

Propiedades emulsionantes de una maltodextrina modificada con anhídrido octenil succínico (OSA)

M. Sotelo-Bautista, R. A. González-Soto, L. A. Bello-Pérez

Instituto Politécnico Nacional, CEPROBI, Yautepec, Morelos, México. sotelobm@gmail.com

RESUMEN:

Las mezclas de maltodextrinas (MD)/proteínas son capaces de estabilizar emulsiones debido a sus propiedades anfifílicas, sin embargo, por sí misma la MD no tiene la capacidad de formar emulsiones con sustancias hidrofóbicas, se busca mejorar las características de la MD otorgándole afinidad a sustancias lipídicas. Se modificó MD mediante la reacción con n-octenil succínico (OSA) otorgándole un carácter anfifílico. En la reacción con OSA se utilizó un porcentaje máximo de 3% p/p, se evaluó el GS en la MD mediante la titulación con NaOH, obteniendo un GS de 0.020 ± 0.2 y un %ER de 83.06. Para corroborar que se introdujo la cadena carbonada se evaluó mediante FTIR; los espectros de infrarrojo mostraron bandas de vibración a 1715 y 1724 el cual es representativo para el grupo OSA. Se estableció la concentración de MD (1.5 g MD OSA, 1mL aceite aguacate, 20,000 rpm/8 min) la cual presentó una menor separación de fases de la emulsión durante una hora de reposo y la observación al microscopio mostró gotas de menor tamaño en comparación con las mezclas de MD nativa con proteína. La MD modificada con OSA tiene propiedades emulsionantes, permitiendo la formación de emulsiones estables luego de una hora de reposo.

Palabras clave: maltodextrina, emulsión, modificación

ABSTRACT:

Mixtures of maltodextrins (MD) and proteins are able to stabilize emulsions due to their amphiphilic properties; however, the MD itself does not have the capacity to form emulsions with hydrophobic substances. MD was modified by the reaction with n-octenyl succinic acid (OSA) giving it an amphiphilic character, the aim to improve its characteristics giving it affinity to lipid substances. In the reaction with OSA a maximum percentage of 3% w/w was used, the GS in the MD was evaluated by titration with NaOH, obtaining a GS of 0.020 ± 0.2 and a %ER of 83.06. To corroborate that the carbon chain was introduced, it was evaluated by FTIR. The infrared spectra showed vibration bands at 1715 and 1724 which is representative for the OSA group. The concentration of MD (1.5 g MD OSA, 1mL avocado oil at 20,000 rpm/ 8 min) was established which showed a lower phase separation of the emulsion during one hour of rest. The microscopic observation showed smaller droplets compared to mixtures of native MD with protein. MD modified with OSA has emulsifying properties, allowing the formation of stable emulsions after one hour of rest.

Keywords: Maltodextrin, emulsion, modification

INTRODUCCIÓN

Las emulsiones son mezclas coloidales que constan 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, al ser termodinámicamente inestables, todas las emulsiones requieren la incorporación de productos anfifílicos que contengan en una misma molécula o en un mismo ion, funciones hidrofílicas y funciones hidrófobas. Estos agentes emulsificantes se sitúan en la interfase que separa la fase acuosa de la no acuosa, contribuyendo de esta forma a reducir la inestabilidad termodinámica del sistema. Las emulsiones tienen diversas aplicaciones en la industria alimentaria, ya que un sinnúmero de alimentos son emulsiones o han estado emulsionados en alguna etapa de su producción (Quintanilla *et al.*, 2010). Uno de los aditivos más utilizados en la industria alimentaria son las maltodextrinas (MD), éstas se definen como el producto de la hidrólisis parcial del almidón con un dextrosa equivalente (DE) igual o menor a 20. Siendo el DE una medida del poder reductor del almidón. Las MD contienen productos de degradación lineales de amilosa y amilopectina ramificada, por lo tanto, se consideran como polímeros de D-glucosa unidos por enlaces α -1,4 y α -1,6 (Dokic *et al.*, 1998; Wang y Wang 2000). Las MD se han utilizado para una amplia gama de aplicaciones en la industria alimentaria y han adquirido el estatus de GRAS (21 CFR 184.1444) (Generalmente reconocido como seguro, por sus siglas en inglés) ya que presentan propiedades como agentes de recubrimiento, enmascaradores de sabores y acarreadores de compuestos activos (Raja *et al.*, 1998; Wang y Wang 2000; Nurhadi *et al.*, 2016), debido a sus propiedades funcionales han sido utilizadas para la prevención de cristalización, promoción de la dispersabilidad, control de congelación y agentes de volumen en emulsiones alimentarias. (Pilpel y Rabbani 1988; Chronakis *et al.*, 1998; Dickinson *et al.*, 1995). Las mezclas de MD-Proteínas, han sido utilizadas como agentes emulsificantes en sistemas aceite/agua. Sin embargo, debido a su alto carácter hidrofílico, las MD por sí mismas no pueden interactuar con sustancias lipídicas, por lo cual su uso está restringido.

En la práctica, se han utilizado modificaciones químicas como la acetilación, esterificación y modificación con ácido octenil succínico (OSA) para conferir carácter anfifílico al almidón y sus productos (Song, *et al.*, 2006). En la reacción con OSA ocurre un ataque nucleofílico a la molécula de MD, a través de un enlace éster, cuando se incorporan en sitios -OH disponibles dentro de la molécula de glucosa. Esta sustitución es el promedio de grupos hidroxilos sustituidos por unidad de glucosa, con grupos n-octenil succinilo (Song, *et al.*, 2006). Por todo lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar las propiedades emulsionantes de una MD de almidón de maíz modificada químicamente con OSA y evaluar sus propiedades emulsificantes en un sistema agua-aceite, utilizando como modelo aceite de aguacate.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó Maltodextrinas (MD) de Maíz adquiridas de industrias Amfher Foods, S.A. de C.V. con una dextrosa equivalente (DE) de 20. Aceite de aguacate prensado en frío de Grupo Oleo Lab. Otros productos químicos de grado analítico.

Modificación química de la maltodextrina con anhídrido octenil succínico. Se utilizó la metodología propuesta por Bai y Shi (2011), la cual consistió en disolver 80 g de MD en 150 mL de agua, ajustar el pH a 7.5 con NaOH al 3% 0.1 N p/p. se añadió 3% p/p de anhídrido octenil succínico (OSA) basado en el peso de la MD gota a gota. Manteniendo el pH a 7.5, la reacción se llevó a cabo durante 1.5 h, transcurrido el tiempo se detuvo la reacción adicionando HCl 1 M a pH 6. Posteriormente se liofilizó la muestra y se almacenó para su posterior análisis.

Determinación del grado de sustitución (GS) y eficiencia de reacción (ER). El grado de sustitución (GS) se determinó por la metodología de Timgren (2013) con algunas modificaciones, la cual consistió en pesar 5 gramos de MD modificada y se disolvió en 50 mL de agua, seguidamente se tituló con NaOH 0.1 M hasta que alcanzar un pH de 8.3. El grado de sustitución (GS) y % OSA se expresa como:

$$\frac{162}{1} \quad 1 \quad \text{o} \quad \frac{\text{---}}{\text{---}}$$

Donde 162 = peso molecular de una unidad de glucósido; 210 peso molecular de un grupo octenil succínico; A mL de solución NaOH gastados en la titulación; M molaridad de la solución de NaOH; y W es el peso en base seca de la MD.

La eficiencia de la reacción se define como la relación entre GS actual calculado y el GS teórico, el cual se calcula suponiendo que todo el anhídrido reacciona con el almidón formando derivados de éster.

Análisis por Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier (FT-IR)

El análisis por Espectroscopia (FT-IR) de MD se realizó con la metodología propuesta por Medina *et al.*, (2016) con un FTIR VERTEX-70 provisto de un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (RTA), el equipo se ajustó en transmitancia con un barrido a 100, a una resolución de 1 hasta 4000 ⁻¹. La muestra se colocó sobre el lente del RTA hasta quedar cubierto y posteriormente se fijó el brazo para realizar el análisis.

Determinación de la capacidad emulsionante de las maltodextrinas modificadas. La capacidad emulsionante se determinó por el método propuesto por Timgren (2013), con algunas modificaciones; la MD (0.8 - 2 g) se diluyó en 7 mL de agua destilada y se le adicionó 1 mL de aceite de aguacate teñido con 0.5 mg de colorante rojo 26 liposoluble. Posteriormente se homogenizó a 22,000 rpm durante (18, 8, 4, 2 y 1) min y se observaron los cambios de coloración dentro de la emulsión al tiempo cero y una hora después del experimento.

Microscopia de las emulsiones, morfología de gotas. Se prepararon emulsiones como se describe en el párrafo anterior y se tomó una gota, la cual se colocó en un portaobjetos y se cubrió con un cubre objeto, posteriormente se observó bajo el Microscopio Óptico Nikon Eclipse 80i (Japón), Las imágenes microscópicas se tomaron con una cámara digital acoplada al equipo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Grado de sustitución de maltodextrinas. Para mejorar las propiedades de las MD de maíz, se realizó la modificación química en su estructura obteniendo maltodextrina modificada con el ácido octenil succínico (MDOSA). Se evaluó el GS de la MD lavada con dos tipos de disolventes (metanol y acetona), utilizados para eliminar los residuos de OSA que no reaccionaron con la molécula de MD. El grado de sustitución obtenido en las muestras analizadas se muestra en la tabla 1; el GS para la MD sin lavar fue el más alto, seguido de la MD lavada con acetona y metanol. Aunque en la literatura existen pocos estudios sobre la reacción OSA para MD; el GS de la MD lavada es similar con los reportados por Bai y Shi *et al.*, (2011a, 2013b), que evaluaron los efectos del nivel de OSA en la modificación de MD, reportando un GS de 0.024. La MD al ser soluble en agua, la mayoría de

las moléculas de glucosa están disponibles para la reacción con OSA, sin embargo, la reacción no es homogénea en toda la molécula, debido a que ciertas posiciones tales como la glucosa en el extremo reductor, pueden ser más reactivas que otras unidades de glucosa (Bai y Shi et al., 2011).

Tabla I. Grado de sustitución de maltodextrina modificada con 3% de OSA

Muestra	% OSA	GS	% ER	Lavado
MD1	2.492 ± 0.24	0.020	83.06	--
MD2	0.308 ± 0.10	0.003	10.26	Acetona
MD3	0.238 ± 0.08	0.001	7.93	Metanol

Promedio de 3 repeticiones ± DE

Análisis por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) FT-IR. El análisis de un compuesto por FTIR revela el tipo de moléculas que constituyen el compuesto de interés. La succinilación conduce a la sustitución de grupos hidroxilos en las moléculas de interés con grupos carbonilo de OSA. Los espectros de infra rojo (IR) de las MD se muestran en la figura 1, los cuales mostraron una banda ancha de vibración típica de la MD a longitud de onda de 3300 característica de los grupos (-OH), y en sus regiones típicas a 1158, 1067, 998 y 920 ⁻¹ que se atribuyen a los enlaces (C-O) (Medina *et al.*, 2016). Así mismo se obtuvo un nuevo pico en las MDOSA, a una longitud de banda de 1715 ⁻¹ que se sugiere es el pico representativo para OSA. Song *et al.*, (2006) y Zhang *et al.*, (2011) reportaron el espectro de almidones modificados con OSA los cuales muestra un pico entre 1724 y 1726 ⁻¹ respectivamente, que sugieren la formación de grupos éster

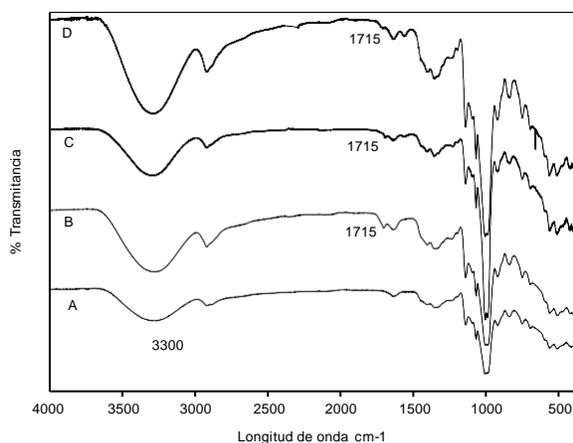


Figura 1. Comparación de los espectros por FTIR de MD lavada con diferentes solventes, A) MD Nativa, B) MD OSA, C) MD OSA Acetona y D) MD OSA Metanol.

carbonilo.

Evaluación de la concentración de MD y tiempo de agitación, en la estabilidad de las emulsiones. Se prepararon diferentes emulsiones con MD nativa y modificada, para evaluar el efecto de la concentración de las MD (0.8, 1.5 y 2 g) y tiempo de agitación (4, 8 y 18 min) a 22,000 rpm, sobre la estabilidad de las emulsiones. En todas las emulsiones se observó que durante la agitación había cambios, produciéndose una aparente separación de fases a tiempos más largos (18 min). Las emulsiones pueden verse afectadas por los esfuerzos de corte que pueden producir ruptura de las micelas y separación de fases. Por ello se evaluó la estabilidad de la emulsión con

tiempos de agitación más cortos (4 y 8 min) a 22,000 RPM (Tabla 2). Después de una hora de reposo, se pudo observar una menor separación de fases en la emulsión hecha con 1.5 g de MD modificada con OSA y 8 min de agitación.

En la literatura se ha reportado el uso de mezclas de MD y proteína de suero de leche (WPI por sus siglas en inglés) para la estabilización de emulsiones (Bae y Lee, 2008). Se hizo una prueba tratando de emular las condiciones que reportan estos autores, utilizando la MD nativa y la MD modificada con OSA. Las observaciones de las emulsiones se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Emulsiones preparadas con maltodextrinas y proteína de suero de leche (WPI) al tiempo cero y con 60 minutos de reposo.

Prueba con 1.5 MDOSA y MD (A) y mezcla de 1.5 MDOSA y MD con 0.15 g de proteína WPI (B), todas adicionadas con 1 ml aceite de aguacate. Agitación por 8 min a 22,000 RPM. Observación al tiempo cero y una hora después.				
Tiempo cero min.			Tiempo de reposo 60 min.	
A	AGUA/ ACEITE	MD NATIVA	MD OSA	
		MD NATIVA	MD OSA	
Tiempo cero min. Tiempo de reposo 60 min.				
			B	
	AGUA/ ACEITE	MD WPI	MD OSA WPI	
		MD WPI	MD OSA WPI	

En la literatura se reporta que una emulsión estable es aquella que no muestra un cambio en la distribución del tamaño de las gotas, o su estado de agregación, o su arreglo espacial en el recipiente, en una escala de tiempo observado (Timgren *et al.*, 2013). Las emulsiones fueron examinadas visualmente con un microscopio óptico de luz visible. En general se observó que el tamaño de las micelas formadas con la MD nativa fue mayor que las de la MD modificada con OSA (Figura 2). Este efecto fue menos visible en las emulsiones preparadas con la mezcla de MD y proteína WPI.

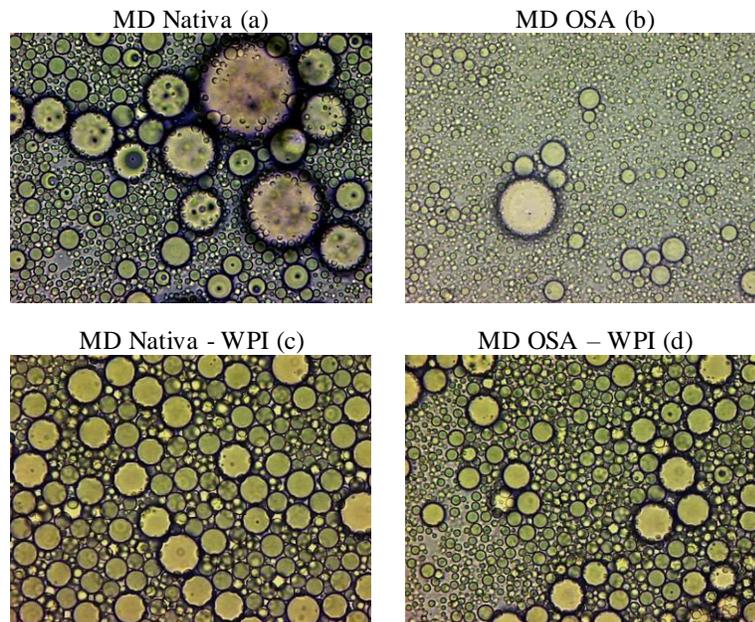


Figura 2. Observación a 40x con el microscopio óptico de las emulsiones con MD nativa (a); MD modificada con OSA (b); MD nativa y proteína WPI (c) y MD modificada con OSA y proteína WPI (d), con 1 ml aceite de

CONCLUSIONES

Con la modificación química de la MD se puede mejorar sus propiedades emulsionantes debido a que se forman gotas más pequeñas, de igual manera se pudo corroborar la introducción de grupo funcional OSA en la molécula de MD por FTIR y se estableció una concentración de MD 1.5%; así como el tiempo de agitación de 8 min, para la preparación de las emulsiones de MDOSA - aceite de aguacate a 22,000 rpm y bajo estas condiciones hubo una menor separación de fases de la emulsión durante una hora de reposo y se formaron gotas de menor tamaño las cuales son dependientes de la concentración de MD.

BIBLIOGRAFÍA

- Bae, E. K., & Lee, S. J. (2008). Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. *Journal of Microencapsulation*, 25(8), 549-560.
- Bai, Y., & Shi, Y. C. (2013). Reaction of octenylsuccinic anhydride with a mixture of granular starch and soluble maltodextrin. *Carbohydrate polymers*, 98(2), 1599-1602.
- Chronakis, I. S. (1998). On the molecular characteristics, compositional properties, and structural-functional mechanisms of maltodextrins: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 38(7), 599-637.
- Dickinson, E., Goller, M. I., & Wedlock, D. J. (1995). Osmotic pressure, creaming, and rheology of emulsions containing nonionic polysaccharide. *Journal of colloid and interface science*, 172(1), 192-202.
- Dokic, P., Jakovljevic, J., & Dokic-Baucal, L. (1998). Molecular characteristics of maltodextrins and rheological behaviour of diluted and concentrated solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 141(3), 435-440.
- Medina, L., Santiago, R., Calderas, F., Gallegos, J. A., González, R. F., Rocha, N. E., & Manero, O. (2016). Microencapsulation by spray drying of laurel infusions (*Litsea glaucescens*) with maltodextrin. *Industrial Crops and Products*, 90, 1-8.
- Nurhadi, B., Roos, Y. H., & Maidannyk, V. (2016). Physical properties of maltodextrin DE 10: Water sorption, water plasticization and enthalpy relaxation. *Journal of Food Engineering*, 174, 68-74.
- Pilpel, N., & Rabbani, M. E. (1988). Interfacial films in the stabilization of sunflower oil in water emulsions with nonionics. *Journal of colloid and interface science*, 122(1), 266-273.
- Quintanilla, M. X., Camacho, B. H., Meraz, L. S., Chanona, J. J., Alamilla, L., Jiménez, A., & Gutiérrez, G. F. (2010). Nanoencapsulation: a new trend in food engineering processing. *Food Engineering Reviews*, 2(1), 39-50.
- Raja, K. C. M., Sankarikutty, B., Sreekumar, M., Jayalekshmy, A., & Narayanan, C. S. (1989). Material characterization studies of maltodextrin samples for the use of wall material. *Starch-Stärke*, 41(8), 298-303.
- 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.
- Timgren, A., Rayner, M., Dejmek, P., Marku, D., & Sjö, M. (2013). Emulsion stabilizing capacity of intact starch granules modified by heat treatment or octenyl succinic anhydride. *Food science & nutrition*, 1(2), 157-171.
- Wang, Y. J., & Wang, L. (2000). Structures and properties of commercial maltodextrins from corn, potato, and rice starches. *Starch-Stärke*, 52 8-9, 96-304.
- 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.