

# Octenilsuccinato aluminico de almidón de quinua – grado cosmético – y su certificación bajo la denominación de “ingrediente natural”

pags 38-49

Centro de bioprospección e ingeniería química aplicada al estudio de biomoléculas e industria

Línea de investigación: Biomoléculas

Claudio R. Bernal B.♦; Oswaldo E. Cardenas♦♦; Paola A. Daza♦♦♦;

Ana M. Echeverri♦♦♦♦ y Wilson E. Rozo♦♦♦♦♦

Recibido: 3 de agosto de 2014 Aceptado: 5 de diciembre de 2014

## RESUMEN

Se da a conocer el proceso para evaluar/obtener/certificar octenilsuccinato aluminico de almidón de quinua - grado cosmético (OSAIAQ), con la denominación de ingrediente natural. El proceso consistió en dos fases: a) reacción de esterificación, bajo método “*Simila*”; parámetros: tiempo de reacción 4 horas, temperatura de reacción de 35°C, pH de reacción de 8.5 y una concentración de almidón de 35% p/p. “*Similb*” corresponde a la segunda reacción de sustitución fundamentada en *Cosmetic Ingredient Review Expert Panel*, que usa sulfato de aluminio al 2%; requerimiento en cosmética. Para la certificación se debe tener en cuenta algunas reglas de producción: a) Las operaciones de producción de

OSAIAQ, referidas a la fabricación, envasado y embalaje, se efectuaron bajo ficha explicativa TS033. La producción de OSAIAQ involucró procedimientos de trituración, tamización, extracción con agua, decantación, filtración. El procedimiento químico empleado fue el de esterificación. b) Sobre las operaciones de limpieza y desinfección, antes y después, se garantiza la ausencia de contaminación con un producto no conforme, y se reduce el impacto ambiental de la producción del producto final. c) Las condiciones de almacenamiento y de transporte permitieron asegurar trazabilidad completa y eliminar todo riesgo de contaminación, de confusión o de mezcla.

**Palabras claves:** Quinua, Almidón, Octenilsuccinato anhidro de almidón.

- ♦ Docente investigador, MSc. Candidato a doctor, Universidad de Burgos – España. Grupo de Investigación Bioprospección e Ingeniería Química Aplicada a Biomoléculas e Industria – Director Instituto Quinua I+D+I – Fundación Universidad América.
- ♦♦ Docente investigador. Ph. D. Química. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC),
- ♦♦♦ Estudiante co-investigadoras Universidad América.
- ♦♦♦♦ Estudiante co-investigadoras Universidad América.
- ♦♦♦♦♦ Docente investigador. MSc Química. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC),

## ABSTRACT

The process for evaluating/obtain/certify Aluminun Quinoa Starch Octenylsuccinate (AQSO) - cosmetic grade, with the designation of natural ingredient. The process consisted of two phases: a) reaction of esterification, under "Similaa method"; parameters: reaction time 4 hours, reaction temperature of 35 °C, reaction pH of 8.5 and concentration of starch of 35% w/w, b) "Similb" method corresponds to the reaction second substitution based on Cosmetic Ingredient Review Expert Panel, which uses aluminium sulphate to 2%; requirement in cosmetics. For certification must take into account some production rules: a) Production of OQSO operations, relating to the manufacture, packaging and packing, was carried out under explanatory tab TS033. The production of AQSO involved crushing, screening, extraction with water, decanting, filtration procedures. The chemical procedure used was the esterification. b) On the operations of cleaning and disinfection, before and after, guarantee the absence of contamination with a non-compliant product, and reduces the environmental impact of the production of the final product on the operations of cleaning and disinfection, before and after, guarantee the absence of contamination with a non-compliant product, and reduces the environmental impact of the production of the final product. c) Storage and transportation conditions allowed ensuring complete traceability and eliminate any risk of pollution, confusion or mixture.

**Key Words:** Quinoa, Starch, Octenyl Succinic Anhydride Starch

## 1. INTRODUCCIÓN

Por lo general, las actividades de científicas, principalmente las de investigación y el desarrollo tecnológico llevado a cabo por las Universidades; caso de Colombia y, en particular, de la Universidad de América, culminan con la obtención de ingredientes a una escala de laboratorio, los cuales deben cursar un trámite de certificación como materias primas; si se piensa en integrarse a formulaciones de productos comerciales. Este informe presenta el proceso para evaluar/obtener/certificar octenilsuccinato de almidón de quinua - grado cosmético, con la denominación de ingrediente natural.

Las semillas-granos de quinua, o simplemente quinua, es un alimento que fue, en la historia tribal de los Andes Suramericanos, y sigue siendo en la actualidad, la posibilidad para el "aseguramiento alimentario mundial"; conclusiones del Año Internacional de la Quinoa (AIQ) 2013. Se ha diseminado alrededor del mundo, podemos encontrar ensayos del cultivos de quinua y comercial desde Asia y Australia, en Europa y el Reino Unido, en África, Canadá y Estados Unidos, México, Brasil, Chile, Argentina (Rojas, 2011). En Colombia es muy incipiente su cultivo, co-existe un sistema productivo de quinua liderado por pueblos campesinos e indígenas que se debaten entre la violencia, la pobreza y un escaso acompañamiento tecnológico {FormattingCitation}(Bernal, Sandoval, Villegas, & Guerrero, 2013) s.p.

El Centro de Bioprospección e Ingeniería Química Aplicada a Biomoléculas e Industria (BIQA) y el Instituto para la Investigación y el Desarrollo Tecnológico (Quinoa I+D+I) de la Fundación Universidad de América (FUA) viene produciendo evidencias científicas con alto componente de desarrollo tecnológico y de innovación acerca del potencial uso de la quinua más allá de su objeto convencional-alimentario. En tal sentido, la FUA ha iniciado un proceso de socialización de los principales resultados (Bernal et al., 2013). En este informe se presenta la modificación química del almidón de quinua con Octenil Succinato Aluminico para obtener Octenil Succinato Aluminico de Almidón de Quinoa (OSA<sub>AQ</sub>). También se informa el proceso a seguir para que OSA<sub>AQ</sub>; ingrediente de formulaciones cosméticas, pueda certificarse como materia prima bajo la denominación de ingrediente natural.

## Semillas-granos de quinua

El grano de quinua tiene una forma lenticular, con un diámetro entre 1 a 2,5 mm y un espesor de 0,5 mm (Ando et al., 2002). Según el tipo de óvulo, la semilla de quinua es del tipo "campilotropos", es decir, óvulo curvado. En un corte longitudinal del grano de quinua (Pre-

go, Maldonado, & Otegui, 1998) identificaron principalmente tres secciones diferenciadas: **endospermo, perisperma y embrión**. (Rovira, Jaimes, & Bernal, 2012) s.p., desarrollaron un método para fraccionar de manera física al grano de quinua; denominado como método de imbibición inducida y muerte celular por estrés térmico para el fraccionamiento de cereales, sin afectar los contenidos en macro y micronutrientes y fitoconstituyentes logrando obtener dos fracciones primarias, fundamentalmente almidón y un conjunto de tejidos formados por endospermo, embrión, cotiledones y otros tejidos, a manera de bolsas localizados en el perisperma. El conjunto de tejidos fueron denominado por (Rovira et al., 2012) como Fracción Libre de Almidón de Quinua (FSFQ) (por sus siglas en inglés: Fraction Starch-Free Quinoa).

### Almidón de quinua

Como se indica en la patente (Scanlin & Stone, 2009), las características físico-químicas del almidón están bien estudiadas, y señala los siguientes autores: Wolf, M. et al. (1950); Chem. 27: ppg. 219-222; Scarpati de Briceño Briceño (1982) In: Tercer Congreso Internacional de Cultivos Andinos. Ministerio de Asuntos Campesinos y Agropecuarios; la Paz – Bolivia. 8-12(2): ppg. 69-77; Varriano-Marston y de Francisco A. (1984) Food Microstructure 3: ppg. 165-173; Lórenz (1990) Starch/stärk 42(3): pp. 81-86 y, entre otros (Atwell, Patrick, Johnson, & Glass, 1983).

*Caracterización del almidón.* Respecto al tamaño-diámetro de gránulo de almidón de quinua (Ando et al., 2002) determinaron mediante SEM un tamaño entre 0.08-2.0 $\mu$ m y una forma angular y poligonal. Otros autores, p.e. (Prego et al., 1998) respecto al diámetro del gránulo encontraron valores promedio entre 0.5-1.0  $\mu$ m y agregados granulares de tamaño entre 20-25 $\mu$ m. Por su parte (Ruales & Nair, 1994) determinaron un diámetro promedio de 1.3 $\mu$ m (rango 0.6-2.0 $\mu$ m) y agregados de tamaño entre 16-34 $\mu$ m; (Rayner, Timgren, Sjöö, & Dejmek, 2012) en una lectura de SEM

a x5000 encontraron un tamaño de gránulo de 2.3 $\mu$ m; (Lindeboom, Chang, Falk, & Tyler, 2005) determinaron para ocho líneas de quinua un diámetro promedio de 1.5 $\mu$ m y agregados entre 18-20 $\mu$ m de diámetro. Respecto al contenido de amilosa (%), (Lindeboom, 2005) estudiaron 16 genotipos, encontrando un valor promedio de 13.5 (rango, 3.5-19.5%) y un contenido (%) promedio de almidón; en base seca, de 56.3 (rango 52.4-62.5). (Linsberger-Martin, Lukasch, & Berghofer, 2012) realizaron tratamientos de alta presión hidrostática sobre 9 muestras de almidón de quinua, encontrando un valor promedio de diámetro de gránulo de 1.76 $\mu$ m (rango de 1.37-2.38). De la variedad de modificaciones de almidones (BeMiller & Whistler, 2009) y (Chung-wai Chiu & Daniel Solarek, 2009), (“Trabajo de Grado-Obtención SOAS-Q.pdf,” n.d.) realizaron el desarrollo a escala de laboratorio para la obtención de OSA<sub>1</sub>AQ – grado cosmético. De los vacíos encontrados en dicho procedimiento y con el interés de que tal ingrediente obtenga un certificado como materia prima para ser empleado en formulaciones cosméticas se planteó llevar a cabo una revaloración del proceso de obtención del OSA<sub>1</sub>AQ, principalmente, garantizar el grado de sustitución del almidón, las variables de operación, y dar cumplimiento a las exigencias de la certificación y de los ámbitos de aplicación de la norma para un ingrediente cosmético que va a ser cubierto por la Norma.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Materiales

*Las muestras* – semillas-granos de quinua-, tanto en el primer estudio como en la evaluación del mismo fueron adquiridas en el mercado de la ciudad de San Juan de Pasto y fue codificada como Quinoa del Mercado de Pasto – Nariño (QMPN).

*Materiales y reactivos:* fueron proporcionados por los laboratorios de Química de las Universidades América, Pedagógica y Tecnológica

## LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: BIOMOLÉCULAS

de Colombia (UPTC) y de los laboratorios de Biotecnología y Nanotecnología de “TecnoParque” Colombia, Nodo Bogotá. Los reactivos fueron de marca MERK proporcionados por la Universidad de América; Phmetros Beckman – M72; Centrífugas Pselecta-A6; mufla Herasmus B290; viscosímetros Cannon Instrument Company; Termómetros Brixco-Brand Germany (1-200°C); Papel Indicador de pH Merk-Spezialindikator.

*Instrumentación:* fue usado un Espectrofotómetro IR Shimadzu, IR Prestige-21 - Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (Tunja, Colombia). Para el análisis de la estructura y morfología del almidón fue usado un equipo SEM Oxford 7359 (Tunja, Colombia). Fue usado también un difractómetro de rayos X TEL-X-OMETER 580 (Tunja, Colombia). Los análisis microbiológicos se realizaron en el laboratorio ASEBIOL S.A.S. certificado con la ISO 9001, usando el método de siembra en profundidad, recuento en placa, bajo la técnica INVIMA 1998.

## 2.2 Métodos

### 2.2.1 Extracción de almidón

Para la extracción de almidón de quinua realizamos una adaptación de los métodos enunciados por (Lindeboom, 2005) y (Ahamed, Singhal, Kulkarni, & Palb, 1996). Dicha adaptación conlleva (Rovira et al., 2012).sp, a proponer un método que fue definido como método de imbibición inducida y muerte celular por estrés térmico para el fraccionamiento de cereales desarrollado por la Estación Experimental para la Investigación y la producción de prueba - URUK Corporation – Bogotá, Colombia y la Facultad de Ciencias – Área de Tecnología de los Alimentos de la Universidad de Burgos - España. El método consistió en fraccionar con un gradiente de presiones hidrostáticas el grano de quinua sin afectar sus contenidos en macro y micronutrientes y fitoconstituyentes, logrando obtener dos fracciones primarias, fundamentalmente almidón y un conjunto de tejidos formados por endospermo, cotiledones, embrión y otros teji-

dos; que a manera de bolsas están localizados en el perisperma. El almidón extraído se pasa por una cámara de secado a 45°C durante 24 horas, humedad del 12%.

### 2.2.2 Obtención de Octenilsuccinato Aluminico de almidón de Quinua (OSA<sub>AQ</sub>).

La modificación química del almidón de quinua fue realizada bajo el fundamento establecido por (Bernal, Leal, & Garzón, 2009). El proceso consistió en dos fases: la primera fase “*Simila*” es una reacción de esterificación que opta por establecer el mismo procedimiento usado para la modificación de arroz *Indica* (Song, Chen, Ruan, He, & Xu, 2006a); (Bai Yanjie, 2008); (“Trabajo de Grado-Obtención SOAS-Q.pdf,” n.d.) donde los parámetros considerados fueron: tiempo de reacción 4 horas, temperatura de reacción de 35°C, pH de reacción de 8.5 y una concentración de almidón de 35% p/p. La segunda “*Similb*” corresponde a la segunda reacción de sustitución fundamentada en *Cosmetic Ingredient Review Expert Panel*, donde se usa sulfato de aluminio al 2%, teniendo en cuenta que el producto obtenido iba a ser aplicado en la preparación de cremas cosméticas.

Mecanismo de la segunda reacción:

- i.  $Al_2(SO_4)_3 \leftrightarrow Al^{+3} + (SO_4)^{-2}$  (El ión sulfato es débilmente básico)
- ii.  $H_2O + (SO_4)^{-2} \rightarrow HSO_4^- + H^+$
- iii.  $Al^{+3} + H_2O \rightarrow Al(OH)_2 + H_3O^+$  (Disolución de mucha mayor concentración de iones  $H_3O^+$  que iones  $OH^-$ , por esto resulta una disolución ácida)

### 2.3.3 Proceso de certificación de OSA<sub>AQ</sub>, según la Norma COSMOS

Obtener un certificado, o documento que certifica que el producto OSA<sub>AQ</sub> es conforme la norma COSMOS (AISBL, 2013), es el objeto de la certificación. La Norma autoriza la fabricación y la venta del producto. Teniendo en cuenta que

se pretende alguna denominación de producto; por ejemplo, denominación de "natural", el producto OSAAQ se debe apoyar en la Norma Eco-cert: Cosméticos naturales y ecológicos (Eco-cert, 2012). Para el caso de quinua (*Chenopodium quinua* Willd.), esta especie vegetal no está presente en las listas nacionales e internacionales de las especies protegidas (cf. Convención de Washington o el Reglamento (CE) n° 338/97, Lista de especies protegidas en la totalidad del territorio francés: Decreto del 20 de enero 1982).

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Extracción de almidón nativo de quinua

La extracción del almidón de quinua se realizó mediante el método de imbibición inducida y muerte celular por estrés térmico para el fraccionamiento de cereales por (Rovira et al., 2012) s.p. Este método permitió, por un lado, obtener almidón nativo de quinua el cual fue liberado en gran parte de moléculas activas tales como proteínas, ácidos nucleicos, lípidos y minerales. Por otra parte, se obtuvo una fracción de tejidos definidos como FSFQ; que no hacen parte de este informe. En la Figura 1 se muestra

los gránulos de almidón de QMPN con una forma poligonal de un tamaño de partícula entre 1.2 a 1.8  $\mu\text{m}$ ; figura izquierda, en la parte derecha se muestran los gránulos "apilados" formado grupos o agregados de tamaños entre 20 a 25  $\mu\text{m}$ . En la Gráfica 1(A) se muestra un espectro de infrarrojo. Un espectro característico para almidones presenta señales significativas en 3375,43  $\text{cm}^{-1}$  y en 1022,27  $\text{cm}^{-1}$  que representan la vibración de los grupos O-H y los grupos C-O respectivamente. Así mismo, se observa una señal en 1654,92  $\text{cm}^{-1}$  la cual se origina por la presencia de agua enlazada a la molécula de almidón, la señal observada en 2931,80 es característica de la vibración del enlace C-H del carbono saturado.

En la Gráfica 2 se muestra un patrón de difracción de Rayos X del almidón, tanto del nativo como del modificado. Tanto el almidón nativo como el almidón modificado muestran un patrón de rayos x de tipo A, con una fuerte señal en 15°, 17°, 18°, 20° y 23° como lo referencian otros autores (Song et al., 2006; Wang et al., 2011), lo que indica que la estructura cristalina del almidón no se ve afectada por la modificación cuando se tiene un grado de sustitución inferior a 0,019(Wang et al., 2011); por encima de este valor su grado de cristalinidad se ve ligeramente afectado.

Figura 1. Gránulos de almidón nativo de quinua (X10000)

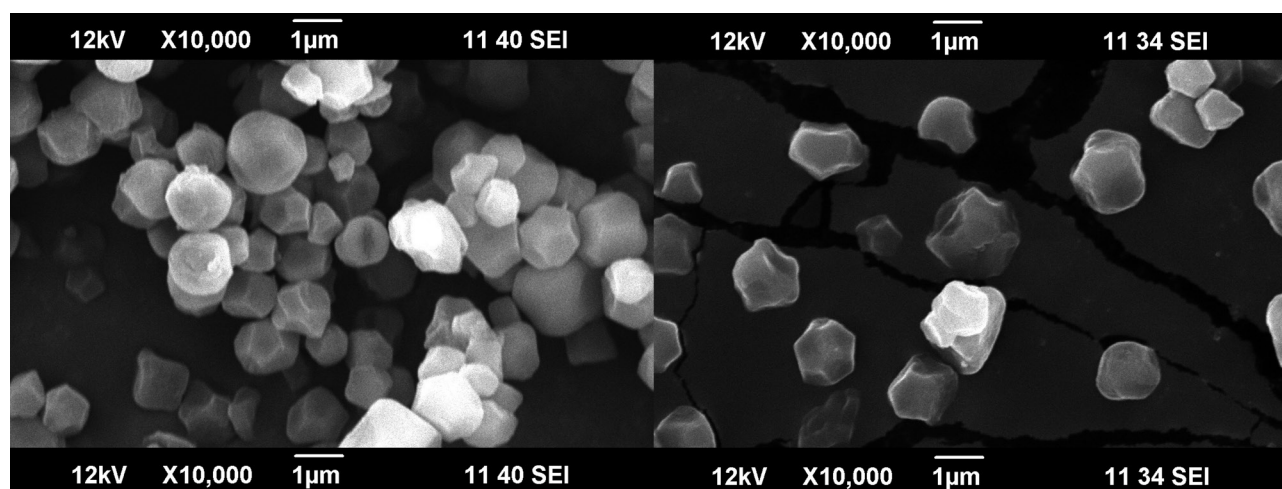


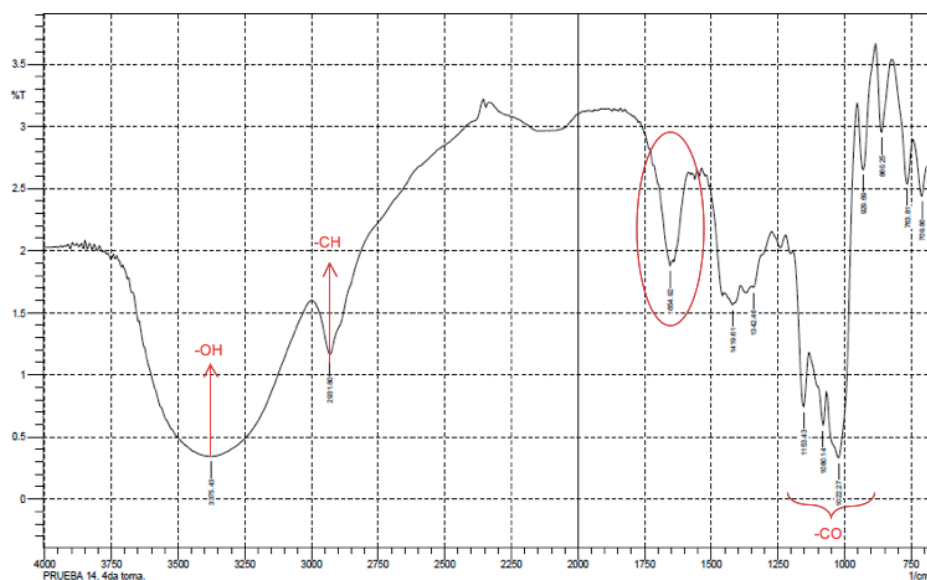
Figura 1. Micrografías de almidón nativo. Ensayos realizados en Universidad de América, Bogotá – Colombia.

### 3.2 Modificación de almidón nativo de quinua en OSA<sub>1</sub>AQ:

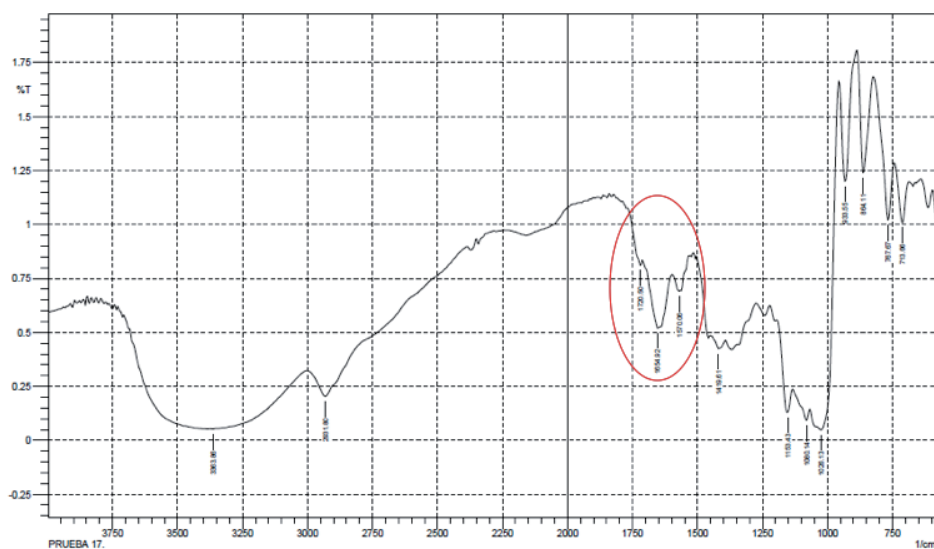
Se tipifica instrumentalmente el producto final modificado mediante métodos instrumentales. En la Gráfica 1B se muestra el espectro de Infrarrojo para el almidón modificado. Com-

parando con el almidón nativo, el espectro observado con el almidón modificado presenta dos nuevas señales de tensión en 1720,50 cm<sup>-1</sup> y 1570,06 cm<sup>-1</sup>, la primera se presenta por los grupos de carbonil ester debidos a la reacción y la segunda señal se da gracias a la tensión asimétrica de la vibración del RCOO<sup>3/4</sup>.

Gráfica 1. Espectro infrarrojo de almidón nativo de quinua y almidón modificado (OSA<sub>1</sub>AQ).



A



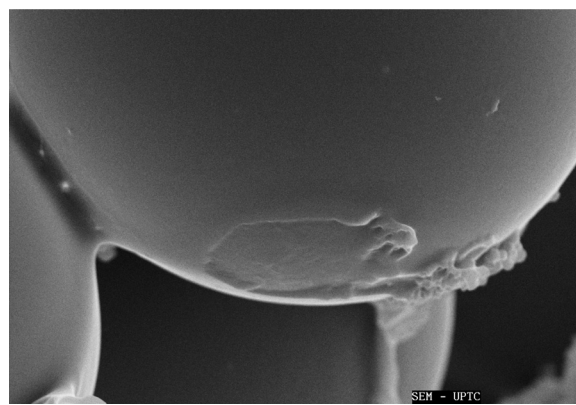
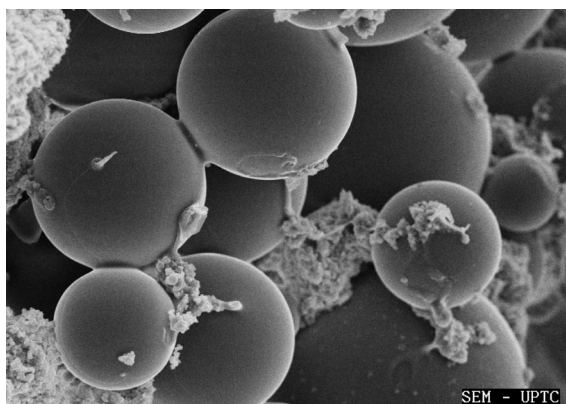
B

Gráfica 1. Espectro infrarrojo de almidón nativo de quinua (A) y almidón modificado de quinua (B). Fuente: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Facultad de Química. Tunja, Boyacá. Colombia.

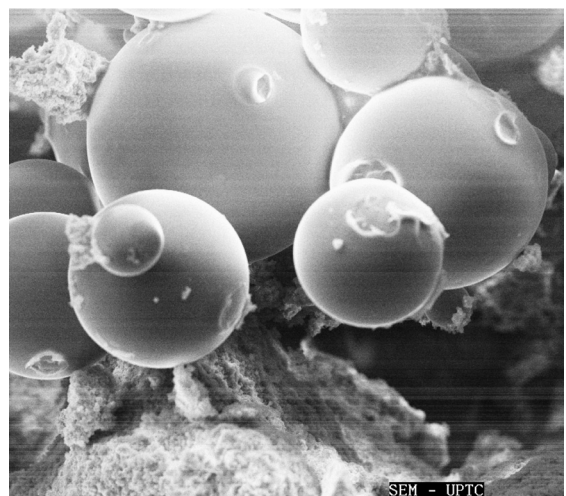
En la Figura 2, por el mismo método de SEM, se observa un estado de hinchamiento del almidón de quinua que fue modificado, donde

se observan los gránulos con diferentes grados de modificación.

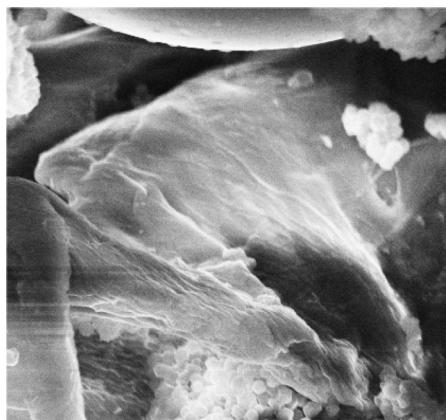
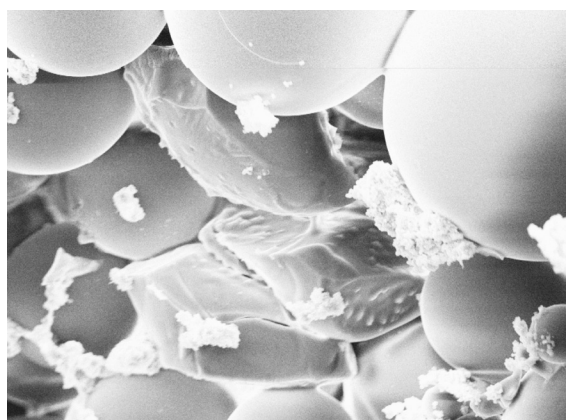
**Figura 2. Gránulos de almidón hinchado (X10000)**



a)



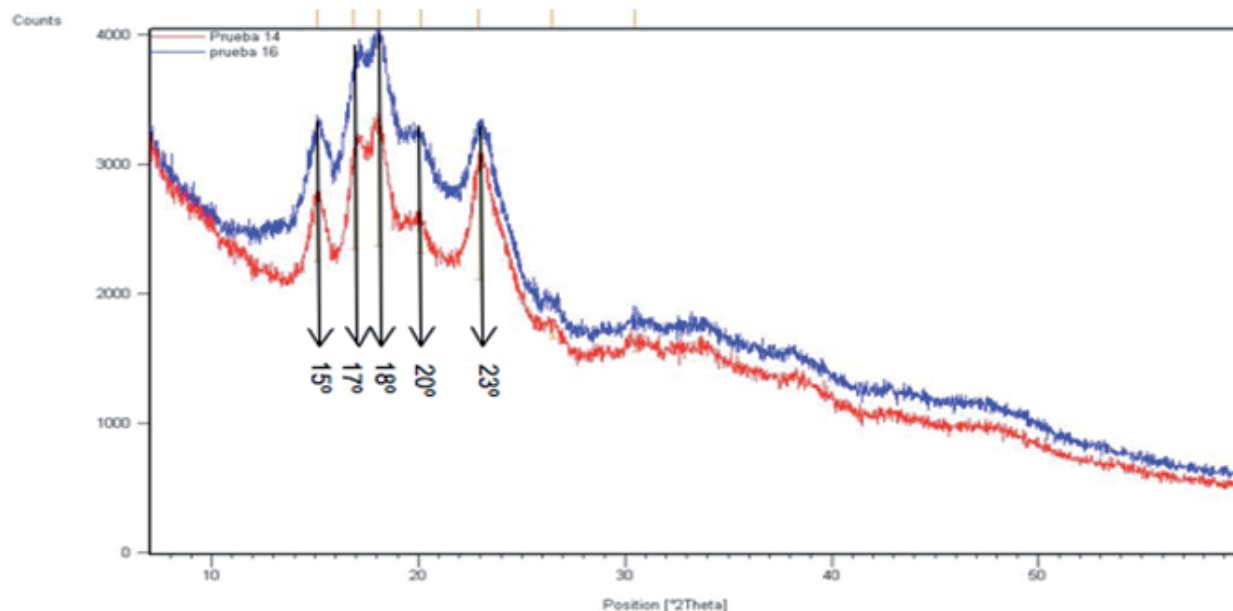
b)



c)

Figura 2. Micrografías de almidón A) DS=0,241 B) DS=0,3469 C) DS=0,4184. Ensayos realizados en Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Facultad de Química – Tunja, Boyacá.

**Gráfica 2. Patrón de difracción de Rayos X de almidón nativo (color rojo – línea inferior) y modificado (color azul-línea superior). Fuente: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Facultad de Química. Tunja. Colombia. Sur América. 2012**



Fuente: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

En la Gráfica 2, Tanto el almidón nativo como el almidón modificado muestran una fuerte señal en 15°, 17°, 18°, 20° y 23° como lo referencian otros autores (Song, Chen, Ruan, He, & Xu, 2006b), lo que indica que la estructura cristalina del almidón no se ve afectada por la modificación cuando se tiene un grado de sustitución inferior a 0,01955; por encima de este valor su grado de cristalinidad se ve ligeramente afectado; por esto no se observan diferencias marcadas en los patrones de difracción. La figura 32 muestra los difractogramas del almidón nativo (color rojo-inferior) y modificado (color azul-superior).

### 3.3. Análisis microbiológicos

En la Tabla 1 se indican los resultados del análisis microbiológico de almidón de quinua- muestras QMPN. Análisis microbiológicos.<sup>1</sup>NTC 4833 Industria de cosméticos y de tocador: Cosméticos en general NTC 4833 Industria de cosméticos y de tocador: Cosméticos para bebés

### 3.4 Reglas de producción de ingrediente OSAIAQ

La lógica de la Norma señala un conjunto de artículos que dan garantía al proceso: en su primera parte, **el ámbito de aplicación**, tiene que ver con los productos cosméticos que se han definido por la reglamentación aplicable a los cosméticos. Esta norma se aplica a los productos cosméticos tal y como se definen en el Reglamento (CE) no 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo del 30 de noviembre de 2009, publicado en el Diario Oficial de la Unión Europea del 22/12/2009 que sustituirá a la Directiva 76/768/CEE del 27 de julio de 76, modificada desde su entrada en vigor: se trata de todas las sustancias o mezclas destinadas a entrar en contacto con las partes superficiales del cuerpo humano (epidermis, sistemas pilosos y capilar, unas, labios y órganos genitales externos) o con los dientes y las mucosas bucales, con objeto, exclusiva o principalmente, de limpiarlos, perfumarlos, modificar su aspecto, protegerlos, mantenerlos en buen estado o co-



**Tabla 1. Resultado de análisis microbiológicos de muestras de quinua**

Análisis	Unidad	Almidón modificado, Octenilsuccinato Alumínico de almidón de Quinua	Método de análisis	Límite <sup>1</sup>	Límite <sup>2</sup>
Aerobios mesófilos	UFC/g	160 C.E.	Siembra en profundidad Recuento en placa Técnica INVIMA 1998	<1000	<100
Coliformes totales		<10 C.E.		<10	<10
Coliformes fecales		<10 C.E.		<10	<10
Escherichia coli		<10 C.E.		<10	<10
Hongos		10 C.E.		<1000	<100
Levaduras		<10 C.E.		<1000	<100
<i>Staphylococcus aureus</i> . Coagulasa positiva	UFC/g	<100 C.E.	Siembra en superficie Recuento en placa Técnica INVIMA 1998	<100	<100

1 NTC 4833 Industria de cosméticos y de tocador: Cosméticos en general

2 NTC 4833 Industria de cosméticos y de tocador: Cosméticos para bebés

Fuente: ASEBIOL S.A.S. Análisis microbiológicos

regir los olores corporales (Capítulo I, Artículo 2 del Reglamento (CE) no 1223/2009). Sobre las **reglas de producción**: a) Las condiciones de almacenamiento y de transporte de OSAAQ deben permitir asegurar trazabilidad completa y eliminar todo riesgo de contaminación, de confusión o de mezcla. b) Acerca de las operaciones de producción de OSAAQ, referidas a la fabricación, envasado y embalaje, éstas fueron efectuadas respetando los procedimientos de fabricación – Ficha explicativa TS033: de acuerdo a los procedimientos físicos autorizados, la producción de OSAAQ involucra procedimientos de trituración, tamización, extracción con agua, decantación, filtración. De los procedimientos químicos, fueron empleados la esterificación. c) Sobre las operaciones de limpieza y desinfección, antes y después, 1) garantizar la ausencia de contaminación con un producto no conforme, y 2) reducir el impacto ambiental de la producción de OSAAQ.

#### 4. DISCUSIÓN

*Caracterización del almidón.* Para la muestra de QMPN y de acuerdo al método de extracción del almidón, nosotros encontramos un valor de 50% en base seca, valor por debajo de los reportado por (Lindeboom, 2005) (Andrea & Acevedo, 2012) y otros autores. Otro de los aspectos de gran interés que presenta el almidón de quinua es el tamaño, siendo uno de los más pequeños en comparación a con quién se lo compara (Medina, 2007), por ejemplo, maíz (12,69 $\mu$ m; rango: 1.72-29.15 $\mu$ m), Yuca (10.38 $\mu$ m; rango: 1.47-23.91 $\mu$ m), papa (15.22 $\mu$ m; rango: 2.02-65.94 $\mu$ m). Respecto al tamaño-diámetro de gránulo de almidón de quinua, en promedio puede decirse que es de aproximadamente 1,77 $\pm$ 0.5 $\mu$ m (rango de 0.08-2.38), pero también forma agregados granulares de diámetro promedio entre 18-26.3 $\mu$ m (Ando et al., 2002; Prego et al., 1998; Ruales & Nair, 1994;

## LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: BIOMOLÉCULAS

Rayner, Timgren, Sjöo, & Dejmek, 2012; Lindeboom, Chang, Falk, & Tyler, 2005; Linsberger-Martin et al., 2012). De las particularidades encontradas tiene que ver con que para las variedades de quinua colombiana no se tienen reportes y/o por lo menos en las bases de datos investigadas no se reportaron. Nosotros investigamos un producto comercial del mercado en Pasto (Nariño) que lo codificamos como (QMPN). Al igual que (Rovira, Jaimes, Diez, & Bernal, 2014) que investigaron 6 productos comerciales (tres del Ecuador, dos del mercado de Burgos; España y uno del mercado de pasto) y tres variedades suministradas por investigador Nariñence (Colombia): Aurora, Tunkuhuan, Piartal y (Ramirez, Duarte, & Bernal, 2014) que estudiaron productos comerciales del mercado de Pasto, Cauca, Cundinamarca y Boyacá, nosotros determinamos para QMPN, usando SEM, un tamaño diámetro-promedio de gránulo de almidón  $1.5\mu\text{m}$  (rango de  $1.2\text{-}1.8\mu\text{m}$ ), valor que se encuentra en el rango promedio; tal como se muestra en la Figura 1. La forma angular y poligonal del gránulo también coincide con lo reportado por la literatura. Sobre el contenido de amilosa y amilopectina, nosotros encontramos un valor de 12.8 % de amilosa; valor próximo al reportado, por ejemplo por (Lindeboom, 2005) que estudiaron 16 genotipos, encontrando un valor promedio de 13.5 (rango, 3.5-19.5%) y un contenido (%) promedio de almidón; en base seca, de 56.3 (rango 52.4-62.5).

Al comparar estos valores con los obtenidos por (Song et al., 2006a) y (Song et al., 2006b) tanto para el almidón nativo como para el modificado, se observa que los valores coinciden con los reportados por estos autores para la modificación de arroz y de papa, respectivamente. En la Gráfica 1, a y b se señala la región donde se observan los cambios debidos a la modificación química, confirmando que la reacción de esterificación transcurrió satisfactoriamente.

Difracción de Rayos X para el almidón de quinua nativo y modificado. La estructura crista-

lina del almidón no se ve afectada por la modificación cuando se tiene un grado de sustitución inferior a 0,01955; por encima de este valor su grado de cristalinidad se ve ligeramente afectado; por esto no se observan diferencias marcadas en los patrones de difracción

Por definición, OctenilSuccinato Aluminico de Almidón de Quinua – OSA<sub>A</sub>Q es un ingrediente de origen natural, posee la categoría de vegetal y, de acuerdo al procedimiento utilizado, es un ingrediente procedente de una transformación química (Decretos del 6 de febrero de 2001 – cf. Artículo V.A del prólogo). El procedimiento químico autorizado para la modificación del OSA<sub>A</sub>Q, y que aparece en la lista de procesos físicos y químicos, es el de esterificación/transesterificación; eterificación. De los procesos físicos autorizados y empleados están el de trituración, centrifugación, decantación y desecación-secado.

OSA<sub>A</sub>Q es un ingrediente que se obtiene a escala de laboratorio, las reglas de producción del ingrediente se mantuvieron; en su proporción, las cuales consistieron en las operaciones de limpieza y desinfección, principalmente garantizando la ausencia de contaminación y minimizando el impacto ambiental de la producción. Las operaciones de producción (fabricación, envasado y embalaje) fueron adoptadas en la escala empleada, y finalmente, las reglas para el almacenamiento y transporte de los ingredientes fueron adoptadas en la medida de que el lote producido (un lote) ha sido empleado en calidad de muestras itinerantes. Esto permitió evitar, en el futuro y a una escala mayor, riesgos de contaminación, confusión y mezcla. Así mismo, llevar a cabo actividades de trazabilidad, control de flujos, las medidas de protección del medio ambiente cercano (gestión de vertidos y de residuos) gestión de calidad tal y como lo propone la ISO 22716 y otros esquemas como el Consorcio Británico de venta al por menor (BRC, por sus siglas en inglés: British Retail Consortium) respecto a la fabricación, envasado, pruebas y transporte <http://www.sgs.co/es-es/>

## 5. CONCLUSIONES

En la evaluación del proceso de modificación química se detectaron los parámetros no tenidos en cuenta y aquellos que conllevaron a un error en el proceso, dentro de estos encontramos que los de mayor relevancia son: el grado de pureza de los reactivos que genera desde un inicio errores; la concentración y cantidad de la solución de hidróxido de sodio que reacciona, debido a que si se agrega en exceso se pueden desplazar la reacción hacia los productos indeseados; las condiciones a las cuales se realiza la centrifugación y los lavados para la eliminación de residuos del proceso, pues una baja velocidad de centrifugación no permite que las partículas de almidón se precipiten y se puedan separar del líquido sobrenadante.

Teniendo en cuenta la evaluación realizada al método de modificación, se propone el nuevo protocolo de obtención del Octenilsuccinato Aluminico de almidón de quinua, teniendo un proceso que alcanza una eficiencia de 95,277%, con un máximo grado de sustitución de 0,0228 y un contenido de aluminio de 0,28%, lo cual no supera los límites establecidos por la normativa

Tras haber realizado la caracterización del almidón modificado se verifica que las reacciones

si transcurrieron de manera correcta, lo cual se corrobora mediante diferentes análisis como los son: espectroscopia infrarroja, donde se observan las señales de los grupos Ester ( $1720.50\text{cm}^{-1}$ ) que se generan tras la primera modificación; microscopia de barrido electrónico, donde se observan cambios moderados en la estructura de los gránulos de almidón, teniendo que a medida que aumenta el grado de sustitución se presentan mayores aglomeraciones y deformaciones de la partícula; difracción de rayos X, donde se presentan leves cambios en la estructura cristalina del almidón, lo que indica que la modificación no afecta en gran medida este parámetro; la transmitancia de luz mostró que una vez se da la modificación del almidón, las propiedades de pasta cambian, teniendo un aumento en la fluidez y la claridad de esta; absorción atómica demostrando que la segunda reacción se llevó a cabo satisfactoriamente.

La característica principal que poseen los gránulos de almidón es su tamaño, siendo éstos uno de los más pequeños que existen en la naturaleza y, además de su tamaño y forma angulada y poligonal, presentan un grado de homogeneidad; por tamaño, de entre  $1.2 - 1.8\mu\text{m}$ , lo que le permite adquirir la característica smoothness y smooth feel in the mouth, siendo un atributo importante en muchas industrias tales como la cosmética.

## 6. REFERENCIAS CITADAS

- Ahamed, N. T., Singhal, R. S., Kulkarni, P. R., & Palb, M. (1996). Physicochemical and functional properties of Chenopodium quinoa starch, *31*, 99–103.
- AISBL, C.-. COSMOS-standard, cosmetic organic and natural standard. Pub. L. No. EC No. 1223/2009 (2013).
- Ando, H., Chen, Y., Tang, H., Shimizu, M., Watanabe, K., & Mitsunaga, T. (2002). Food Components in Fractions of Quinoa Seed. *Food Sci. Technol. Res.*, *8*(1), 80–84.
- Andrea, P., & Acevedo, D. (2012). No Title.
- Atwell, W., Patrick, B., Johnson, L., & Glass, R. (1983). Characterization of quinoa starch.pdf. *Cereal Chemistry*, *60*(1), 9–11.
- Bai Yanjie. (2008). *Preparation and structure of octenyl succinic anhydride modified waxy maize starch, microporous starch and maltodextrin*. Kansas State University.
- BeMiller, J., & Whistler, R. L. (2009). *Starch, Chemistry and Technology* (Third Edit., p. 879). Amsterdam: Elsevier.
- Bernal, C., Leal, A., & Garzón, J. (2009). Obtención, a escala de laboratorio, de oc-

## LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: BIOMOLÉCULAS

tenilsuccinato aluminico de almidón de quinua, con miras a su utilización en un producto cosmético. *Revista Virtual Pro*, 95, 15–34. Retrieved from <http://www.revistavirtualpro.com/revista/industria-cosmetica/15#2523>

Bernal, C., Sandoval, G., Villegas, E., & Guerrero, A. (2013). Industrialización de la Quinoa en Colombia. In Fundación Universidad de América (Ed.), (pp. 1–33). Bogotá: Submitted for publication.

Chung-wai Chiu, & Daniel Solarek. (2009). Modification of Starches. In Elsevier Inc. (Ed.), *Starch, Chemistry and Technology* (Third Edit., p. 879). Amsterdam.

Ecocert. (2012). Norma ecocert: Cosméticos Naturales y Ecológicos.

Lindeboom, N. (2005). *Studies on the characterization, biosynthesis and isolation of starch and protein from quinoa (Chenopodium quinoa Willd.)*. University of Saskatchewan, Canadá.

Lindeboom, N., Chang, P. R., Falk, K. C., & Tyler, R. T. (2005). Characteristics of Starch from Eight Quinoa Lines. *Cereal Chemistry*, 82(2), 216–222.

Linsberger-Martin, G., Lukasch, B., & Berghofer, E. (2012). Effects of high hydrostatic pressure on the RS content of amaranth, quinoa and

wheat starch. *Starch - Stärke*, 64(2), 157–165. doi:10.1002/star.201100065

Medina, J. A. (2007). Caracterización morfológica del granulo de almidón nativo: Apariencia, forma, tamaño y su distribución, 56–62.

Prego, I., Maldonado, S., & Otegui, M. (1998). Seed Structure and Localization of Reserves in *Chenopodium quinoa*. *Annals of botany*, 82, 481–488.

Ramirez, L., Duarte, P., & Bernal, C. (2014). *Obtención de Carboximetil Almidón de Quinoa, a Escala de Laboratorio, a partir de almidón nativo de Chenopodium Quinoa (Wild.), para uso en la industria de hidrocarburos como aditivo en fluidos de perforación*. Fundación Universidad de América.

Rayner, M., Timgren, A., Sjö, M., & Dejmeck, P. (2012). Quinoa starch granules: a candidate for stabilising food-grade Pickering emulsions. *Journal of the science of food and agriculture*, 92(9), 1841–7. doi:10.1002/jsfa.5610

Rojas, W. (2011). *La quinoa: Cultivo milenario para contribuir a la seguridad alimentaria mundial* (p. 63). United States.

Rovira, J., Jaimes, I., & Bernal, C. (2012). Método de Imbibición Inducida y Muerte Celular por Estres Térmico en Granos de Cereales. Colombia, España.

Rovira, J., Jaimes, I., Diez, A., & Bernal, C. (2014). QUINUA, para la alimentación y la salud. Burgos, España.

Ruales, J., & Nair, B. M. (1994). Properties of starch and dietary fibre in raw and processed quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd.) seeds. *Plant Foods for Human Nutrition*, 45, 223–246.

Scanlin, L., & Stone, M. (2009). Quinoa protein concentrate production and functionality. United States.

Song, X., Chen, Q., Ruan, H., He, G., & Xu, Q. (2006a). Synthesis and paste properties of octenyl succinic anhydride modified early Indica rice starch. *Journal of Zhejiang University. Science. B*, 7(10), 800–5. doi:10.1631/jzus.2006.B0800

Song, X., Chen, Q., Ruan, H., He, G., & Xu, Q. (2006b). Synthesis and paste properties of octenyl succinic anhydride modified early Indica rice starch. *Journal of Zhejiang University. Science. B*, 7(10), 800–5. doi:10.1631/jzus.2006.B0800

Trabajo de Grado-Obtención SOAS-Q.pdf. (n.d.).

Wang, X., Li, X., Chen, L., Xie, F., Yu, L., & Li, B. (2011). Preparation and characterization of octenyl succinate starch as a delivery carrier for bioactive food components. *Food Chemistry*, 126(3), 1218–1225. doi:10.1016/j.foodchem.2010.12.006