44566		
Total (Corr.)	1004.84	15			

Pruebas de Múltiple Rangos para PH BM-OSA por Temperatura

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Temperatura</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
65	4	31.8735	X
75	4	35.5258	X
85	4	43.734	X
95	4	52.2355	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
65 - 75	*	-3.65225	1.85242
65 - 85	*	-11.8605	1.85242
65 - 95	*	-20.362	1.85242
75 - 85	*	-8.20825	1.85242
75 - 95	*	-16.7097	1.85242
85 - 95	*	-8.5015	1.85242

* indica una diferencia significativa.

ANEXO 6: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE ACEITE

Tabla ANOVA para Capacidad de absorción de aceite por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	6301.1	3	2100.37	1909.77	0.0000
Intra grupos	8.79839	8	1.0998		
Total (Corr.)	6309.9	11			

Pruebas de Múltiple Rangos para Capacidad de absorción de aceite por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM-OSA	3	105.201	X
AN	3	112.127	X
AN-OSA	3	120.309	X
BM	3	164.004	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN - AN-OSA	*	-8.18133	1.97457
AN - BM	*	-51.877	1.97457
AN - BM-OSA	*	6.926	1.97457
AN-OSA - BM	*	-43.6957	1.97457
AN-OSA - BM-OSA	*	15.1073	1.97457
BM - BM-OSA	*	58.803	1.97457

* indica una diferencia significativa.

ANEXO 7: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA PROPIEDADES TÉRMICAS

Tabla ANOVA para To por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	4.47575	3	1.49192	16.37	0.0104
Intra grupos	0.3646	4	0.09115		
Total (Corr.)	4.84035	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para To por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM-OSA	2	49.775	X
BM	2	50.555	XX
AN-OSA	2	50.635	X
AN	2	51.865	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN - AN-OSA	*	1.23	0.838241
AN - BM	*	1.31	0.838241
AN - BM-OSA	*	2.09	0.838241
AN-OSA - BM		0.08	0.838241
AN-OSA - BM-OSA	*	0.86	0.838241
BM - BM-OSA		0.78	0.838241

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para Tp por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	9.46963	3	3.15654	6.84	0.0471
Intra grupos	1.84574	4	0.461436		
Total (Corr.)	11.3154	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para Tp por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM-OSA	2	55.3845	X
BM	2	57.167	XX
AN-OSA	2	57.335	X
AN	2	58.417	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN - AN-OSA		1.082	1.88602
AN - BM		1.25	1.88602
AN - BM-OSA	*	3.0325	1.88602
AN-OSA - BM		0.168	1.88602
AN-OSA - BM-OSA	*	1.9505	1.88602
BM - BM-OSA		1.7825	1.88602

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para Tc por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	11.2008	3	3.73361	15.78	0.0111
Intra grupos	0.94655	4	0.236637		
Total (Corr.)	12.1474	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para Tc por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM-OSA	2	61.995	X
BM	2	64.065	X
AN-OSA	2	64.23	X
AN	2	65.255	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN - AN-OSA		1.025	1.35062
AN - BM		1.19	1.35062
AN - BM-OSA	*	3.26	1.35062
AN-OSA - BM		0.165	1.35062
AN-OSA - BM-OSA	*	2.235	1.35062
BM - BM-OSA	*	2.07	1.35062

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para ΔH por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	24.4376	3	8.14586	104.80	0.0003
Intra grupos	0.310897	4	0.0777244		
Total (Corr.)	24.7485	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para ΔH por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM-OSA	2	0.2355	X
BM	2	1.0095	XX
AN-OSA	2	1.187	X
AN	2	4.7615	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN - AN-OSA	*	3.5745	0.77405
AN - BM	*	3.752	0.77405
AN - BM-OSA	*	4.526	0.77405
AN-OSA - BM		0.1775	0.77405
AN-OSA - BM-OSA	*	0.9515	0.77405
BM - BM-OSA		0.774	0.77405

* indica una diferencia significativa.

ANEXO 8: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA PROPIEDADES DE FLUJO (CURVA DE ASCENSO)

Tabla ANOVA para To por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	3.24645	3	1.08215	11.64	0.0191
Intra grupos	0.371717	4	0.0929291		
Total (Corr.)	3.61816	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para To por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM	2	0.047	X
BM-OSA	2	0.557	XX
AN	2	1.3675	XX
AN-OSA	2	1.648	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA		-0.2805	0.846382
AN - BM	*	1.3205	0.846382
AN – BM-OSA		0.8105	0.846382
AN-OSA - BM	*	1.601	0.846382
AN-OSA – BM-OSA	*	1.091	0.846382
BM – BM-OSA		-0.51	0.846382

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para K por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	10.659	3	3.55301	148.69	0.0001
Intra grupos	0.0955795	4	0.0238949		
Total (Corr.)	10.7546	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para K por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM	2	0.3735	X
BM-OSA	2	1.694	X
AN	2	2.1535	X
AN-OSA	2	3.6045	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA	*	-1.451	0.429183
AN - BM	*	1.780	0.429183
AN – BM-OSA	*	0.4595	0.429183
AN-OSA - BM	*	3.231	0.429183
AN-OSA – BM-OSA	*	1.9105	0.429183
BM – BM-OSA	*	-1.3205	0.429183

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para n por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.0296414	3	0.00988046	11.57	0.0193
Intra grupos	0.0034145	4	0.000853625		
Total (Corr.)	0.0330559	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para n por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN-OSA	2	0.5445	X
AN	2	0.574	X
BM-OSA	2	0.602	X
BM	2	0.706	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA		0.0295	0.0811193
AN - BM	*	-0.132	0.0811193
AN – BM-OSA		-0.028	0.0811193
AN-OSA - BM	*	-0.1615	0.0811193
AN-OSA - BM-OSA		-0.0575	0.0811193
BM – BM-OSA	*	0.104	0.0811193

* indica una diferencia significativa.

ANEXO 9: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA PROPIEDADES DE FLUJO (CURVA DE DESCENSO)

Tabla ANOVA para To por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	8.17022	3	2.72341	25.95	0.0044
Intra grupos	0.419738	4	0.104934		
Total (Corr.)	8.58996	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para To por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento (D)</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM	2	0.096	X
BM-OSA	2	0.867	X
AN	2	2.118	X
AN-OSA	2	2.661	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA		-0.543	0.899393
AN - BM	*	2.022	0.899393
AN – BM-OSA	*	1.251	0.899393
AN-OSA - BM	*	2.565	0.899393
AN-OSA – BM-OSA	*	1.794	0.899393
BM – BM-OSA		-0.771	0.899393

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para K por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	5.66363	3	1.88788	172.33	0.0001
Intra grupos	0.043821	4	0.0109553		
Total (Corr.)	5.70745	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para K por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento (D)</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM	2	0.3125	X
BM-OSA	2	1.439	X
AN	2	1.5435	X
AN-OSA	2	2.69	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA	*	-1.1465	0.290604
AN - BM	*	1.231	0.290604
AN – BM-OSA		0.1045	0.290604
AN-OSA - BM	*	2.3775	0.290604
AN-OSA – BM-OSA	*	1.251	0.290604
BM – BM-OSA	*	-1.1265	0.290604

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para n por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.0222344	3	0.00741146	12.27	0.0174
Intra grupos	0.0024165	4	0.000604125		
Total (Corr.)	0.0246509	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para n por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>TRATE (D)</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN-OSA	2	0.593	X
AN	2	0.630	X
BM-OSA	2	0.631	X
BM	2	0.7345	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN – AN-OSA		0.037	0.0682423
AN - BM	*	-0.1045	0.0682423
AN – BM-OSA		-0.001	0.0682423
AN-OSA - BM	*	-0.1415	0.0682423
AN-OSA – BM-OSA		-0.038	0.0682423
BM – BM-OSA	*	0.1035	0.0682423

* indica una diferencia significativa.

ANEXO 10: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA PROPIEDADES DE PERFIL DE PASTA

Tabla ANOVA para Viscosidad pico por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	2.42386E7	3	8.07953E6	3701.53	0.0000
Intra grupos	8731.0	4	2182.75		
Total (Corr.)	2.42473E7	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para Viscosidad pico por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM	2	1015.5	X
AN	2	4131.0	X
BM-OSA	2	5160.0	X
AN-OSA	2	5369.5	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN - AN-OSA	*	-1238.5	129.716
AN - BM	*	3115.5	129.716
AN - BM-OSA	*	-1029.0	129.716
AN-OSA - BM	*	4354.0	129.716
AN-OSA - BM-OSA	*	209.5	129.716
BM - BM-OSA	*	-4144.5	129.716

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para Viscosidad media por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	1.0281E7	3	3.42702E6	481.16	0.0000
Intra grupos	28489.5	4	7122.38		
Total (Corr.)	1.03095E7	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para Viscosidad media por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM-OSA	2	950.5	X
BM	2	999.5	X
AN-OSA	2	1402.5	X
AN	2	3704.0	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN - AN-OSA	*	2301.5	234.316
AN - BM	*	2704.5	234.316
AN - BM-OSA	*	2753.5	234.316
AN-OSA - BM	*	403.0	234.316
AN-OSA - BM-OSA	*	452.0	234.316
BM - BM-OSA		49.0	234.316

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para Breakdown por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	3.01312E7	3	1.00437E7	3703.28	0.0000
Intra grupos	10848.5	4	2712.13		
Total (Corr.)	3.01421E7	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para Breakdown por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM	2	16.0	X
AN	2	427.0	X
AN-OSA	2	3967.0	X
BM-OSA	2	4209.5	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN - AN-OSA	*	-3540.0	144.592
AN - BM	*	411.0	144.592
AN - BM-OSA	*	-3782.5	144.592
AN-OSA - BM	*	3951.0	144.592
AN-OSA - BM-OSA	*	-242.5	144.592
BM - BM-OSA	*	-4193.5	144.592

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para Viscosidad final por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	1.2528E7	3	4.17601E6	986.36	0.0000
Intra grupos	16935.0	4	4233.75		
Total (Corr.)	1.2545E7	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para Viscosidad final por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM	2	1626.0	X
BM-OSA	2	1720.5	X
AN-OSA	2	2471.0	X
AN	2	4728.5	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN - AN-OSA	*	2257.5	180.656
AN - BM	*	3102.5	180.656
AN - BM-OSA	*	3008.0	180.656
AN-OSA - BM	*	845.0	180.656
AN-OSA - BM-OSA	*	750.5	180.656
BM - BM-OSA		-94.5	180.656

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para Setback por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	265084.	3	88361.5	11.61	0.0192
Intra grupos	30451.5	4	7612.88		
Total (Corr.)	295536.	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para Setback por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM	2	626.5	X
BM-OSA	2	770.0	X
AN	2	1024.5	X
AN-OSA	2	1068.5	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN - AN-OSA		-44.0	242.251
AN - BM	*	398.0	242.251
AN - BM-OSA	*	254.5	242.251
AN-OSA - BM	*	442.0	242.251
AN-OSA - BM-OSA	*	298.5	242.251
BM - BM-OSA		-143.5	242.251

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para tiempo pico por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	18.6727	3	6.22423	500.94	0.0000
Intra grupos	0.0497	4	0.012425		
Total (Corr.)	18.7224	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para tiempo pico por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM-OSA	2	3.465	X
AN-OSA	2	3.965	X
BM	2	6.45	X
AN	2	7.0	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN - AN-OSA	*	3.035	0.309484
AN - BM	*	0.55	0.309484
AN - BM-OSA	*	3.535	0.309484
AN-OSA - BM	*	-2.485	0.309484
AN-OSA - BM-OSA	*	0.5	0.309484
BM - BM-OSA	*	2.985	0.309484

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para Temperatura de pasta por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	1303.78	3	434.593	335.27	0.0000
Intra grupos	5.185	4	1.29625		
Total (Corr.)	1308.97	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para Temperatura de pasta por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN-OSA	2	50.1	X
BM-OSA	2	50.1	X
AN	2	66.16	X
BM	2	80.75	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN - AN-OSA	*	16.06	3.16108
AN - BM	*	-14.59	3.16108
AN - BM-OSA	*	16.06	3.16108
AN-OSA - BM	*	-30.65	3.16108
AN-OSA - BM-OSA		0	3.16108
BM - BM-OSA	*	30.65	3.16108

* indica una diferencia significativa.

ANEXO 11: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA PROPIEDADES DE PERFIL DE TEXTURA

Tabla ANOVA para Dureza por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	229868.	3	76622.6	7510.70	0.0000
Intra grupos	40.8072	4	10.2018		
Total (Corr.)	229909.	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para Dureza por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN OSA	2	72.905	X
BM OSA	2	80.855	X
BM	2	382.18	X
AN	2	443.885	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN - AN OSA	*	370.98	8.86806
AN - BM	*	61.705	8.86806
AN - BM OSA	*	363.03	8.86806
AN OSA - BM	*	-309.275	8.86806
AN OSA - BM OSA		-7.95	8.86806
BM - BM OSA	*	301.325	8.86806

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para Adhesividad por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	4.60937E-7	3	1.53646E-7	71.88	0.0006
Intra grupos	8.55E-9	4	2.1375E-9		
Total (Corr.)	4.69487E-7	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para Adhesividad por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM	2	0.00007	X
AN OSA	2	0.000195	X
BM OSA	2	0.000195	X
AN	2	0.000695	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN - AN OSA	*	0.0005	0.000128364
AN - BM	*	0.000625	0.000128364
AN - BM OSA	*	0.0005	0.000128364
AN OSA - BM		0.000125	0.000128364
AN OSA - BM OSA		0	0.000128364
BM - BM OSA		-0.000125	0.000128364

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para Cohesividad por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.1915	3	0.0638333	10.77	0.0219
Intra grupos	0.0237	4	0.005925		
Total (Corr.)	0.2152	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para Cohesividad por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM OSA	2	0.56	X
BM	2	0.6	X
AN OSA	2	0.665	X
AN	2	0.955	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN - AN OSA	*	0.29	0.213715
AN - BM	*	0.355	0.213715
AN - BM OSA	*	0.395	0.213715
AN OSA - BM		0.065	0.213715
AN OSA - BM OSA		0.105	0.213715
BM - BM OSA		0.04	0.213715

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para Elasticidad por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0.00725	3	0.00241667	19.33	0.0076
Intra grupos	0.0005	4	0.000125		
Total (Corr.)	0.00775	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para Elasticidad por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN OSA	2	0.925	X
BM OSA	2	0.93	X
BM	2	0.985	X
AN	2	0.99	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN - AN OSA	*	0.065	0.0310417
AN - BM		0.005	0.0310417
AN - BM OSA	*	0.06	0.0310417
AN OSA - BM	*	-0.06	0.0310417
AN OSA - BM OSA		-0.005	0.0310417
BM - BM OSA	*	0.055	0.0310417

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para Gomosidad por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	194681.	3	64893.6	66.36	0.0007
Intra grupos	3911.86	4	977.965		
Total (Corr.)	198593.	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para Gomosidad por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM OSA	2	44.98	X
AN OSA	2	48.465	X
BM	2	229.765	X
AN	2	423.96	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN - AN OSA	*	375.495	86.8264
AN - BM	*	194.195	86.8264
AN - BM OSA	*	378.98	86.8264
AN OSA - BM	*	-181.3	86.8264
AN OSA - BM OSA		3.485	86.8264
BM - BM OSA	*	184.785	86.8264

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para Masticabilidad por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	193672.	3	64557.3	60.78	0.0009
Intra grupos	4248.79	4	1062.2		
Total (Corr.)	197921.	7			

Pruebas de Múltiple Rangos para Masticabilidad por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM OSA	2	42.01	X
AN OSA	2	44.99	X
BM	2	226.355	X
AN	2	419.71	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN - AN OSA	*	374.72	90.4884
AN - BM	*	193.355	90.4884
AN - BM OSA	*	377.7	90.4884
AN OSA - BM	*	-181.365	90.4884
AN OSA - BM OSA		2.98	90.4884
BM - BM OSA	*	184.345	90.4884

* indica una diferencia significativa.

ANEXO 12: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA ÍNDICE DE EMULSIFICACIÓN

Tabla ANOVA para Índice de emulsificación día 0 por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	11969.1	7	1709.87	13672.41	0.0000
Intra grupos	3.7518	30	0.12506		
Total (Corr.)	11972.9	37			

Pruebas de Múltiple Rangos para Índice de emulsificación día 0 por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN 30	4	42.17	X
AN 50	4	100.0	X
AN-OSA 30	6	100.0	X
AN-OSA 50	4	100.0	X
BM 30	6	100.0	X
BM 50	4	100.0	X
BM-OSA 30	6	100.0	X
BM-OSA 50	4	100.0	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN 30 - AN 50	*	-57.83	0.510692
AN 30 – AN-OSA 30	*	-57.83	0.466196
AN 30 – AN-OSA 50	*	-57.83	0.510692
AN 30 - BM 30	*	-57.83	0.466196
AN 30 - BM 50	*	-57.83	0.510692
AN 30 – BM-OSA 30	*	-57.83	0.466196
AN 30 – BM-OSA 50	*	-57.83	0.510692
AN 50 – AN-OSA 30		0	0.466196

«continuación»

AN 50 – AN-OSA 50		0	0.510692
AN 50 - BM 30		0	0.466196
AN 50 - BM 50		0	0.510692
AN 50 – BM-OSA 30		0	0.466196
AN 50 – BM-OSA 50		0	0.510692
AN-OSA 30 – AN-OSA 50		0	0.466196
AN-OSA 30 - BM 30		0	0.416978
AN-OSA 30 - BM 50		0	0.466196
AN-OSA 30 – BM-OSA 30		0	0.416978
AN-OSA 30 – BM-OSA 50		0	0.466196
AN-OSA 50 - BM 30		0	0.466196
AN-OSA 50 - BM 50		0	0.510692
AN-OSA 50 – BM-OSA 30		0	0.466196
AN-OSA 50 – BM-OSA 50		0	0.510692
BM 30 - BM 50		0	0.466196
BM 30 – BM-OSA 30		0	0.416978
BM 30 – BM-OSA 50		0	0.466196
BM 50 – BM-OSA 30		0	0.466196
BM 50 – BM-OSA 50		0	0.510692
BM-OSA 30 – BM-OSA 50		0	0.466196

* indica una diferencia significativa

Tabla ANOVA para Índice de emulsificación día 1 por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	12856.4	7	1836.63	1663.81	0.0000
Intra grupos	33.1161	30	1.10387		
Total (Corr.)	12889.5	37			

Pruebas de Múltiple Rangos para Índice de emulsificación día 1 por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN 30	4	37.88	X
AN 50	4	92.4625	X
BM 30	6	92.8467	X
AN-OSA 30	6	94.7767	X
AN-OSA 50	4	100.0	X
BM 50	4	100.0	X
BM-OSA 30	6	100.0	X
BM-OSA 50	4	100.0	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN 30 - AN 50	*	-54.5825	1.51726
AN 30 - AN-OSA 30	*	-56.8967	1.38506
AN 30 - AN-OSA 50	*	-62.12	1.51726
AN 30 - BM 30	*	-54.9667	1.38506
AN 30 - BM 50	*	-62.12	1.51726
AN 30 - BM-OSA 30	*	-62.12	1.38506
AN 30 - BM-OSA 50	*	-62.12	1.51726
AN 50 - AN-OSA 30	*	-2.31417	1.38506
AN 50 - AN-OSA 50	*	-7.5375	1.51726
AN 50 - BM 30		-0.384167	1.38506
AN 50 - BM 50	*	-7.5375	1.51726
AN 50 - BM-OSA 30	*	-7.5375	1.38506
AN 50 - BM-OSA 50	*	-7.5375	1.51726
AN-OSA 30 - AN-OSA 50	*	-5.22333	1.38506
AN-OSA 30 - BM 30	*	1.93	1.23883
AN-OSA 30 - BM 50	*	-5.22333	1.38506
AN-OSA 30 - BM-OSA 30	*	-5.22333	1.23883
AN-OSA 30 - BM-OSA 50	*	-5.22333	1.38506
AN-OSA 50 - BM 30	*	7.15333	1.38506

«continuación»

AN-OSA 50 - BM 50		0	1.51726
AN-OSA 50 – BM-OSA 30		0	1.38506
AN-OSA 50 – BM-OSA 50		0	1.51726
BM 30 - BM 50	*	-7.15333	1.38506
BM 30 – BM-OSA 30	*	-7.15333	1.23883
BM 30 – BM-OSA 50	*	-7.15333	1.38506
BM 50 – BM-OSA 30		0	1.38506
BM 50 – BM-OSA 50		0	1.51726
BM-OSA 30 – BM-OSA 50		0	1.38506

* indica una diferencia significativa

Tabla ANOVA para Índice de emulsificación día 14 por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	12368.3	7	1766.91	4234.83	0.0000
Intra grupos	12.517	30	0.417232		
Total (Corr.)	12380.9	37			

Pruebas de Múltiple Rangos para Índice de emulsificación día 14 por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN 30	4	37.79	X
BM 30	6	83.9383	X
AN-OSA 30	6	87.7967	X
AN 50	4	90.1475	X
BM 50	4	94.4375	X
AN-OSA 50	4	100.0	X
BM-OSA 30	6	100.0	X
BM-OSA 50	4	100.0	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN 30 - AN 50	*	-52.3575	0.9328
AN 30 – AN-OSA 30	*	-50.0067	0.851526
AN 30 – AN-OSA 50	*	-62.21	0.9328
AN 30 - BM 30	*	-46.1483	0.851526
AN 30 - BM 50	*	-56.6475	0.9328
AN 30 – BM-OSA 30	*	-62.21	0.851526
AN 30 – BM-OSA 50	*	-62.21	0.9328
AN 50 – AN-OSA 30	*	2.35083	0.851526
AN 50 – AN-OSA 50	*	-9.8525	0.9328
AN 50 - BM 30	*	6.20917	0.851526
AN 50 - BM 50	*	-4.29	0.9328
AN 50 – BM-OSA 30	*	-9.8525	0.851526
AN 50 – BM-OSA 50	*	-9.8525	0.9328
AN-OSA 30 – AN-OSA 50	*	-12.2033	0.851526
AN-OSA 30 - BM 30	*	3.85833	0.761628
AN-OSA 30 - BM 50	*	-6.64083	0.851526
AN-OSA 30 – BM-OSA 30	*	-12.2033	0.761628
AN-OSA 30 – BM-OSA 50	*	-12.2033	0.851526
AN-OSA 50 - BM 30	*	16.0617	0.851526
AN-OSA 50 - BM 50	*	5.5625	0.9328
AN-OSA 50 – BM-OSA 30		0	0.851526
AN-OSA 50 – BM-OSA 50		0	0.9328
BM 30 - BM 50	*	-10.4992	0.851526
BM 30 – BM-OSA 30	*	-16.0617	0.761628
BM 30 – BM-OSA 50	*	-16.0617	0.851526
BM 50 – BM-OSA 30	*	-5.5625	0.851526
BM 50 – BM-OSA 50	*	-5.5625	0.9328
BM-OSA 30 – BM-OSA 50		0	0.851526

* indica una diferencia significativa

Tabla ANOVA para Índice de emulsificación día 28 por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	11744.3	7	1677.76	1844.78	0.0000
Intra grupos	27.2839	30	0.909464		
Total (Corr.)	11771.6	37			

Pruebas de Múltiple Rangos para Índice de emulsificación día 28 por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
AN 30	4	37.57	X
BM 30	6	82.58	X
AN-OSA 30	6	87.1417	X
AN 50	4	88.545	X
BM 50	4	93.93	X
BM-OSA 30	6	94.555	X
AN-OSA 50	4	100.0	X
BM-OSA 50	4	100.0	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN 30 - AN 50	*	-50.975	1.37719
AN 30 – AN-OSA 30	*	-49.5717	1.25719
AN 30 – AN-OSA 50	*	-62.43	1.37719
AN 30 - BM 30	*	-45.01	1.25719
AN 30 - BM 50	*	-56.36	1.37719
AN 30 – BM-OSA 30	*	-56.985	1.25719
AN 30 – BM-OSA 50	*	-62.43	1.37719
AN 50 – AN-OSA 30	*	1.40333	1.25719
AN 50 – AN-OSA 50	*	-11.455	1.37719
AN 50 - BM 30	*	5.965	1.25719

«continuación»

AN 50 - BM 50	*	-5.385	1.37719
AN 50 – BM-OSA 30	*	-6.01	1.25719
AN 50 – BM-OSA 50	*	-11.455	1.37719
AN-OSA 30 – AN-OSA 50	*	-12.8583	1.25719
AN-OSA 30 - BM 30	*	4.56167	1.12447
AN-OSA 30 - BM 50	*	-6.78833	1.25719
AN-OSA 30 – BM-OSA 30	*	-7.41333	1.12447
AN-OSA 30 – BM-OSA 50	*	-12.8583	1.25719
AN-OSA 50 - BM 30	*	17.42	1.25719
AN-OSA 50 - BM 50	*	6.07	1.37719
AN-OSA 50 – BM-OSA 30	*	5.445	1.25719
AN-OSA 50 – BM-OSA 50		0	1.37719
BM 30 - BM 50	*	-11.35	1.25719
BM 30 – BM-OSA 30	*	-11.975	1.12447
BM 30 – BM-OSA 50	*	-17.42	1.25719
BM 50 – BM-OSA 30		-0.625	1.25719
BM 50 – BM-OSA 50	*	-6.07	1.37719
BM-OSA 30 – BM-OSA 50	*	-5.445	1.25719

* indica una diferencia significativa

ANEXO 13: ANOVA SIMPLE Y LSD PARA TAMAÑO DE GOTA DE EMULSIÓN

Tabla ANOVA para Diámetro de gota día 0 por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	34509.1	7	4929.88	1156.78	0.0000
Intra grupos	46.8791	11	4.26174		
Total (Corr.)	34556.0	18			

Pruebas de Múltiple Rangos para Diámetro de gota día 0 por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM OSA 50	2	9.32	X
BM OSA 30	3	14.7567	X
BM 30	3	22.4933	X
BM 50	2	30.085	X
AN OSA 30	3	44.1233	X
AN OSA 50	2	58.005	X
AN 50	2	76.04	X
AN 30	2	157.07	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN 30 - AN 50	*	81.03	4.54372
AN 30 - AN OSA 30	*	112.947	4.14783
AN 30 - AN OSA 50	*	99.065	4.54372
AN 30 - BM 30	*	134.577	4.14783
AN 30 - BM 50	*	126.985	4.54372
AN 30 - BM OSA 30	*	142.313	4.14783
AN 30 - BM OSA 50	*	147.75	4.54372
AN 50 - AN OSA 30	*	31.9167	4.14783

«continuación»

AN 50 - AN OSA 50	*	18.035	4.54372
AN 50 - BM 30	*	53.5467	4.14783
AN 50 - BM 50	*	45.955	4.54372
AN 50 - BM OSA 30	*	61.2833	4.14783
AN 50 - BM OSA 50	*	66.72	4.54372
AN OSA 30 - AN OSA 50	*	-13.8817	4.14783
AN OSA 30 - BM 30	*	21.63	3.70993
AN OSA 30 - BM 50	*	14.0383	4.14783
AN OSA 30 - BM OSA 30	*	29.3667	3.70993
AN OSA 30 - BM OSA 50	*	34.8033	4.14783
AN OSA 50 - BM 30	*	35.5117	4.14783
AN OSA 50 - BM 50	*	27.92	4.54372
AN OSA 50 - BM OSA 30	*	43.2483	4.14783
AN OSA 50 - BM OSA 50	*	48.685	4.54372
BM 30 - BM 50	*	-7.59167	4.14783
BM 30 - BM OSA 30	*	7.33667	3.70993
BM 30 - BM OSA 50	*	13.1733	4.14783
BM 50 - BM OSA 30	*	15.3283	4.14783
BM 50 - BM OSA 50	*	20.765	4.54372
BM OSA 30 - BM OSA 50	*	5.43667	4.14783

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para Diámetro de gota día 1 por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	39057.9	7	5579.7	1389.71	0.0000
Intra grupos	44.1651	11	4.01501		
Total (Corr.)	39102.0	18			

Pruebas de Múltiple Rangos para Diámetro de gota día 1 por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM OSA 50	2	9.41	X
BM OSA 30	3	14.7833	X
BM 30	3	22.9067	X
BM 50	2	30.16	X
AN OSA 30	3	44.2467	X
AN OSA 50	2	58.01	X
AN 50	2	76.065	X
AN 30	2	167.245	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN 30 - AN 50	*	91.18	4.41023
AN 30 - AN OSA 30	*	122.998	4.02597
AN 30 - AN OSA 50	*	109.235	4.41023
AN 30 - BM 30	*	144.338	4.02597
AN 30 - BM 50	*	137.085	4.41023
AN 30 - BM OSA 30	*	152.462	4.02597
AN 30 - BM OSA 50	*	157.835	4.41023
AN 50 - AN OSA 30	*	31.8183	4.02597
AN 50 - AN OSA 50	*	18.055	4.41023
AN 50 - BM 30	*	53.1583	4.02597
AN 50 - BM 50	*	45.905	4.41023
AN 50 - BM OSA 30	*	61.2817	4.02597
AN 50 - BM OSA 50	*	66.655	4.41023
AN OSA 30 - AN OSA 50	*	-13.7633	4.02597
AN OSA 30 - BM 30	*	21.34	3.60094
AN OSA 30 - BM 50	*	14.0867	4.02597
AN OSA 30 - BM OSA 30	*	29.4633	3.60094
AN OSA 30 - BM OSA 50	*	34.8367	4.02597

«continuación»

AN OSA 50 - BM 30	*	35.1033	4.02597
AN OSA 50 - BM 50	*	27.85	4.41023
AN OSA 50 - BM OSA 30	*	43.2267	4.02597
AN OSA 50 - BM OSA 50	*	48.6	4.41023
BM 30 - BM 50	*	-7.25333	4.02597
BM 30 - BM OSA 30	*	8.12333	3.60094
BM 30 - BM OSA 50	*	13.4967	4.02597
BM 50 - BM OSA 30	*	15.3767	4.02597
BM 50 - BM OSA 50	*	20.75	4.41023
BM OSA 30 - BM OSA 50	*	5.37333	4.02597

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para Diámetro de gota día 14 por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	39375.4	7	5625.06	1246.01	0.0000
Intra grupos	49.6589	11	4.51445		
Total (Corr.)	39425.1	18			

Pruebas de Múltiple Rangos para Diámetro de gota día 14 por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM OSA 50	2	9.54	X
BM OSA 30	3	15.4333	X
BM 30	3	23.5967	X
BM 50	2	30.735	X
AN OSA 30	3	44.71	X
AN OSA 50	2	58.155	X
AN 50	2	80.555	X
AN 30	2	167.475	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN 30 - AN 50	*	86.92	4.67649
AN 30 - AN OSA 30	*	122.765	4.26904
AN 30 - AN OSA 50	*	109.32	4.67649
AN 30 - BM 30	*	143.878	4.26904
AN 30 - BM 50	*	136.74	4.67649
AN 30 - BM OSA 30	*	152.042	4.26904
AN 30 - BM OSA 50	*	157.935	4.67649
AN 50 - AN OSA 30	*	35.845	4.26904
AN 50 - AN OSA 50	*	22.4	4.67649
AN 50 - BM 30	*	56.9583	4.26904
AN 50 - BM 50	*	49.82	4.67649
AN 50 - BM OSA 30	*	65.1217	4.26904
AN 50 - BM OSA 50	*	71.015	4.67649
AN OSA 30 - AN OSA 50	*	-13.445	4.26904
AN OSA 30 - BM 30	*	21.1133	3.81834
AN OSA 30 - BM 50	*	13.975	4.26904
AN OSA 30 - BM OSA 30	*	29.2767	3.81834
AN OSA 30 - BM OSA 50	*	35.17	4.26904
AN OSA 50 - BM 30	*	34.5583	4.26904
AN OSA 50 - BM 50	*	27.42	4.67649
AN OSA 50 - BM OSA 30	*	42.7217	4.26904
AN OSA 50 - BM OSA 50	*	48.615	4.67649
BM 30 - BM 50	*	-7.13833	4.26904
BM 30 - BM OSA 30	*	8.16333	3.81834
BM 30 - BM OSA 50	*	14.0567	4.26904
BM 50 - BM OSA 30	*	15.3017	4.26904
BM 50 - BM OSA 50	*	21.195	4.67649
BM OSA 30 - BM OSA 50	*	5.89333	4.26904

* indica una diferencia significativa.

Tabla ANOVA para Diámetro de gota día 28 por Tratamiento

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	39343.2	7	5620.45	1794.99	0.0000
Intra grupos	34.4431	11	3.13119		
Total (Corr.)	39377.6	18			

Pruebas de Múltiple Rangos para Diámetro de gota día 28 por Tratamiento

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
BM OSA 50	2	9.815	X
BM OSA 30	3	16.46	X
BM 30	3	23.9133	X
BM 50	2	31.19	X
AN OSA 30	3	44.9867	X
AN OSA 50	2	58.88	X
AN 50	2	82.485	X
AN 30	2	167.575	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
AN 30 - AN 50	*	85.09	3.89469
AN 30 - AN OSA 30	*	122.588	3.55535
AN 30 - AN OSA 50	*	108.695	3.89469
AN 30 - BM 30	*	143.662	3.55535
AN 30 - BM 50	*	136.385	3.89469
AN 30 - BM OSA 30	*	151.115	3.55535
AN 30 - BM OSA 50	*	157.76	3.89469
AN 50 - AN OSA 30	*	37.4983	3.55535
AN 50 - AN OSA 50	*	23.605	3.89469
AN 50 - BM 30	*	58.5717	3.55535

AN 50 - BM 50	*	51.295	3.89469
AN 50 - BM OSA 30	*	66.025	3.55535
AN 50 - BM OSA 50	*	72.67	3.89469
AN OSA 30 - AN OSA 50	*	-13.8933	3.55535
AN OSA 30 - BM 30	*	21.0733	3.18
AN OSA 30 - BM 50	*	13.7967	3.55535
AN OSA 30 - BM OSA 30	*	28.5267	3.18
AN OSA 30 - BM OSA 50	*	35.1717	3.55535
AN OSA 50 - BM 30	*	34.9667	3.55535
AN OSA 50 - BM 50	*	27.69	3.89469
AN OSA 50 - BM OSA 30	*	42.42	3.55535
AN OSA 50 - BM OSA 50	*	49.065	3.89469
BM 30 - BM 50	*	-7.27667	3.55535
BM 30 - BM OSA 30	*	7.45333	3.18
BM 30 - BM OSA 50	*	14.0983	3.55535
BM 50 - BM OSA 30	*	14.73	3.55535
BM 50 - BM OSA 50	*	21.375	3.89469
BM OSA 30 - BM OSA 50	*	6.645	3.55535

* indica una diferencia significativa.