

[S-A]LKIDÓN DE QUINUA, PARA CONFORMAR UN SISTEMA TERNARIO, EN
LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN TIPO PICKERING

ANA MARÍA PÁEZ ÁLVAREZ

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ, D.C
2018

[S-A]LKIDÓN DE QUINUA, PARA CONFORMAR UN SISTEMA TERNARIO, EN
LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN TIPO PICKERING

ANA MARÍA PÁEZ ÁLVAREZ

Proyecto Integral de Grado para optar por el título de
INGENIERO QUÍMICO

Director:

CLAUDIO RAÚL BERNAL BUSTOS

Licenciado en Química

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA

FACULTAD DE INGENIERÍAS

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BOGOTÁ, D.C

2018

Nota de Aceptación

Firma del Director

Firma del Jurado

Firma del Jurado

Bogotá D.C, Junio de 2018

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. Jaime Posada Díaz

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. Luis Jaime Posada García-Peña

Vicerrectora Académica y de Posgrado

Dr. Ana Josefa Herrera Vargas

Decano de Ingenierías

Ing. Julio Cesar Fuentes Arismendi

Director Programa Ingeniería Química

Ing. Leonardo de Jesús Herrera Gutiérrez

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer especialmente a mis padres y hermano que hicieron que este sueño se hiciera realidad; desde que empecé la carrera me han brindado todo su apoyo y acompañamiento en cada decisión de mi vida. Gracias a ellos hoy entrego el trabajo de grado orgullosa de los resultados obtenidos y todo lo que en él pude aprender.

Seguidamente quiero agradecer a todas las personas que hicieron parte de mi carrera y no me dejaron desfallecer en el camino, que aunque en ocasiones se presentaron inconvenientes, ellos me mostraron que con paciencia y calma todo se puede resolver.

Finalmente un agradecimiento a la Universidad de América que me proporcionó todos los conocimientos necesarios para poder culminar mi carrera con éxito; además me encuentro profundamente agradecida con mi director Claudio Raúl Bernal que siempre me acompañó en el área de investigación, permitiéndome desarrollar varios trabajos importantes para el grupo Centro de Bioprospección en Ingeniería Química Aplicada al Estudio de Biomoléculas e Industria que me ayudaron a crecer en el ámbito investigativo.

CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	18
INTRODUCCIÓN	21
OBJETIVOS	22
1. MARCO TEÓRICO	23
1.1 QUINUA	24
1.1.1 Generalidades	24
1.1.2 Características del grano de quinua	24
1.1.2.1 Proteínas de la quinua	25
1.1.2.2 Lípidos de la quinua	26
1.1.2.3 Vitaminas y minerales de la quinua	27
1.2 ALMIDÓN	28
1.2.1 Gelatinización	31
1.2.2 Almidón de quinua	32
1.3 MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN DE QUINUA	33
1.3.1 Octenil succinato anhídrido (OSA)	34
1.3.2 Reacciones para la modificación química	35
1.3.3 Grado de sustitución	36
1.4 EMULSIÓN	37
1.4.1 Emulsión Pickering	38
1.4.2 Agente emulsificante	39
1.4.3 Equilibrio hidrófilo- lipófilo (HLB)	40
1.4.4 Estabilidad de una emulsión	42
1.4.5 GTC 215	43
1.5 AVANCES DE LA INVESTIGACIÓN	44
1.6 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	44
1.6.1 Pautas para el diseño de experimentos	45
1.6.1.1 Planteamiento del problema	46

1.6.1.2. Selección de variable respuesta	46
1.6.1.3 Selección de factores, rangos y niveles	46
1.6.1.4 Elección del diseño de experimentos	47
1.6.1.5 Realizar el experimento	47
1.6.1.6 Análisis estadístico y conclusiones	48
1.6.2 Diseños factoriales	48
1.6.2.1 Efectos de los factores	48
2. MATERIALES Y MÉTODOS	49
2.1 MATERIALES	49
2.1.1 Grano de Quinoa	49
2.1.2 Equipos	49
2.1.3 Reactivos	50
2.2 MÉTODOS	51
2.2.1 Extracción de almidón	51
2.2.1.1 Adecuación de la semilla	51
2.2.1.2 Molienda del grano	52
2.2.1.3 Inicio de extracción	53
2.2.1.4 Sedimentación y filtración	54
2.2.1.5. Secado	54
2.2.1.6 Molienda	54
2.2.1.7 Eliminación de proteínas y lípidos	54
2.2.1.8. Neutralización	55
2.2.1.9 Secado y almacenamiento del almidón	56
2.2.1.10 Rendimiento del proceso de la extracción	57
2.2.2 Caracterización del almidón de quinoa	58
2.2.2.1 Contenido de materia seca	58
2.2.2.2 Contenido de pulpa	59
2.2.2.3 Temperatura de gelatinización	59
2.2.2.4 Índice de absorción de agua, índice de solubilidad en agua y poder de hinchamiento	60
2.2.2.5 Claridad de la pasta	61
2.2.2.6 Acidez titulable y pH	61

2.2.2.7 Contenido de cenizas	62
2.2.2.8 Análisis granulométrico	62
2.2.3 Modificación del almidón	63
2.2.4 Determinación del grado de sustitución	64
2.2.5 Preparación de emulsión tipo Pickering	65
2.2.6 Estabilidad de la emulsión	66
3. MODIFICACIÓN DEL ALMIDÓN DE QUINUA, DISEÑO EXPERIMENTAL	67
3.1 PRE-EXPERIMENTACIÓN	67
3.1.1 Modificación del almidón de quinua	67
3.1.1.1 Factores	70
3.1.1.2 Niveles	70
3.1.1.3 Variable respuesta	70
3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL	71
3.2.1 Experimentación	72
4. EMULSIÓN PICKERING, DISEÑO EXPERIMENTAL	76
4.1 PRE- EXPERIMENTACIÓN	76
4.1.1 Elaboración de la emulsión Pickering	76
4.1.1.1 Factores	79
4.1.1.2 Niveles	79
4.1.1.3 Variable respuesta	79
4.2 DISEÑO EXPERIMENTAL	80
4.2.1 Experimentación	84
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	87
5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL ALMIDÓN DE QUINUA	87
5.1.1 Contenido de materia seca	87
5.1.2 Contenido de pulpa	87
5.1.3 Temperatura de gelatinización	88
5.1.4 Índice de absorción de agua, índice de solubilidad en agua y poder de hinchamiento	88
5.1.5 Claridad de la pasta	89
5.1.6 Acidez titulable y pH	90

5.1.6.1 Acidez titulable	90
5.1.6.2 pH	91
5.1.7 Contenido de cenizas	91
5.1.8 Densidad Aparente	92
5.1.8.1 Densidad aparente aireada	92
5.1.8.2 Densidad aparente empacada	92
5.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL ALMIDÓN DE QUINUA MODIFICADO	93
5.2.1 Contenido de materia seca	93
5.2.2 Contenido de pulpa	93
5.2.3 Temperatura de gelatinización	93
5.2.4 Índice de absorción de agua, índice de solubilidad en agua y poder de hinchamiento	94
5.2.5 Claridad de la pasta	94
5.2.6 Acidez titulable y pH	95
5.2.7 Contenido de cenizas	95
5.2.8 Densidad Aparente	95
5.3 CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL DEL ALMIDÓN NATIVO Y MODIFICADO	95
5.3.1 Espectroscopia Infrarroja (IR)	95
5.3.2 Difracción de rayos X (DRX)	98
5.3.3 Microscopía electrónica de barrida (SEM)	100
5.4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	101
5.4.1 Primer diseño Experimental: modificación química del almidón de quinua	101
5.4.1.1 Modelo matemático	104
5.4.1.2 Optimización de la variable respuesta	104
5.4.2 Segundo diseño experimental: elaboración de una emulsión Pickering	105
5.4.2.1 Modelo matemático	109
5.4.2.2 Optimización de la variable respuesta	109
5.5 ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN PICKERING	110
5.6 PRUEBAS REOLÓGICAS	111
6. CONCLUSIONES	117

7. RECOMENDACIONES	119
BIBLIOGRAFÍA	120
ANEXOS	130

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Origen del agua de los principales cultivos. Huella hídrica verde (Precipitación fluvial), huella hídrica azul (Riego) y huella hídrica gris (Agua para cumplir estándares de calidad).	24
Tabla 2. Comparación de aminoácidos de diferentes alimentos.	26
Tabla 3. Contenido de minerales de la quinua en mg/g materia seca.	27
Tabla 4. Comparación de propiedades de algunos alimentos	29
Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas de octenil succinato anhídrido (OSA)	35
Tabla 6. Relación entre el HLB y su aplicación	41
Tabla 7. Número de grupos representativos para la ecuación de Davies.	42
Tabla 8. Equipos utilizados en la experimentación.	49
Tabla 9. (Continuación)	50
Tabla 10. Reactivos utilizados en la experimentación	50
Tabla 11. Masa retenida del grano molido.	53
Tabla 12. Almidón de quinua retenido por malla	63
Tabla 13. Factores y niveles a evaluar	70
Tabla 14. Matriz de factores y niveles que afectan a la variable respuesta	79
Tabla 15. Resultados obtenidos del almidón modificado	94
Tabla 16. Ángulos de difracción obtenidos a 2θ	99
Tabla 17. Intensidades del almidón nativo y modificado	100
Tabla 18. Resultados obtenidos del diseño de experimentos	102
Tabla 21. Valores de referencia para cuantificar la variable	106
Tabla 23. Análisis ANOVA, obtenido del programa Design Expert 11	107
Tabla 25. Resultados proporcionados por el viscosímetro Brookfield	112
Tabla 26. Datos calculados de los tratamientos M y D	113
Tabla 27. Datos calculados de los tratamientos H y K	113

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Estructura del grano de quinua. (EN) endosperma, (P) perisperma, (PE) pericarpio, (H y S) hacen parte del embrión	25
Figura 2. Estructura química de la amilosa	30
Figura 3. Estructura química de la amilopectina	30
Figura 4. Estructura macromoléculas del almidón	30
Figura 5. Niveles estructurales del almidón, amilosa (amorfa), amilopectina (cristalina)	31
Figura 6. Estructura de Octenil succinato anhídrido	34
Figura 7. Reacciones químicas mediante la modificación con OSA	36
Figura 8. a) Emulsión estabilizada con surfactante. b) Partícula estabilizada	38
Figura 9. Representación gráfica de emulsiones O/W $\theta < 90^\circ$, W/O $\theta > 90^\circ$	39
Figura 10. Tipos de diseños de experimentos	45
Figura 11. Diagrama del proceso de extracción	51
Figura 12. Impurezas retiradas del grano de quinua	52
Figura 13. Horno de convección forzada NABERTHERM	52
Figura 14. Montaje de tamices	54
Figura 15. Suspensión de proteínas y lípidos	55
Figura 16. Lechada de almidón libre de proteínas y lípidos	55
Figura 17. Secado de la lechada de almidón en bandejas	57
Figura 18. Almidón de quinua	57
Figura 19. Almidón con exceso de hidróxido de sodio, no logra su modificación	68
Figura 20. Proceso de modificación de almidón a temperatura mayor a 50°C , se gelatiniza el almidón	69
Figura 21. Almidón gelatinizado e inservible para continuar con el proceso	69
Figura 22. Proceso de modificación del almidón	73
Figura 23. Centrifugación de solución- almidón modificado	74
Figura 24. Almidón modificado sedimentado	74
Figura 25. Almidón modificado, seco a 37°C	74
Figura 26. Filtración al vacío	75
Figura 27. Almidón con agua hirviendo por 20 minutos	75
Figura 28. Separación de fases a temperatura de gelatinización del almidón	78
Figura 29. Fase oleosa a 85°C	85
Figura 30. Fase acuosa a 85°C	85
Figura 31. Elaboración de la emulsión Pickering a 2000rpm	85
Figura 32. Emulsión Pickering	86
Figura 33. Espectro infrarrojo de almidón nativo	97
Figura 34. Espectro infrarrojo de almidón modificado	97
Figura 35. DRX de almidón nativo	98

Figura 36. DRX del almidón modificado químicamente	99
Figura 37. SEM de almidón de quinua a) Nativo b) Modificado a 10000x	101
Figura 38. SEM de almidón de quinua a) nativo b) modificado a 5000x	101
Figura 39. Ciclo 24h a temperatura ambiente y 24h a $-5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$	111
Figura 40. Ciclo de 24h a 50°C y 24h a $-5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. a) en horno a 50°C b) en refrigerador a -5°C	111

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Método experimental para determinar el HLB de la emulsión	41
Ecuación 2. Cálculo del número HLB según Davies	41
Ecuación 3. Determinación de HLB con el peso molecular	42
Ecuación 4. Porcentaje de pérdidas en la molienda	53
Ecuación 5. Rendimiento de la extracción	58
Ecuación 6. Cálculo de porcentaje de materia seca	59
Ecuación 7. Cálculo de porcentaje de contenido de pulpa	59
Ecuación 8. Cálculo de índice de absorción de agua	60
Ecuación 9. Cálculo de índice de solubilidad agua	61
Ecuación 10. Cálculo de poder de hinchamiento	61
Ecuación 11. Cálculo de acidez titulable	62
Ecuación 12. Cálculo de contenido de cenizas	62
Ecuación 13. Cálculo del grado de sustitución	65
Ecuación 14. Cálculo de eficiencia de la reacción	65
Ecuación 15. Modelo matemático del efecto de los factores en la variable respuesta	104
Ecuación 16. Modelo matemático del efecto de los factores en la variable respuesta	109
Ecuación 17. Cambio de unidades de viscosidad	112
Ecuación 18. Cambio de unidades del ritmo cortante	112
Ecuación 19. Cálculo de tensión cortante	112

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Porcentaje de contribución de los factores en la variable respuesta	103
Gráfica 2. Optimización del grado de sustitución	105
Gráfica 3. Porcentaje de contribución de los factores en la variable respuesta	108
Gráfica 4. Interacción de los factores con la variable respuesta	108
Gráfica 5. Optimización de la variable respuesta	110
Gráfica 6. Comportamiento reológico de tensión cortante vs velocidad de deformación a) tratamiento M b) tratamiento D c) tratamiento H d) tratamiento K	114
Gráfica 7. Comportamiento reológico de la viscosidad vs velocidad de deformación a) tratamiento M b) tratamiento D c) tratamiento H d) tratamiento K	114

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Modificación química del almidón	131
Anexo B. Determinación de grado de sustitución	132
Anexo C. Elaboración de emulsión pickering	135
Anexo D. Ficha técnica de octenil succinato anhidrido	136
Anexo E. Ficha técnica hidróxido de sodio	139
Anexo F. Artículo de revisión	141

ABREVIATURAS

CBIQA: centro de Bioprospección en ingeniería química aplicada al estudio de biomoléculas e industria.

OSA: octenil succinato anhídrido.

T_p: temperatura de gelatinización en el pico endotérmico.

O/W: emulsión de aceite en agua.

W/O: emulsión de agua en aceite.

HLB: equilibrio hidrófilo-lipófilo

DS: grado de sustitución

RE: eficiencia de la reacción.

NaOH: hidróxido de sodio

HCl: ácido clorhídrico.

IR: espectroscopia infrarroja.

SEM: microscopía electrónica de barrido.

DRX: difracción de rayos X.

V: volumen.

[S-A]LKIDÓN: almidón de quinua modificado.

[WSO]: sistema ternario de agua-agente surfactante sólido-aceite

θ : ángulo de contacto

GLOSARIO

ALMIDÓN: es un polímero natural que se encuentra compuesto por dos cadenas largas de glucosa; una cadena lineal con enlaces α 1-4, conforma la parte amorfa del almidón, que es llamada amilosa, y la cadena ramificada con enlaces α 1-6 representa la parte cristalina del almidón y es llamada amilopectina.

ALMIDÓN MODIFICADO: es todo almidón que ha sufrido alteraciones para adquirir ciertas propiedades específicas, cambiando sus características fisicoquímicas. La modificación del almidón puede llevarse a cabo por tratamientos térmicos, modificaciones genéticas, enzimáticas o químicas; donde estas últimas son las más utilizadas en las últimas décadas.

GRADO DE SUSTITUCIÓN: permite cuantificar que tanto la molécula de almidón fue modificada, representado por los grupos hidroxilos que fueron sustituidos.

AGENTE SURFACTANTE: también llamado agente tensoactivo o emulsificante y es el encargado de mantener estable la coexistencia de dos fases inmiscibles entre sí, haciendo que se observe como una mezcla homogénea; esto es posible gracias a que cuenta con grupos hidrofóbicos e hidrofílicos en su molécula.

EMULSIÓN: es un sistema bifásico de dos líquidos inmiscibles entre sí, que con ayuda de un agente surfactante se logra una interacción entre las moléculas de las dos fases presentes, permitiendo observar un sistema homogéneo y estable.

EMULSIÓN PICKERING: a diferencia de una emulsión convencional el agente tensoactivo de este tipo de emulsiones son partículas sólidas que se encuentran localizadas en la interface agua- aceite.

EQUILIBRIO HIDRÓFILO- LIPÓFILO: es la capacidad que tiene un agente tensoactivo para dispersarse en una superficie y mantener unidas las dos fases inmiscibles.

RESUMEN

En el grupo de investigación de la universidad América, Centro de Bioprospección en Ingeniería Química Aplicada al Estudio de Biomoléculas e Industria, se ha enfocado en el estudio del almidón de quinua, buscando definir un “patrón de uso”. Dando origen e importancia a este proyecto con la iniciativa de obtener un agente emulsificante de grado cosmético a partir del almidón de quinua, para lo cual se deben realizar cuatro etapas fundamentales que garanticen la aplicación de este surfactante en emulsiones tipo Pickering. Sin embargo, lo desarrollado en este proyecto no incluye la aceptación ni la normatividad para el uso directamente en la piel humana, tampoco asegura las propiedades que pueda brindar la emulsión obtenida.

Para llevar a cabo el proyecto, inicialmente se realiza la extracción del almidón de quinua y su caracterización fisicoquímica; seguidamente se procede a realizar una modificación química que conlleva al planteamiento y desarrollo del primer diseño de experimentos donde se varía la concentración del reactivo Octenil succinato anhídrido y el pH de la reacción. La tercera etapa es la elaboración de la emulsión Pickering con el almidón modificado previamente, utilizándolo como agente surfactante; dando origen así al segundo diseño de experimentos que se desarrolla en el proyecto, en el cual se varía la concentración de surfactante en la emulsión y el porcentaje de la fase oleosa. Finalmente con los mejores resultados encontrados de los diseños de experimentos se realiza una prueba reológica que compruebe el comportamiento viscoelástico característico de una emulsión.

El proyecto de investigación deja ver la influencia que tienen los factores escogidos en cada diseño de experimentos en su variable respuesta, permitiendo obtener un modelo matemático que describe el comportamiento de las variables independientes y de esta manera poder optimizar el proceso prediciendo futuras respuestas al modificar alguno de los factores.

Palabras Clave: quinua, almidón, modificación química, estabilidad, emulsión Pickering.

INTRODUCCIÓN

Actualmente se evidencia envejecimiento prematuro en las personas a causa del cambio climático, ruptura de la capa de ozono, deficiencia en vitamina A, D y C y excesiva exposición a la radiación solar de la población, donde el 90 % de los casos es debido a los rayos UV; por consiguiente, la piel se ve afectada haciendo que los canales de agua de la epidermis se deshidraten rápidamente y el cuerpo presente un resecamiento en la capa externa de la piel. Adicionalmente la industria cosmética utiliza materia prima tóxica para la piel como los poliacrílicos, utilizados como surfactantes, en donde sus monómeros son altamente tóxicos al contacto con la piel y su polimerización deja meros sueltos que pueden ocasionar lesiones a la misma. Además en otros casos se empleaba lauril sulfato de sodio que produce dermatitis, sumado a esto se utiliza como preservante formaldehído o sus derivados siendo altamente irritante para la piel.

Por lo anterior, este proyecto es de gran importancia para la investigación y la sociedad, ya que logró obtener un agente surfactante utilizando materia prima de origen natural a partir de almidón de quinua modificado, que no genera ningún tipo de alteración a la piel según lo reportado en la literatura; lo que permitió obtener una emulsión tipo Pickering estable con propiedades hidratantes previniendo la pérdida de agua excesiva de la piel.

Adicionalmente se realizan pruebas reológicas que confirman su comportamiento como emulsión y se siguen los parámetros descritos por la norma colombiana GTC 215 “guía sobre pruebas de estabilidad. Cosméticos y productos de higiene doméstica” que aprueban la estabilidad que logra tener el agente surfactante natural en una emulsión aceite en agua.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la capacidad del [S-a]lmidón para conformar un sistema ternario del tipo [WSO], en la estabilidad de una emulsión tipo Pickering.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer un estado de arte de los sistemas ternarios [WSO] y su estabilidad respecto al agente emulsificante, según aplicación.
- Preparar [S-a]lmidón de quinua, a partir de gránulos de almidón.
- Elaborar una emulsión del tipo Pickering, empleando como ingrediente [S-a]lmidón.
- Evaluar la estabilidad de la emulsión Pickering respecto a la norma GTC 215.

1. MARCO TEÓRICO

Este primer capítulo pretende exponer información pertinente y relevante de los temas a tratar en el presente trabajo de grado, que abarcan desde el concepto de grano de quinua hasta la elaboración de una emulsión Pickering utilizando el almidón modificado de quinua que se comporta como un agente surfactante.

Actualmente la esperanza de vida aumenta con el tiempo, mientras que la tasa de fecundidad disminuye, haciendo que la población esté comprendida; mayoritariamente, por la comunidad adulta, en donde los mayores de 60 años representan un 12.3% de toda la población mundial y llegando; en el futuro, al 21.5% en el año 2050^{1,2}. Sumado a lo anterior se evidencia envejecimiento prematuro a causa del cambio climático, ruptura de la capa de ozono, excesiva exposición a la radiación solar de la población (turismo, comercio, deporte, etc.), deficiencia en vitamina A,D y C³, en donde el 90 % de los casos es debido a los rayos UV ^{4,5}, que deteriora la producción de colágeno, y a la vez es deteriorado debido a que los radicales libres toman su electrón faltante, haciendo que la piel pierda elasticidad y comiencen aparecer arrugas y sequedad en la misma⁶; en donde personas de 20 años reflejan las primeras marcas en el área de los párpados, la piel más delgada, mostrando unas finas arrugas alrededor de los ojos; a los 30 años, éstas se acentúan más y se comienzan a manifestar pequeños surcos nasogenianos junto con manchas en la piel⁷; de los 40 años en adelante se realzan más las marcas de la edad y se comienzan a reflejar arrugas en el antebrazo, hombros, dorso de la mano, cara y frente⁸.

Como se ve anteriormente, el envejecimiento prematuro no es resultado de la tercera edad, es el cuidado y protección que se tenga de la piel desde los 25 – 30 años de edad que es la época donde comienza la transición y puede acelerarse la vejez.⁹ Calero y compañía aseguran que el 73.6% de las mujeres encuestadas que utilizan cremas humectantes no presentan un envejecimiento acelerado; además coinciden con el instituto gerontológico al demostrar que la cara y el cuello son las áreas más afectadas por los rayos solares, representando un 60% y 52% respectivamente¹⁰.

¹ ORGANIZACIÓN DE CALIDAD REGISTRADA. Índice Global De Envejecimiento 2015. 2015.

² ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD. Envejecimiento y salud. 2018.

³ CALERO ROMERO, Osmara, et al. Envejecimiento prematuro de la piel. 2009. En: UNIVERSITAS. p. 30-33

⁴ SÁNCHEZ ALMANZA, Alejandro. Envejecimiento cutáneo.

⁵ Efectos de la radiación UV en la salud. En: AGENCIA DE PROTECCIÓN AMBIENTAL DE ESTADOS UNIDOS. Octubre 30, 2015.

⁶ MEJÍA, Diandra. Envejecimiento prematuro es prevenible en un 80 %. 2013.

⁷ HERRERA, Hilda. Señales de envejecimiento prematuro. Febrero 26 del 2014.

⁸ INSTITUTO GERONTOLÓGICO. El Envejecimiento Cutáneo.

⁹ ALVARADO GARCÍA, Alejandra María y SALAZAR MAYA, Ángela María. Análisis del concepto de envejecimiento. En: GEROKOMOS. 2014. vol. 25, no. 2, p. 57-62

¹⁰ CALERO ROMERO, Osmara, et al. Op. cit., p. 32.

1.1 QUINUA

1.1.1 Generalidades. La quinua, de nombre científico *Chenopodium quinoa* Willd., ha sido cultivada por lo menos 3000 años atrás, con una amplia adaptación a los diferentes climas, soportando heladas desde -8°C y suelos alcalinos de pH cercano a 8.0, esto dependiendo de la “raza” de la quinua, como lo menciona la FAO. Por lo anterior ésta es cultivada en valles interandinos, altiplano, zonas casi desérticas y también cerca al nivel del mar, en donde su mayor cultivo es en la región andina, que comprende desde Colombia hasta el norte de Argentina.¹¹

Su cultivo en condiciones climáticas adversas, es principalmente gracias a su bajo requerimiento hídrico, puesto que puede cumplir su demanda con el agua proveniente de la lluvia, requiriendo en promedio 3852 litros de agua por cada kilogramo de quinua¹², en la siguiente tabla se evidencia la huella hídrica de los principales cultivos:

Tabla 1. Origen del agua de los principales cultivos. Huella hídrica verde (Precipitación fluvial), huella hídrica azul (Riego) y huella hídrica gris (Agua para cumplir estándares de calidad).

	Quinua	Arroz	Maiz	Trigo	Algodón	Cebada	Caña
Huella hídrica verde	3142	1339	585	1120	5400	255	1206
Huella hídrica azul	157	4986	144	304	3300	18	486
Huella hídrica gris	553	171	171	176	1300	27	108
Total l/kg	3852	6496	900	1600	10000	300	1800

Fuente: Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. El mercado y la producción Perú.¹³

Como se confirma la quinua es el pseudocereal que mayor agua lluvia puede utilizar para su cultivo; y puede ser suficiente para satisfacer su demanda dependiendo de la zona donde se cultive; ya que la raíz de la quinua es muy fibrosa y un exceso de agua hace que la raíz no logre soportar la planta y con vientos fuertes se abata¹⁴; por otro lado si tiene una humedad adecuada, entre el 12%- 14%,¹⁵ en su cultivo puede llegar a alcanzar 1.80 metros de alto.

1.1.2 Características del grano de quinua. La quinua es una semilla, considerada como pseudocereal debido que el almidón es tipo A, además por su alto contenido

¹¹ TAPIA, Mario E. y FRIES, Ana María. Guía de campo de los cultivos andinos. FAO y ANPE. Lima. 2007. p. 74-88.

¹² INSTITUTO INTERAMERICANO DE COOPERACIÓN PARA LA AGRICULTURA. El mercado y la producción de quinua en el Perú. Lima, Perú: 2015. 178 p.

¹³ Ibid., p. 115

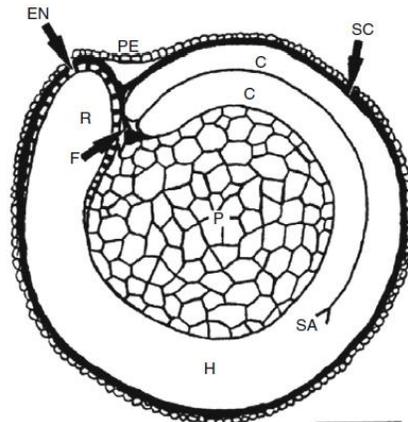
¹⁴ TAPIA, Mario E. y FRIES, Ana María. Op. Cit., p. 75

¹⁵ PANDO, Luz Gómez y CASTELLANOS, Enrique Aguilar. Guía de cultivo de la quinua. FAO. Lima: 2016.

de proteínas (15%)¹⁶, balance adecuado de minerales, vitaminas, lípidos, fibras, aminoácidos, polifenoles, fitoesteroles, flavonoides, ácidos grasos¹⁷, entre otras.

Como se observa la quinua es un grano muy completo de alto nivel nutricional; la cual se compone por tres partes principales, el pericarpio donde se ubican todas las saponinas; el endosperma que está constituido por dos capas de células, en donde los lípidos y proteínas ocupan la mayor parte del citoplasma, por consiguiente los cuerpos proteicos en esta región cambian su tamaño entre 1 y 3 μm , y por último en el interior del grano, el perisperma, que es uniforme con paredes delgadas, se halla el almidón. Además se encuentra el embrión que es el que rodea al perisperma, es el germen del grano que ésta constituido por colitedones, hipocolito y radícula, con algunas trazas de proteínas y lípidos.¹⁸ Todo lo anterior forma la semilla de quinua la cual posee un diámetro entre 1.4 mm a 1.6 mm¹⁹.

Figura 1. Estructura del grano de quinua. (EN) endosperma, (P) perisperma, (PE) pericarpio, (H y S) hacen parte del embrión.



Fuente: Seed Structure and Localization of Reserves in *Chenopodium quinoa*. Prego.²⁰ Sin autorización del autor.

1.1.2.1 Proteínas de la quinua. El contenido proteico de la quinua es mucho más alto que el que se encuentra en otros cereales, aproximadamente 16.3 % en base seca,²¹ el cual hace que tenga un valor nutritivo alto, que se ve afectado dependiendo del cambio climático en donde es cultivada. La quinua tiene un balance inigualable ya que sus proteínas reúnen los aminoácidos esenciales para el ser

¹⁶ ABUGOCH, Lilian. Quinoa (*Chenopodium Quinoa* Willd): Composition, Chemistry, Nutritional, and Functional Properties. En: Anonymous Saint Louis: Academic Press, 2009. ISBN 0120164345

¹⁷ VILCACUNDO, Rubén y HERNÁNDEZ-LEDESMA, Blanca. Nutritional and biological value of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). En: Current Opinion in Food Science. Abr 2017. vol. 14, p. 1-6

¹⁸ PREGO, IMELDA; MALDONADO, SARA y OTEGUI, MARISA. Seed Structure and Localization of Reserves in *Chenopodium quinoa*. En: Annals of Botany. 1998. vol. 82, no. 4, p. 481-488

¹⁹ ABUGOCH, Lilian. Op.Cit., p. 6.

²⁰ PREGO. Op. Cit., p. 482.

²¹ ABUGOCH, Lilian. Op.Cit., p. 6.

humano y las grasas que posee son libres de colesterol.²² Según la FAO la quinua cumple con los requerimientos proteicos de los niños, ya que tienen péptidos bioactivos que le dan propiedades antioxidantes, inmuno-moduladoras, antihipertensivas entre otras²³.

La quinua demuestra ser libre de gluten, ya que tiene bajo porcentaje de prolaminas (entre el 0.5 al 7%) y gran cantidad de albuminas, que comprenden entre el 44 y 77%²⁴. A continuación se presenta una comparación de la cantidad de aminoácidos que tiene la quinua respecto a otros alimentos, que aunque en algunos aminoácidos es mayor en la quinua, en aminoácidos esenciales se observa cómo se encuentra un poco inferior a los demás, sin embargo cumple con los requerimientos mínimos establecidos por la FAO.

Tabla 2. Comparación de aminoácidos de diferentes alimentos.

Amino acid	Quinoa seed	Barley pearled	Soybean raw	Wheat durum
	mg/g protein			
Arginine	77.3	50.1	69.5	83.4
Aspartic acid	80.3	62.5	136.3	94
Cystine	14.4	22.1	12.1	20.5
Glycine	49.2	36.2	38.6	45.5
Glutamic acid	132.1	261.2	151	195.1
Histidine	28.8	22.5	26.7	23.5
Isoleucine	35.7	36.5	44.5	43.2
Leucine	59.5	98.2	72	82.8
Lysine	54.2	37.2	57.8	36.2
Methyonine	21.8	19.2	10.6	23.5
Phenylalanine	42	56.1	49.2	53.5
Serine	40.2	42.2	50	52.6
Threonine	29.8	34	38.6	35.8
Tryptophan	11.8	16.6	12.2	11.5
Tyrosine	18.9	28.7	36.2	33.4
Valine	42.1	49	47.6	61.1
Alanine	41.6	39	42.2	58

Fuente: Lilian Abugoch. Quinoa (*Chenopodium Quinoa Wild*): Composition, chemistry, Nutritional, and Functional Properties.²⁵

1.1.2.2 Lípidos de la quinua. El contenido lipídico de la quinua representa el 7.6% del peso total, con alto contenido de ácidos grasos del 18.9% de la fracción lipídica²⁶, como es el ácido linoleico que cuenta entre el 55-63%, seguidamente del

²² ALADI & FAO (2014). Tendencias y Perspectivas del comercio Internacional de la Quinoa, Citado por Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. El mercado y la producción de quinua en el Perú. 2015. P. 39.

²³ FAO ONU. Principios y aplicación de las nuevas necesidades de energía según el Comité de Expertos, 1985, Citado por Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. El mercado y la producción de quinua en el Perú. 2015. P. 40

²⁴ KOZIOL, M. J. Chemical Composition and Nutritional Evaluation of Quinoa (*Chenopodium quinoa Willd.*).1992.

²⁵ ABUGOCH, Lilian. Op.Cit.,p. 7.

²⁶ PRZYBYLSKI,R.; CHAUHAN,G. S. y ESKIN,N. A. M. Characterization of quinoa (*Chenopodium*

oleico (24.5%), palmítico (9.9%) y en menor cantidad ácido mirístico y esteárico.^{27,28} También en la parte lipídica se encuentran los lípidos neutrales con el 55.9%, donde principalmente se conforman de triglicéridos (73.7%), diglicéridos (20.5%) y monoglicéridos (1.6-3.1%) y la otra parte que componen los lípidos es los lípidos polares con un 25.2%.²⁹

1.1.2.3 Vitaminas y minerales de la quinua. El cuerpo humano requiere de los minerales para su correcto funcionamiento, siendo los principales, calcio, fósforo, potasio, sodio, cloro, azufre, magnesio, manganeso, hierro, yodo, flúor, zinc, cobalto y selenio. En donde el potasio, sodio y cloro tienen la función fisiológica de mantener la presión osmótica en el cuerpo, mientras que el fósforo junto con el calcio le brindan al cuerpo el soporte y firmeza necesarios³⁰. Por lo anterior se atribuye a la quinua un excelente aporte nutricional respecto a los minerales, ya que permiten ser absorbidos fácilmente por el organismo, brindándole las proporciones necesarias para un correcto funcionamiento.

Tabla 3. Contenido de minerales de la quinua en mg/g materia seca.

Minerales	Quinua
Fósforo	387
Potasio	697
Calcio	127
Magnesio	270
Sodio	11.5
Hierro	12
Cobre	3.7
Manganeso	7.5
Zinc	4.8

Fuente: Guido Ayala. Aporte De Los Cultivos Andinos a La Nutrición Humana³¹

quinua) lipids. En: FOOD CHEMISTRY.1994. vol. 51, no. 2, p. 187-192

²⁷ WOOD,S. G., et al. Seed lipid content and fatty acid composition of three quinoa cultivars. En: Journal of Food Composition and Analysis. 1993. vol. 6, no. 1, p. 41-44

²⁸ KOZIOL, M. J. Op. Cit., p. 35.

²⁹ PRZYBYLSKI,R.; CHAUHAN,G. S. y ESKIN,N. A. M. Op.Cit.,p. 189.

³⁰ Food and Agriculture Organization of the United Nations. Capítulo 10, Minerales. Disponible en <http://www.fao.org/docrep/006/w0073s/w0073s0e.htm#TopOfPage>

³¹ AYALA, Guido. Aporte De Los Cultivos Andinos a La Nutrición Humana. En: Raíces andinas-Contribuciones al conocimiento y a la capacitación. 2004. P. 101-112

1.2 ALMIDÓN

Es la fuente principal de reservas energéticas en los vegetales, como lo son las semillas, tubérculos y frutas³². Ha sido utilizado en las industrias de cosméticos, alimentos, polímeros, materiales, entre otras, por sus propiedades como espesante, gelficante y estabilizante.³³

El almidón es un polímero simple que está compuesto por cadenas largas de glucosa, constituidas por dos diferentes distribuciones que le proporcionan al almidón propiedades diferentes, las cuales son la amilosa que representa alrededor del 20 al 30 % y la amilopectina con el 70 al 80%³⁴; cabe resaltar que estos valores varían dependiendo de la fuente del que se extraigan (ver tabla 1). Las características del almidón, hacen que puedan ser usadas en diferentes ámbitos, por lo que se hace tan importante la relación amilosa amilopectina, la cual la primera es la parte amorfa, que es la cadena más larga con enlaces α 1-4 y grado de polimerización de 100 a 1000 unidades de glucosa³⁵ y la segunda le da propiedad de cristalinidad, que presenta enlaces α 1-6 con bastante ramificaciones³⁶ y grado de polimerización de 40000 unidades de glucosa³⁷. En las figuras de la 1 a la 4 se puede evidenciar las moléculas de las cadenas y la estructura dentro del almidón.

³² JOBLING, Steve. Improving starch for food and industrial applications. En: Current Opinion in Plant Biology. 2004. vol. 7, no. 2, p. 210-218

³³ HERNÁNDEZ-MEDINA, Marilyn, et al. Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. En: Ciência E Tecnologia De Alimentos. Sep 2008. vol. 28, no. 3, p. 718-726

³⁴ JOBLING, Steve. Op. Cit., p. 210

³⁵ PINEDA-GOMEZ, P., et al. Papel del agua en la gelatinización del almidón de maíz: estudio por calorimetría diferencial de barrido. En: Ingeniería Y Ciencia. Jun 1, 2010. vol. 6, no. 11, p. 129-141

³⁶ BULÉON, A., et al. Starch Granules: Structure and Biosynthesis. ENGLAND: Elsevier B.V, 1998. p. 85-112

³⁷ PINEDA. Op. Cit., p. 131.

Tabla 4. Comparación de propiedades de algunos alimentos

	Almidón %	Amilosa %	Amilopectina %	T. Gelatinización °C	Tamaño μm
Papa	15-20 ³⁸	21-25 ³⁹	75-79 ⁴⁰	59.3-67.8 ⁴¹	3.79 ⁴²
Arroz	80 ⁴³	17 ⁴⁴	83 ⁴⁵	68-78 ⁴⁶	3-8 ⁴⁷
Yuca	24-30 ⁴⁸	25-30 ⁴⁹	70-75 ⁵⁰	60-67 ⁵¹	16 ⁵²
Maiz	88 ⁵³	20-30 ⁵⁴	70-80 ⁵⁵	62-65.3 ⁵⁶	12 ⁵⁷
Quinua	52.5-69.2 ⁵⁸	12.2 ⁵⁹	87.8 ⁶⁰	50.5 y 61.7 ⁶¹	1-2 ⁶²

³⁸ PARDO CUERVO, Oscar Hernando; CASTAÑEDA MANCIPE, Julio Cesar y ORTIZ, Cesar Armando. Caracterización estructural y térmica de almidones provenientes de diferentes variedades de papa. En: Acta Agronómica. Oct 1, 2013. vol. 62, no. 4, p. 289-295

³⁹ BEMILLER, James y WHISTLER, Roy. Starch Chemistry and Technology. Elsevier, 2009.

⁴⁰ Ibid., p. 519

⁴¹ ZHOU, Nian, et al. Food Chemistry. New York: Nova Publishers, 2017. 9781619421257

⁴² WANG, Dongfeng. Food Chemistry. New York: Nova Publishers, 2017. 9781619421257

⁴³ RATNAYAKE, W. S. y JACKSON, D. S. Sources Processing. 2003. vol. 1, p. 5567-5572

⁴⁴ Ibid., p. 5571.

⁴⁵ Ibid., p. 5571.

⁴⁶ Ibid., p. 5571.

⁴⁷ Ibid., p. 5571.

⁴⁸ RUIZ, Gladys. Polímeros biodegradables a partir del almidón de yuca. 2005.

⁴⁹ MORALES, Esthela. Características de películas, elaboradas a partir de harina de quinua, Almidón modificado de yuca. B - EUMED, 2014.

⁵⁰ Ibid., p. 14.

⁵¹ MENESES, Juliana; CORRALES, Catalina y VALENCIA, Marco. Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. 2007. no. 8, p. 57-67

⁵² JARAMILLO DIAZ, Hobert. Almidón De Yuca. 13 ed. Cali: Universidad Autónoma de Occidente, 1998. p. 35-51

⁵³ BEMILLER, James y WHISTLER, Roy. Op. cit., p. 424.

⁵⁴ WANG, Li-jun, et al. Shear-thickening properties of waxy maize starch dispersions. En: Journal of Food Engineering. 2011. vol. 107, no. 3, p. 415-423

⁵⁵ Ibid., p. 415.

⁵⁶ PINEDA. Op. cit., P. 132

⁵⁷ NARVÁEZ, Ernesto, et al. Efecto del Tamaño del Gránulo de Almidón de Maíz en sus Propiedades Térmicas y de Pastificado. 2007.

⁵⁸ ABUGOCH, Lilian. Op.Cit., p. 11.

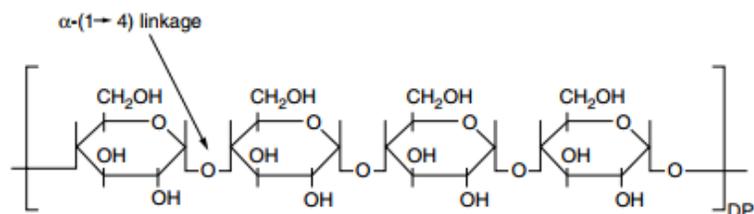
⁵⁹ QIAN, JianYa y KUHN, Manfred. Characterization of Amaranthus cruentus and Chenopodium quinoa Starch. En: Starch - Stärke. Apr 1999. vol. 51, no. 4, p. 116-120

⁶⁰ Ibid., p. 117.

⁶¹ Final Report on the Safety Assessment of Aluminum Starch Octenylsuccinate. En: International Journal of Toxicology. 2002. vol. 21, no. 1, p. 1-7

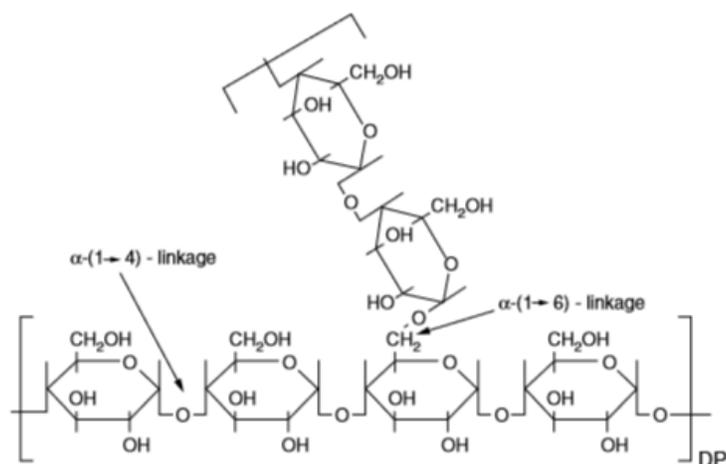
⁶² MARKU, Diana, et al. Characterization of starch Pickering emulsions for potential applications in topical formulations. En: International Journal of Pharmaceutics. May 30, 2012. vol. 428, no. 1-2, p. 1-7

Figura 2. Estructura química de la amilosa.



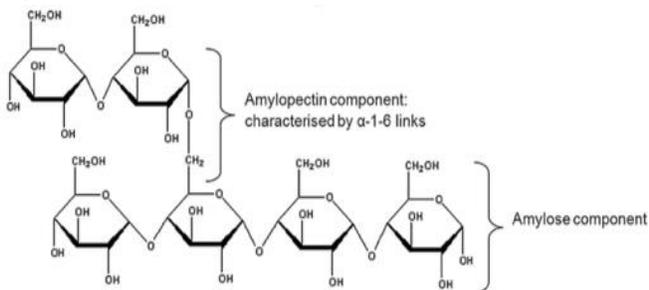
Fuente: Taylor & Francis. Food Carbohydrates; Chemistry, Physical Properties, and Applications.⁶³ Sin autorización del autor.

Figura 3. Estructura química de la amilopectina:



Fuente: Taylor & Francis. Food Carbohydrates; Chemistry, Physical Properties, and Applications.⁶⁴ Sin autorización del autor.

Figura 4. Estructura macromoléculas del almidón.



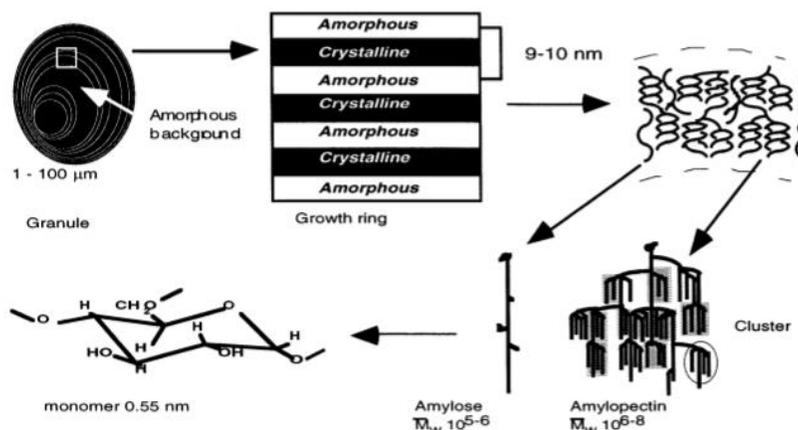
Fuente: MASINA, Nonhlanhla, et al. A review of the

⁶³ TAYLOR & FRANCIS. Food Carbohydrates; Chemistry, Physical Properties, and Applications. Portland: Ringgold Inc, 2005.

⁶⁴ Ibid., p. 318.

chemical modification techniques of starch⁶⁵ Sin autorización del autor.

Figura 5. Niveles estructurales del almidón, amilosa (amorfa), amilopectina (cristalina)



Fuente: BULÉON,A., et al. Starch Granules: Structure and Biosynthesis⁶⁶ Sin autorización del autor.

1.2.1 Gelatinización. El almidón es insoluble en agua fría, sin embargo cuando se calienta, se comienza a presentar un gel alrededor de sus gránulos, que es ocasionado por un desorden molecular interno, haciendo que se rompan los enlaces de hidrogeno de la zona amorfa por la vibraciones moleculares presenciadas, produciendo que sus propiedades cambien siendo irreversibles, como lo son la hinchazón del granulo, la temperatura de fusión del mismo, perdida de birrefringencia (doble refracción), desarrollo de la viscosidad y solubilización.⁶⁷

Esta transición de cambios irreversibles depende de varios factores extrínsecos, como el contenido de humedad, la velocidad de calentamiento, el daño mecánico de los gránulos, la historia térmica de la muestra, las condiciones de extracción del almidón, entre otras⁶⁸. La movilidad térmica de las moléculas produce perdida de cristalinidad por el desenrollado rápido de la doble hélice, casi fragmentada por completo, por consiguiente la viscosidad aumenta tanto como la absorción de agua del almidón lo permita, ya que los gránulos se van hinchando y van ocupando los

⁶⁵ MASINA, Nonhlanhla, et al. A review of the chemical modification techniques of starch. En: Carbohydrate Polymers. vol. 157, p. 1226-1236

⁶⁶ BULEÓN. Op.Cit., p. 94

⁶⁷ TAYLOR & FRANCIS. Op. Cit., p. 334.

⁶⁸ PINEDA. Op. Cit., p. 132

espacios que anteriormente se encontraban vacíos; lo anterior varía dependiendo de la fuente que se extraiga⁶⁹.

A la temperatura en donde el almidón comienza a hincharse, se le denomina temperatura de gelatinización, la cual cuenta con tres etapas fundamentales, To que es la temperatura a la cual inicia la gelatinización, Tp es la temperatura de pico endotérmico y Tc la temperatura a la cual finaliza la gelatinización⁷⁰; en esta parte se hace importante la relación de amilosa- amilopectina, ya que una temperatura baja de gelatinización tendrá gran cantidad de ramificaciones proporcionadas por la amilopectina y baja proporción en amilosa.⁷¹

1.2.2 Almidón de quinua. Este almidón a diferencia de otros cereales, se encuentra en el perisperma del grano, el cual no es uniforme pero el almidón tiene forma angular⁷²; representa el 55% del grano-semilla quinua, el cual está comprendido por pequeños gránulos que forman partículas de diámetros variables, lográndose caracterizar en largos (mayores a 15µm), medianos (entre 5-15µm) y pequeños (menores a 5 µm) para otros almidones.⁷³ Sin embargo en estudios anteriores del grupo de investigación Centro de Bioprospección e Ingeniería Química Aplicada al Estudio de Biomoléculas e Industria (CBIQA), se ha reportado que el almidón de quinua para variedades colombianas se encuentra entre el 1.2 y 1.8 µm⁷⁴.

Una de las principales cadenas que está compuesto el almidón es de amilosa, donde el porcentaje varía según Abugoch y Koziol entre un 3 hasta un 22%^{75,76} el cual es el valor más bajo de los almidones reportados anteriormente, lo que influirá en el poder de hinchamiento y así mismo en la capacidad de absorción de agua que tenga; este polímero tiene un grado de polimerización de 920⁷⁷.

El almidón de quinua tiene un alto contenido de amilopectina 87.8% que es superior a los almidones listados en la tabla 5, y tiene un promedio de ramificaciones de 317 con un grado de polimerización variante entre 4600 y 161000 unidades de glucosa;

⁶⁹ MENESES. Op. Cit., p. 60

⁷⁰ PARDO CUERVO, Oscar Hernando; CASTAÑEDA MANCIPE, Julio Cesar y ORTIZ, Cesar Armando. Op. cit.,p. 293.

⁷¹ CHARLES, Albert L., et al. Influence of amylopectin structure and amylose content on the gelling properties of five cultivars of cassava starches. En: Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2005.vol. 53, no. 7, p. 2717-2725

⁷² PREGO. Op. cit., p. 482

⁷³ WU,G. Nutritional Properties of Quinoa. En: AnonymousQuinoa: Improvement and Sustainable Production. 2015. 193-210 p

⁷⁴ DUARTE DÍAZ, Paula Daniella; BERNAL BUSTOS,Claudio Raúl y RAMIREZ PEÑARANDA,Luisa Fernanda. Obtención de carboximetil almidón de quinua, a escala laboratorio, a partir de almidón nativo de *Chenopodium quinoa* (Willd.) para su uso en la industria de hidrocarburos como aditivo en fluidos de perforación. Bogotá, D.C.: Fundación Universidad de América, 2015

⁷⁵ ABUGOCH, Lilian. Op. cit., p. 12.

⁷⁶ M. J. KOZIOL. Op. cit., p. 39

⁷⁷ FILHO,A. M. M., et al. Quinoa: Nutritional, functional, and antinutritional aspects. En: Critical Reviews In Food Science And Nutrition. 2017. vol. 57, no. 8, p. 1618-1630

sin embargo después de los estudios realizados por Praznik y compañía en 1999 se encuentra que la quinua tiene una distribución promedio de 70000 unidades de glucosa⁷⁸. Se ha estudiado su estructura cristalina proporcionada por la amilopectina y se encuentra que dependiendo del origen, se pueden tener tres tipos de difracción que se asocian a otras formas cristalinas poliamorfas; es decir, pueden encontrarse tipo A que son similares a granos de cereal, tipo B que se asemejan a los tubérculos y Tipo C que es un tipo de cristal que logra coexistir con los anteriores dos tipos.^{79,80}

Este almidón tiene picos representativos en difracción de rayos x, los cuales ayudan a caracterizarlo y a notar las diferencias entre otro tipo de compuestos; los picos se encuentran a 15.3°, 17°,18°,20° y 23.4°, obteniendo con esto un grado de cristalinidad de 35-43%.⁸¹

Realizando un termograma de calorimetría diferencial de barrido, se determina que la temperatura de gelatinización puede variar según la especie de quinua con la que se trabaje, por ejemplo Geyang Wu y Ando, encuentran que la temperatura varía desde 54°C hasta 71°C con un pico en 62.6°C^{82,83}, sin embargo como se mencionó anteriormente también se han reportado rangos de 50.5 a 61.7°C, esto se debe a que cada variedad depende del origen y las condiciones en las que se cultive la semilla, ocasionando modificaciones en sus dos cadenas de glucosas, amilopectina y amilosa, que influyen en gran proporción en las propiedades que adquiera el almidón.

1.3 MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN DE QUINUA

El almidón normalmente es insoluble en agua, por lo que es necesario realizar una modificación química, la cual está relacionada directamente con los grupos hidroxilos de la molécula de almidón⁸⁴; en donde ésta modificación no puede superar el 3% debido a la restricción de la federación de los estados unidos Food and Drug administration⁸⁵. Como lo manifiesta Taylor y compañía existen varias formas para llevar a cabo dicha modificación, donde las más conocidas son

⁷⁸ WERNER, Praznik, et al. Molecular Background of Technological Properties of Selected Starches. En: Starch - Stärke. 1999. vol. 51, no. 6, p. 197-211.

⁷⁹ QIAN, JianYa y KUHN, Manfred. Op. cit., p. 118

⁸⁰ FILHO, A. M. M. Op. cit., p. 13

⁸¹ FILHO, A. M. M. Op. cit., p. 13

⁸² WU, G. Op. Cit., p.198

⁸³ ANDO, Hitomi, et al. Food Components in Fractions of Quinoa Seed. En: Food Science and Technology Research. 2002. vol. 8, no. 1, p. 80-84

⁸⁴ PEÑARANDA CONTRERAS, Oscar Iván; PERILLA PERILLA, Jairo Ernesto y ALGECIRA ENCISO, Néstor Ariel. Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos. En: Ingeniería E Investigación. Sep 1, 2008. vol. 28, no. 3, p. 47

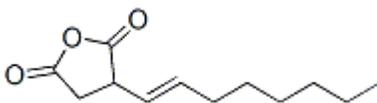
⁸⁵ US. Food and Drug administration.

realizadas por oxidación, entrecruzamientos, tratamiento con ácidos, sustitución, esterificación y eterificación.⁸⁶

Dependiendo de la sustitución que se realice en el almidón, se pueden modificar sus propiedades físicas, por ejemplo, si se añaden grupos fosfatos, acetilos o hidroxipropilos, disminuirá su temperatura de gelatinización e incrementará su viscosidad.⁸⁷ Sin embargo para el uso cosmético, se ha evidenciado que el Octenil Succinato Anhidrido proporciona una buena modificación al almidón otorgándole grupos hidrofóbicos e hidrófilos para que pueda ser utilizado como agente emulsificante.

1.3.1 Octenil succinato anhídrido (OSA). También es conocido como Succinic anhydride, octenyl-, n-Octenylsuccinic anhydride, es un reactivo utilizado en la modificación de almidones, ya que le confiere a la molécula de almidón un carácter anfifílico, es decir un extremo hidrofílico y otro hidrofóbico. Su nombre químico es 2,5-Furandione, dihydro-3-(octenyl) y normalmente es vendido con un alto grado de concentración (90-100%). Su estructura molecular se muestra en la figura 6, la cual tiene enlaces covalentes dobles con carbono-oxígeno, los cuales forman un enlace pi y sigma siendo el primero causa de la superposición lateral de los orbitales y el segundo debido a la superposición frontal.⁸⁸

Figura 6. Estructura de Octenil succinato anhídrido.



Fuente: Chemicalbook⁸⁹

Este reactivo es estable químicamente y no se recomienda guardarlo con exposición directa a luz ya que podría cambiar sus propiedades; a continuación se observan sus características mencionadas por la compañía Dixie Chemical:

⁸⁶ Taylor & Francis. Op. Cit., p. 374.

⁸⁷ CHO, Ki-Yul y LIM, Seung-Taik. Preparation and Properties of Benzyl Corn Starches. En: Starch - Stärke. Jun, 1998. vol. 50, no. 6, p. 250-257

⁸⁸ DAZA ACEVEDO, Paola Andrea; BERNAL BUSTOS, Claudio Raul y ECHEVERRI ALVAREZ, Ana María. Evaluación del proceso de obtención de octenilsuccinato aluminico de almidón de Quinoa-Osa Quinoa -, grado cosmético, para la obtención del producto apto para su certificación. Bogotá, D.C.: Fundación Universidad de América, 2012. P. 36.

⁸⁹ Chemicalbook. Recuperado el 19 de diciembre de 2017. [en línea]. Disponible en http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2295761.htm

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas de octenil succinato anhídrido (OSA)

Apariencia	Líquido de color amarillo
Olor	Suave
Punto de fusión	46-54°F (8-12°C)
Punto de ebullición	354-361°F (179-183°C)
Punto de Inflamación	325°F (163°C)
Gravedad específica	1.024 a 77°F (25°C)
Peso Molecular	210.3
Solubilidad en agua	Reacciona lentamente con agua
Estabilidad Química	Estable

1.3.2 Reacciones para la modificación química. La modificación con octenil succinato anhídrido ocurre por reacciones de esterificación entre el grupo carboxilo del OSA y el grupo hidroxilo del almidón; esta modificación ha mostrado buenos resultados para la estabilidad en alimentos, cosméticos y productos farmacéuticos.⁹⁰ Al adicionar los grupos OSA a la molécula se crea un desorden interno en la misma, especialmente con el tamaño de la amilopectina por lo que esto podría modificar las características moleculares del OSA- almidón como por ejemplo el peso molecular y su radio.⁹¹

El hidróxido de sodio juega un papel importante en la modificación, ya que actúa como catalizador ayudando a reducir el enlace de hidrogeno entre las cadenas de almidón de los grupos hidroxilos e hinchar las partículas de almidón haciendo que sea más fácil la difusión con la molécula de OSA; sin embargo también favorece a reacciones secundarias indeseables (2 y 3 de la figura 7), por lo que la cantidad de éste debe ser controlada en la reacción.^{92,93} Se han reportado que las variables de mayor incidencia en la modificación son, la concentración, pH, tiempo de reacción, temperatura y la concentración de OSA; los anteriores factores se ven influenciados dependiendo del origen del almidón por lo que más adelante en este proyecto se evaluarán las incidencias que tiene el almidón de quinua y las mejores condiciones para realizar este proceso.

Las reacciones mencionadas anteriormente se pueden evidenciar en la figura 7, en donde la primera reacción es la favorable y las demás son indeseadas ya que la segunda el hidróxido de sodio además de romper el enlace con el oxígeno y adicionar sodio a uno de ellos, también lo hace con el otro oxígeno, desplazando a

⁹⁰ SWEEDMAN, Michael C., et al. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. 2013. 905-920.

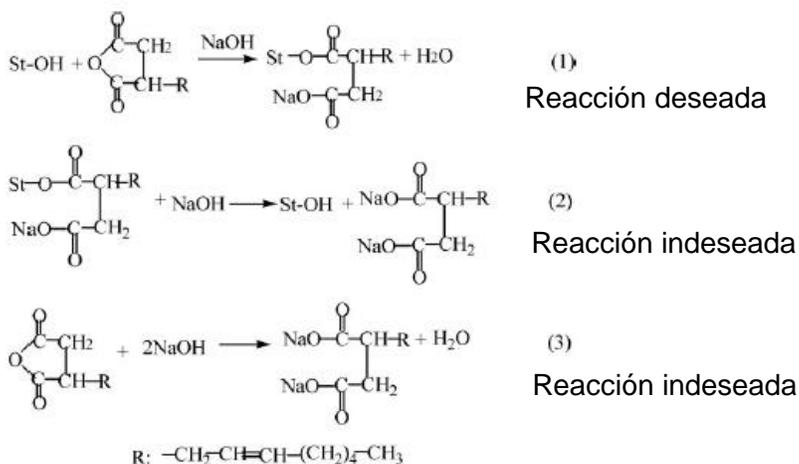
⁹¹ BELLO-PÉREZ, L. A., et al. Effect of the degree of substitution of octenyl succinic anhydride-banana starch on emulsion stability. En: Carbohydrate Polymers. 2015. vol. 132, p. 17-24

⁹² SONG, Xiaoyan, et al. Preparation and Properties of Octenyl Succinic Anhydride Modified Early Indica Rice Starch. En: Starch. 2006. vol. 7, no. 10, p. 109-117

⁹³ SWEEDMAN, Michael C. Op. cit., p. 907

la molécula de almidón y dejándolo nuevamente sin sustituir; y en la tercera reacción se observa como solo interactúan las moléculas de OSA con el hidróxido de sodio generando agua al realizar los desplazamientos señalados.

Figura 7. Reacciones químicas mediante la modificación con OSA.



Fuente: Xiaoyan Song, et al. Preparation and Properties of Octenyl Succinic Anhydride Modified Early India Rice Starch.⁹⁴ Sin autorización del autor.

1.3.3 Grado de sustitución. Se denomina así al número promedio de grupos hidroxilos que se logran sustituir con OSA por unidad de glucosa⁹⁵. Este es determinado por medio de titulación, el cual se realiza mezclando 5g secos de almidón modificado en 25 ml de una solución de 2.5M HCl en alcohol isopropílico y es agitado por 30 minutos; pasado este lapso de tiempo se agregan 100 ml de alcohol isopropílico al 90% y se agita por 10 minutos más; posteriormente se filtra al vacío la solución y a la parte líquida se le realiza una prueba de cloruros para detectar la presencia de los mismos, la cual debe ser negativa; en caso de evidenciar cloruros es necesario realizar nuevamente lavadas con alcohol isopropílico hasta que no se detecten iones de cloruro, esto se realiza con una solución de AgNO₃ al 0.1M. Comprobando la ausencia de cloruros se procede a tomar la pasta de almidón y colocarla a punto de ebullición con 300 ml de agua

⁹⁴ SONG, Xiaoyan, et al. Op. cit., p. 109.

⁹⁵ BHOSALE, Rajesh y SINGHAL, Rekha. Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivative of waxy corn and amaranth starches. En: Carbohydrate Polymers. 2006. vol. 66, no. 4, p. 521-527

destilada por 20 minutos; finalmente se titula la solución anterior con NaOH al 0.1M y con fenoftaleina como indicador.^{96,97,98,99}

1.4 EMULSIÓN

Una emulsión es un sistema bifásico en el cual un líquido se encuentra disperso en otro, ambos inmiscibles entre sí, en forma de pequeñas gotas; el diámetro de las partículas en la emulsión comprende entre 0.1 y 10 μm ¹⁰⁰, cuenta con 3 principales componentes para que sea catalogada como tal y sea estable en el tiempo, debe tener la fase dispersa, el medio de dispersión y un agente emulsificante; dependiendo de cuál sea la fase dispersa, se pueden dividir en dos categorías, W/O (agua en aceite, que es cuando la fase dispersa es el agua), y O/W (aceite en agua, cuando la fase dispersa es el aceite y el medio de dispersión es el agua)¹⁰¹. Además de las emulsiones ya mencionadas existe otro tipo, el cual es una emulsión dentro de otra emulsión (W/O/W o O/W/O), éstas principalmente se elaboran cuando se quiere que el principio activo no se libere rápidamente.

Las emulsiones W/O generalmente tienen una condición grasosa por lo que no es fácilmente removible con agua, además se aconsejan de uso externo para prevenir la evaporación de humedad de la piel; los componentes activos presentes en la fase oleosa se liberarán más fácil y rápidamente en contacto con la piel. A diferencia de este tipo de emulsiones, se encuentran las de aceite en agua (O/W) las cuales no son grasosas por lo que su permanencia en la piel es corta dando un efecto refrescante a la misma. Los componentes activos deben estar en la fase acuosa para que su liberación sea más rápida, además puesto que el medio de dispersión es acuoso, estas emulsiones se caracterizan por ser conductoras eléctricas.¹⁰²

Las emulsiones sin importar el tipo que sean son termodinámicamente inestables, debido a la energía libre asociada a la superficie de sus partículas en cada una de las fases, además de esto puede ocurrir un efecto de floculación en donde las partículas se conglomeran entre sí generando una destrucción de la emulsión; sin embargo este último efecto no debe confundirse con la coalescencia de la emulsión ya que este es la fusión de los aglomerados formados por la floculación para generar una gran gota que igualmente generaría la separación de las fases presentes.¹⁰³

⁹⁶ PLATE, Sabrina, et al. Determination of the degree of substitution of hydrolysed octenylsuccinate-derivatised starch. En: *Lwt - Food Science and Technology*. May 1, 2011. vol. 46, no. 2, p. 580

⁹⁷ SONG, Xiaoyan, et al. Op. cit., p.110

⁹⁸ WANG, Chan, et al. Distribution of octenylsuccinic substituents in modified A and B polymorph starch granules. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Dec 26, 2013. vol. 61, no. 51, p. 12492- 12498

⁹⁹ BELLO-PÉREZ, L. A., et al. Op. cit., p. 334.

¹⁰⁰ Y. Yamashita; R. Miyahara y K. Sakamoto. *Emulsion and Emulsification Technology*. 2017.

¹⁰¹ GENNARO, Alfonso R. Remington: Farmacia, volumen 1. 2003. p. 1388

¹⁰² LUI, Daniel. Emulsiones

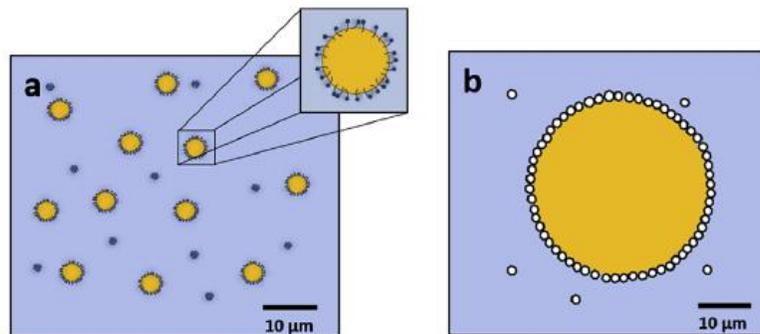
¹⁰³ GENNARO, Alfonso R. Op. cit., p.372

1.4.1 Emulsión Pickering. Las emulsiones son estabilizadas con partículas pequeñas sólidas las cuales se encuentran localizadas en la interface agua-aceite¹⁰⁴; a diferencia de las emulsiones normales que utilizan un emulsificante líquido para estabilizar y formar la emulsión.

Tener como emulsificante partículas sólidas le dan características ventajosas a las emulsiones, la primera es que se reduce la posibilidad de coalescencia haciendo que la emulsión sea altamente estable, la segunda es que se pueden tomar las propiedades de las partículas, es decir se puede aprovechar de su porosidad y conductividad, finalmente tienen baja toxicidad haciendo que no traigan efectos secundarios al utilizarlas.¹⁰⁵

La partícula sólida puede formar diferentes ángulos con las fases presentes dependiendo del tipo de emulsión que se forme, para emulsiones O/W el ángulo de contacto será menor a 90° y para W/O el ángulo de contacto será mayor a 90° ^{106,107}.

Figura 8. a) Emulsión estabilizada con surfactante. b) Partícula estabilizada.



Fuente:

MAREFATI, Ali, et al. Fabrication of encapsulated oil powders from starch granule stabilized W/O/W Pickering emulsions by freeze-drying.¹⁰⁸ Sin autorización del autor.

¹⁰⁴ YANG, Yunqi, et al. An Overview of Pickering Emulsions: Solid-Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications. En: *Frontiers in Pharmacology*. vol. 8, p. 287

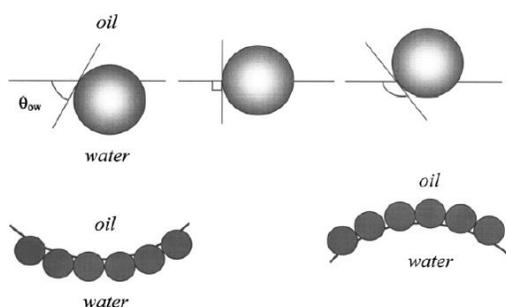
¹⁰⁵ Ibid., p. 287.

¹⁰⁶ AVEYARD, Robert; BINKS, Bernard P. y CLINT, John H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. 2003. P. 503-546

¹⁰⁷ FRENCH, David J., et al. The secret life of Pickering emulsions: particle exchange revealed using two colours of particle. En: *Scientific Reports*. vol. 6. 2016. p. 31401

¹⁰⁸ MAREFATI, Ali, et al. Fabrication of encapsulated oil powders from starch granule stabilized W/O/W Pickering emulsions by freeze-drying. En: *Food Hydrocolloids*. Oct 2015. vol. 51, p. 262

Figura 9. Representación gráfica de emulsiones
O/W $\theta < 90^\circ$, W/O $\theta > 90^\circ$



Fuente: AVEYARD, Robert; BINKS, Bernard P. and CLINT, John H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles¹⁰⁹ Sin autorización del autor.

1.4.2 Agente emulsificante. También llamado surfactante o tensoactivo, el cual cuenta con grupos hidrofóbicos e hidrofílicos, los primeros son apolares, es decir tiene afinidad por solventes orgánicos y normalmente se encuentran constituidos por hidrocarburos o aromáticos; mientras que los segundos son polares y tienen afinidad con el agua por lo que es normal encontrar grupos de oxígeno, fósforo, azufre y nitrógeno.. Suelen ubicarse en la interfase aceite- agua formando una capa monomolecular en donde la parte polar estará ubicada en el agua¹¹⁰; formando las conocidas micelas las cuales permiten que una fase oleosa pueda existir dentro de una fase acuosa o viceversa, gracias que en la superficie de éstas se encuentran los tensoactivos que se encargan de mantener una relación adecuada para que no haya interacción entre las moléculas de la otra fase y ocurra la separación¹¹¹.

Las propiedades que se deben buscar en un buen agente emulsificante es que debe tener la capacidad suficiente para reducir la tensión superficial por debajo de 10 dina/cm¹¹², además debe ser adsorbido fácil y rápidamente por las fases para evitar la coalescencia, es decir forman una película protectora sobre cada partícula para darles un potencial eléctrico que garantiza la continua repulsión; otra propiedad importante, debe ser efectivo a bajas concentraciones generando una viscosidad adecuada a la emulsión.

Los agentes emulsificantes pueden ser sintéticos o naturales; los agentes tensoactivos sintéticos cuentan con una cabeza hidrofílica y una cola hidrofóbica y dependiendo de la carga de la cabeza se pueden clasificar en cuatro grupos; los

¹⁰⁹ AVEYARD, Robert; BINKS, Bernard P. y CLINT, John H. Op. cit., p. 505

¹¹⁰ Indigo química. Teoría Sobre Los Tensoactivos.

¹¹¹ KATIME, Issa; QUINTANA, José R. y VILLACAMPA, Manuel. MICELAS. En: Revista Iberoamericana De Polímeros. 2003.

¹¹² GENNARO, Alfonso R. Op. cit., p. 374.

tensoactivos anionicos son los que se encuentran cargados negativamente, con una cadena aproximadamente entre 10 a 14 carbonos, se ionizan fácilmente en solución y son muy buenos en emulsiones O/W sin embargo no son tan utilizados debido a que son irritantes, restringiendo su uso externo¹¹³. Por otro lado encontramos los tensoactivos catiónicos que en solución forman iones y se caracterizan por estar cargados positivamente y tener propiedades bactericidas operando en un rango de pH entre 4 y 6 que es favorable para la piel; también se encuentran los anfóteros que tiene las dos cargas haciendo que pueda actuar como anionico o catiónico dependiendo de la solución a la cual este expuesto, por último se tienen los tensoactivos no iónicos que son capaces de solubilizarse sin ionizarse, por lo que hacen diferentes enlaces con las fases como por ejemplo un enlace tipo éter¹¹⁴, además son utilizados debido a que pueden trabajar un pH variado sin afectar sus propiedades ni su funcionalidad.

Los agentes tensoactivos sintéticos mayormente utilizados en productos cosméticos son poliacrílicos,¹¹⁵ los cuales están sintetizados por monómeros altamente tóxicos al contacto con la piel; por lo que se opta por producir un tensoactivo natural, que pueden ser derivados de plantas o animales, los más comunes y utilizados son la goma arábiga, la gelatina y la lecitina¹¹⁶; la primera es especial para emulsiones O/W y trabaja en un amplio rango de pH, sin embargo debido a que es un carbohidrato debe añadirse un conservante adecuado para evitar contaminación microbiológica; la proteína gelatina, es utilizada debido a que tiene dos puntos isoeléctricos haciendo que pueda trabajar a pH de 3 de manera positiva y 8 cargada negativamente. Por ultimo con la lecitina compuesta por varios fosfolípidos que también es utilizada en emulsiones O/W generando un diámetro pequeño de partículas para mejorar su estabilidad. Adicionalmente se ha encontrado un posible uso de los almidones como agentes emulsificantes, ya que le proporcionan propiedades de estabilidad a la emulsión y mejoran su viscosidad.¹¹⁷

1.4.3 Equilibrio hidrófilo- lipófilo (HLB). Es la capacidad que tiene un compuesto (agente emulsificante) para dispersarse en una superficie, por lo que es de gran importancia en las emulsiones ya que no debe tener gran afinidad con una fase específica, de lo contrario no serviría como agente tensoactivo sino que se iría completamente a dicha fase. Sin embargo, para las diferentes emulsiones se debe tener una pequeña tendencia hacia algún lado, como lo es para el caso de O/W en

¹¹³ Ibid., p. 376

¹¹⁴ Indigo Quimica. Teoría sobre los tensoactivos: los tensoactivos y su influencia en la fase húmeda de la fabricación del cuero vacuno.

¹¹⁵ LEHMANN, A., et al. Starch Based Thickening Agents for Personal Care and Surfactant Systems. Amsterdam: Elsevier, 2008.

¹¹⁶ Ibid., p. 378

¹¹⁷ BELLO- PÉREZ, L. A., et al. Op. cit., p. 17

donde tendrá inclinación hacia la parte polar y para el tipo W/O la mayor afinidad será para la parte apolar. Un HLB bajo representa una solubilidad del emulsificante hacia el aceite y un HLB alto representa solubilidad en agua.^{118,119}

Griffin ha desarrollado una escala para clasificar los agentes emulsificantes, en donde de 1 a 10 se consideran emulsificantes de carácter lipófilos y de 10 hasta 20 son tensioactivos hidrófilos, éste autor desarrolla la ecuación 1 donde tiene en cuenta los números HLB de los emulsificantes y su fracción en peso en la emulsión y de esta manera logró determinar los límites de HLB variando las fracciones (x) en la emulsión; a partir de esto se ha elaborado la tabla 6, que muestra la aplicación dependiendo del balance hidrófilo- lipófilo.

Ecuación 1. Método experimental para determinar el HLB de la emulsión

$$HLB = x_1 HLB_1 + x_2 HLB_2$$

Fuente: Jean Louis Salager y Raquel Antón. Formulación HLB, PIT, R de Winsor. 1998¹²⁰

Tabla 6. Relación entre el HLB y su aplicación

Limites HLB	Aplicación
0-3	Agentes antiespumantes
4-6	Agentes emulsionantes W/O
7-9	Agentes humectantes
8-18	Agentes emulsionantes O/W
13-15	Detergentes
10-18	Agentes Solubilizantes

Fuente: ICI AMERICAS,inc. The HLB system: a time-saving guide to emulsifier selection.¹²¹

Para determinar el número de HLB se han desarrollado varios métodos teóricos, sin embargo el más utilizado es la ecuación de Davies, la cual tiene en cuenta el número de grupos dado a la molécula sea hidrofóbico e hidrofílico, se calcula por medio de la ecuación 2.

Ecuación 2. Cálculo del número HLB según Davies

$$HLB = 7 + \sum \text{número de grupos hidrofílicos} + \sum \text{número de grupos lipofílicos}$$

¹¹⁸ ICI AMERICAS, inc. The HLB system: a time-saving guide to emulsifier selection. Wilmington: ICI Americas, Inc., 1984.

¹¹⁹ YAMASHITA, Y.; MIYAHARA, R. y SAKAMOTO, K Op. cit., p. 491

¹²⁰ SALAGER, Jean Louis y ANTÓN, Raquel. Formulación HLB, PIT, R de Winsor. 1998

¹²¹ ICI AMERICAS, inc. Op. cit., p. 4

Fuente: Y. Yamashita; R. Miyahara y K. Sakamoto. Emulsion and Emulsification Technology.¹²²

Cabe resaltar que los grupos hidrofílicos tienen signo positivo mientras que los lipofílicos signo negativo; a continuación se muestra la tabla 7 con los grupos más representativos para utilizarlos en la ecuación de Davies.

Tabla 7. Número de grupos representativos para la ecuación de Davies.

Grupos hidrofílicos	Número de grupo
-SO ₄ Na	38.7
-COONa	19.1
-(CH ₂ -CH ₂ -O)-	0.33
-OH	1.9
Grupos lipofílicos	
CH ₃ -	-0.475
-CH ₂ -	-0.475

Fuente: Y. Yamashita; R. Miyahara y K. Sakamoto. Emulsion and Emulsification Technology.¹²³

Por otro lado, el HLB también puede ser determinado con el peso molecular de los grupos hidrófilos que tenga la molécula del surfactante (M_h) y con el peso molecular de la molécula completa (M), como se observa en la ecuación 3.

Ecuación 3. Determinación de HLB con el peso molecular.

$$HLB = 20 * \frac{M_h}{M} + C$$

Fuente: Pyotr M Kruglyakov. Hydrophile - Lipophile Balance of Surfactants and Solid Particles: Physicochemical Aspects and Applications.¹²⁴

Donde C es la corrección de la parte sumergida que alcanza la partícula sólida del surfactante, si es positiva es la parte polar en el agua. Para el almidón modificado se tomó el valor de 2.05¹²⁵.

1.4.4 Estabilidad de una emulsión. La estabilidad de una emulsión es de suma importancia ya que no es conveniente que con el tiempo vuelva a su estado original y se pueda evidenciar las dos fases presentes; para ello se identificaron 3

¹²² YAMASHITA, Y.; MIYAHARA, R. y SAKAMOTO, K Op. cit., p. 492

¹²³ Ibid., p. 493.

¹²⁴ KRUGLYAKOV, Pyotr M. Hydrophile - Lipophile Balance of Surfactants and Solid Particles: Physicochemical Aspects and Applications. 2000. 154 p.

¹²⁵ Ibid., p. 154

factores¹²⁶; el primero es la agitación, la cual debe ser lo suficientemente rápida para que los filamentos de una fase pasen a la otra y viceversa; el tiempo de agitación es el segundo factor, que de este depende el tamaño de gota que se forme, entre mayor tiempo menor es el tamaño; y por último tenemos el agente emulsificante el cual ayuda a reducir la tensión superficial entre las fases y por ende a la coalescencia, la cual es la fusión de los aglomerados; además de aumentar la viscosidad de la emulsión; siendo este último el más importante en la emulsión¹²⁷. Cabe resaltar que en el momento de interactuar con las dos fases se genera gran cantidad de energía libre que será la causante de que la emulsión sea estable, mientras ésta no disminuya, el sistema se observará homogéneo. La estabilidad de una emulsión también se ve afectada por sus propiedades reológicas que pueden ser asociadas a la viscosidad, la cual se verá influenciada por el tipo de surfactante adicionado y por el tamaño que éste sea. ¹²⁸

La emulsión tendrá una separación si forma cremado o sedimentación, en donde la primera las partículas se ven desplazadas a la superficie de la solución debido a las diferencias de densidades, mientras que la segunda es lo contrario, las partículas se desplazan al fondo del recipiente; esto se ve influenciado por el diámetro de las partículas, la viscosidad del medio y lo anteriormente dicho, las densidades de las fases. Sin embargo los efectos mencionados no son tan graves como lo es la floculación y coalescencia, ya que ellos con una agitación leve se pueden revertir, mientras que estos últimos no es posible; la floculación que es la agrupación de partículas¹²⁹ debido a su potencial eléctrico y la coalescencia que es la fusión de ellas que dependen de las características de la interface formada¹³⁰; estas últimas son las causantes de la ruptura de la emulsión en la mayoría de casos ya que al formar grandes partículas se favorece la sedimentación haciendo que se genere la separación de las fases, por lo que una recomendación es utilizar varios emulsificantes para prevenir estos efectos.

1.4.5 GTC 215. En la normatividad del Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. Guía sobre pruebas de estabilidad. Cosméticos y productos de higiene doméstica¹³¹, se encuentra información para evaluar la estabilidad de forma acelerada de los productos cosméticos como en el caso la emulsión tipo Pickering;

¹²⁶ PÁEZ, Ana; BERNAL, Claudio; HERNANDEZ, Lina; MUÑOZ, Lina. Emulsión tipo Pickering: base almidón como agente emulsificante. Artículo de revisión. En: Revista de Investigación de la Universidad de América. vol.11 n°1 enero-junio. 2018. p. 9

¹²⁷ GENNARO, Alfonso R. Op. cit., p. 374

¹²⁸ AVEYARD, Robert; BINKS, Bernard P. y CLINT, John H. Op. cit., p. 516

¹²⁹ FERNANDEZ ARTEAGA, Alejandro. Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W. 2006.

¹³⁰ GENNARO, Alfonso R. Op.cit., p. 383.

¹³¹ GTC 215. Guía sobre pruebas de estabilidad. Cosméticos y productos de higiene doméstica. ICONTEC, 2011.

además de mencionar las condiciones adecuadas que debe cumplir cualquier producto para ser aceptado como estable térmicamente, mostrando las variables extremas por las que debe ser sometido.

1.5 AVANCES DE LA INVESTIGACIÓN

“EMULSIÓN TIPO PICKERING – BASE ALMIDÓN COMO AGENTE EMULSIFICANTE - ARTÍCULO DE REVISIÓN” Se anexa el artículo de revisión que abarca el estado del arte, este fue elaborado en la fase de desarrollo del proyecto de investigación, dando paso a la expresión de la actividad científica y desarrollo de las ideas en el artículo. El artículo será publicado en la Fundación Universidad de América Revista de Investigación vol.11 n°1 enero-junio 2018 ...Véase Anexo F...

1.6 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Es importante aclarar que un experimento es una prueba o serie de pruebas donde se realizan cambios deliberados en las variables de entrada del proceso para observar las modificaciones en la variable de salida que es la variable de interés¹³². También es definido como una herramienta que permite predecir el comportamiento de un proceso a través de un análisis estadístico del efecto de los factores en la variable respuesta, llegando a producir un modelo matemático para optimizar o predecir el comportamiento del sistema.

El diseño experimental estadístico incluye la construcción de un modelo estadístico y las técnicas de análisis necesarias para obtener respuestas y conclusiones a partir de una planeación correcta del experimento¹³³; para ello se debe tener en cuenta los principios fundamentales del diseño, aleatoriedad, réplicas y formación de bloques.

La aleatoriedad se refiere a realizar al azar tanto al orden de las corridas experimentales como el material a utilizar; cumpliendo con que todas las observaciones o errores sean distribuciones independientes aleatorias,¹³⁴ de esta manera eliminar errores sistemáticos y poder validar el experimento; las réplicas son la repetición de un tratamiento, no es repetir el mismo resultado en la misma corrida, sino que debe repetirse el tratamiento en la corrida que la aleatoriedad del sistema disponga¹³⁵, se realizan para eliminar el error residual o experimental, aumentando la confianza en pruebas estadísticas como las medias y distribución F;

¹³² LÓPEZ BAUTISTA, Ezequiel Abraham y GONZÁLEZ RAMÍREZ, Byron Humberto. Diseño y análisis de experimentos. 2014.

¹³³ LARA PORRAS, Ana María. Diseño estadístico de experimentos, análisis de la varianza y temas relacionados tratamiento informático mediante SPSS. Granada: Proyecto Sur, 2000.

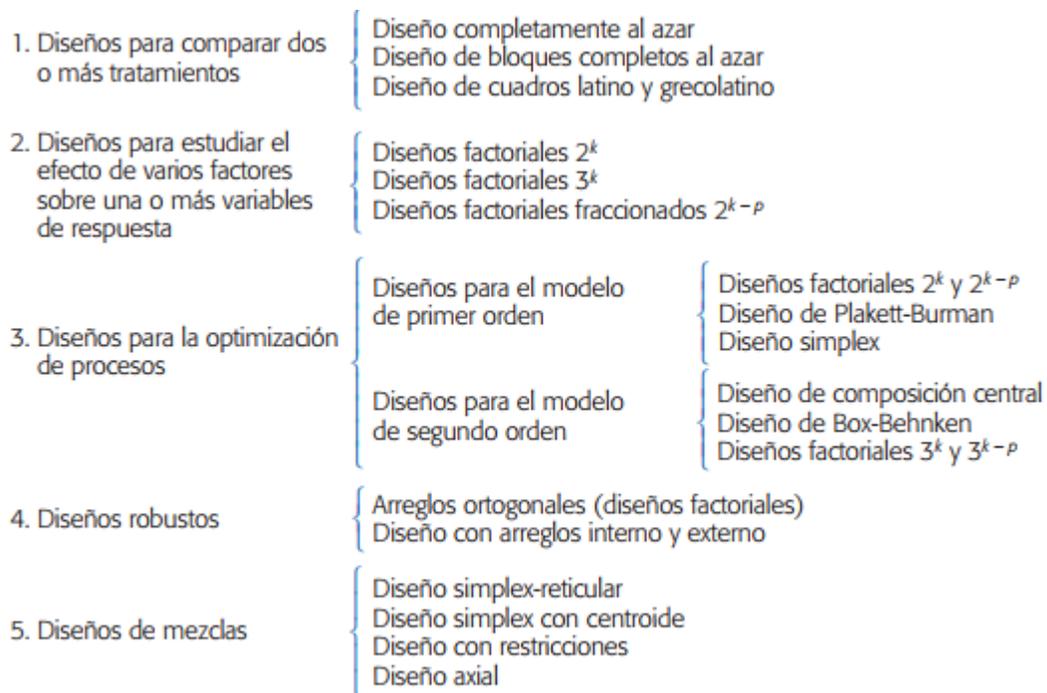
¹³⁴ MONTGOMERY, Douglas C. Diseño y análisis de experimentos. México, D.F.: Limusa, 2014.

¹³⁵ GUTIÉRREZ PULIDO, Humberto y VARA SALAZAR, Román. Análisis y diseño de experimentos. McGraw-Hill Interamericana, 2008.

el número apropiado de réplicas es basado en información de la variable dependiente y normalmente es con la heurística del investigador.¹³⁶ Finalmente se debe tener en cuenta la formación de bloques, que abarca todos los factores que puedan perturbar la variable respuesta, así los factores que se encuentran en cada bloque son más homogéneos que la totalidad de los datos tomados,¹³⁷ trata de eliminar los factores que no son de interés en el experimento pero que pueden afectar la variable respuesta.

Existen diferentes diseños de experimentos de acuerdo a las necesidades planteadas, por lo que Gutiérrez y Salazar han presentado un esquema en donde se enuncian los posibles diseños:

Figura 10. Tipos de diseños de experimentos



Fuente: Gutiérrez Pulido, Humberto y Vara Salazar, Román. Análisis y diseño de experimentos ¹³⁸

1.6.1 Pautas para el diseño de experimentos. Varios autores como López et al¹³⁹ y Montgomery¹⁴⁰ establecen un lineamiento para el desarrollo adecuado del diseño

¹³⁶ LÓPEZ BAUTISTA, Ezequiel Abraham y GONZÁLEZ RAMÍREZ, Byron Humberto. Op. cit., p.10

¹³⁷ GUTIÉRREZ PULIDO, Humberto y VARA SALAZAR, Román. Op. cit., p. 13.

¹³⁸ Ibid., p. 15.

¹³⁹ LÓPEZ BAUTISTA, Ezequiel Abraham y GONZÁLEZ RAMÍREZ, Byron Humberto. Op. cit., p.10

¹⁴⁰ MONTGOMERY, Douglas C. Diseño y análisis de experimentos. México, D.F.: Limusa, 2014.

de experimentos; aunque los pueden agrupar en diferentes bloques o con distintos nombres, se pudieron recopilar y asociar las siguientes pautas:

1.6.1.1 Planteamiento del problema. En esta sección se realiza un reconocimiento del problema realizando investigaciones previas para poder detectar y delimitar el objeto de estudio, se desarrollan las ideas acerca de los objetivos específicos del experimento y las aportaciones que tenga en las áreas involucradas y así realizar preguntas pertinentes que lleven a la resolución del objetivo general¹⁴¹. El planteamiento permite realizar los siguientes numerales:

A. Detección del factor o caracterización: Al realizar un proyecto nuevo en el que no se tenga nociones de él, el factor de riesgo aumentará por lo que es aconsejable identificar los factores que influirán directamente en el proceso y las variables de interés en la respuesta requerida.

B. Optimización: después de tener los factores de mayor influencia en el experimento, es necesario optimizarlos con los niveles apropiados de las variables responsables teniendo en cuenta los puntos críticos y el máximo rendimiento posible.

C. Confirmación: Cuando se ha elaborado la teoría del experimento, es necesario llevarla a la práctica y verificar la operación del sistema y el comportamiento del mismo, confirmando que la técnica escogida es la adecuada.

D. Descubrimiento: abarca los conocimientos que se desarrollen en el experimento con nuevos materiales, factores y sus rangos.

E. Robustez: este va dirigido a darle un valor agregado de interés relacionando condiciones con preguntas llamativas del experimento.

1.6.1.2. Selección de variable respuesta. Esta selección es de importancia ya que se medirá en cada punto del experimento y representará la mejor caracterización del objeto planteado en el paso anterior; las mediciones que se hagan sobre esta variable deben aportar un valor confiable, es decir que los materiales e instrumentos con los que se realicen las corridas deben aportar una alta precisión y exactitud para repetir las mediciones garantizando los resultados obtenidos¹⁴².

1.6.1.3 Selección de factores, rangos y niveles. En esta etapa se deben seleccionar las variables que se determinaron de mayor influencia; no siempre se espera conocerlas a priori con exactitud ya que en el desarrollo del experimento se pueden encontrar otros factores importantes a tener en cuenta.¹⁴³ Los factores son las diferentes condiciones presentes en el experimento que son interesantes para

¹⁴¹ MONTGOMERY, Douglas C. Op. cit., p. 14

¹⁴² GUTIÉRREZ PULIDO, Humberto y VARA SALAZAR, Román. Op. cit., p. 10.

¹⁴³ Ibid., p. 11

evaluar, si solo se cuenta con una se le llama experimento simple y si son varios factores se llama experimento factorial; por otro lado cada factor tiene niveles que son los rangos en los que varía el sistema¹⁴⁴. Sin embargo cabe resaltar que existen dos grupos de factores, los factores potenciales del diseño y factores perturbadores; los primeros son los que el investigador varia en la práctica y suelen dividirse en factores del diseño, factores constantes y variables, los primeros son los que se seleccionan para su estudio, los segundos son variables que afectan la respuesta pero no son de interés por lo que se mantienen fijos y los últimos son los que varían ligeramente para ver el efecto sobre la respuesta, ellos deben cumplir con los principios básicos anteriormente expuestos. Por otro lado los factores perturbadores son variables que no representan ningún interés pero afectan los resultados, por lo que es necesario considerarlos, entre ellos se pueden clasificar como factores controlables, no controlables y de ruido,¹⁴⁵ los primeros se pueden ajustar como sea requerido y son los que se utilizan para formar los diferentes bloques mencionados ...en la sección 1.5...; los factores no controlables pero medibles se pueden trabajar como análisis de covarianza y así reducir los efectos que tiene sobre la respuesta y finalmente los factores de ruido son las variables naturales que afectan al proceso pero no pueden ser controlables, sin embargo se pueden minimizar su efecto, reduciendo o aumentando los factores controlables.

1.6.1.4 Elección del diseño de experimentos. Esta elección tiene en cuenta el tamaño de la muestra junto con las réplicas determinadas previamente, la selección del orden de las corridas por aleatorización y la formación de bloques de ser necesario.

Existen programas informáticos que al introducir los niveles y factores arrojan opciones de diseño de experimentos posibles para el caso; el investigador debe escoger el más apropiado que cumpla con el objetivo general y permita el desarrollo de los específicos por lo que se hace importante la relación que haya entre los factores y su magnitud para no llevar a un resultado errado¹⁴⁶.

1.6.1.5 Realizar el experimento. Se ejecuta el proyecto con los pasos anteriores y se lleva un control para asegurar que se está ejecutando conforme a lo planeado, ya que un error en el desarrollo puede afectar la validez de la experimentación; es por eso que Montgomery sugiere realizar unas corridas previas que informen de la consistencia del material e instrumentos a utilizar y de esta forma prevenir el error experimental o si es el caso modificar alguno de los pasos anteriores de acuerdo al comportamiento observado en las corridas pruebas¹⁴⁷.

¹⁴⁴ LÓPEZ BAUTISTA, Ezequiel Abraham y GONZÁLEZ RAMÍREZ, Byron Humberto. Op. cit., p. 2.

¹⁴⁵ MONTGOMERY, Douglas C. Op. cit., p. 15

¹⁴⁶ Ibid., p. 16

¹⁴⁷ Ibid., p. 17

1.6.1.6 Análisis estadístico y conclusiones. En esta sección se realiza un análisis de los resultados recogidos experimentalmente, estos datos corresponden a observaciones muestrales mas no poblacionales por lo que se deben realizar un estudio de las diferencias o efectos que tienen generalmente con la técnica central de análisis de varianza ANOVA, que permite contrastar lo obtenido con las hipótesis inicialmente planteadas, además de proporcionar información del mejor tratamiento a desarrollar (combinación de niveles de los factores estudiados) y proporcionar un modelo matemático empírico que señale el comportamiento del experimento.¹⁴⁸

Las conclusiones deben conducir a mejorar el procedimiento, a garantizar su replicabilidad y generalizar su resultado; además se deben verificar las hipótesis enunciadas, lo que se facilita con métodos estadísticos que contengan métodos gráficos, ya que permiten contener la hipótesis en un marco observable.

1.6.2 Diseños factoriales. El diseño factorial es uno de los más eficientes, ya que permite evaluar los factores, la relación entre ellos y el comportamiento que tienen con la variación de los niveles; es decir se pueden realizar comparaciones entre los tratamientos que mayormente se vean afectados.

1.6.2.1 Efectos de los factores. Los efectos son los cambios en la respuesta por modificar el nivel de un factor, los de interés en los diseños factoriales son los simples, los principales y los de interacción; los primeros son contrastes que evalúan el efecto de un nivel y otro, su fin es verificar si es posible reducir el número de niveles, los efectos principales son todas las incidencias que se tiene sobre la variable respuesta al modificar un factor¹⁴⁹, evalúa todos los factores de todos los niveles; finalmente los efectos de interacción como los describe Robert Kuehl “miden las diferencias entre los efectos simples de un factor a diferentes niveles de otro”, ya que puede encontrarse diferente respuesta en los niveles de un factor que no sea la misma en todos los niveles de los otros factores.

¹⁴⁸ GUTIÉRREZ PULIDO, Humberto y VARA SALAZAR, Román. Op. cit., p. 11

¹⁴⁹ KUEHL, Robert O. Diseño de experimentos: principios estadísticos de diseño y análisis de investigación. 2nd ed. México: Thomson Editores S.A, 2001. P. 178

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se enuncian los materiales, equipos y reactivos utilizados para el desarrollo experimental del presente trabajo de grado.

2.1 MATERIALES

2.1.1 Grano de Quinoa. El grano de quinoa utilizado en este proyecto corresponde a un producto adquirida de forma *ex situ*, donde el proveedor, menciona que pertenece a una variedad denominada Tunkuhwan, siendo cultivada y cosechada en el departamento de Cauca, Colombia. Sin embargo, el CBIQA no cuenta con ficha técnica de su caracterización.

2.1.2 Equipos. A continuación se muestran los equipos utilizados en la extracción de almidón, caracterización, modificación y preparación de la emulsión tipo Pickering.

Tabla 8. Equipos utilizados en la experimentación.

Equipo	Marca	Características
Agitador magnético	Barnstead thermolyne	Modelo cimarec SP 131635
Agitador mecánico	Heidolph	Modelo: RZR 2021 Serie: 050404864 RPM: 900
Balanza	Lexus	Modelo: Maxter-S Capacidad: 6000g Precisión: ± 0.1 g
Balanza analítica	Vibra HT	Modelo: HTR-220E Capacidad: 220g Precisión: ± 0.0001 g
Baño de agua	Memmert	T°: hasta 100°C Modelo W200
Cámara de secado	Nabertherm	Modelo: P 330 Rango: 30- 3000°C
Centrifuga Baby	Fanem	Modelo: Baby® I 206 RPM: 3600 Tiempo: 45 min
Espectrofotómetro	Thermo Spectronic	Modelo: genesys 20
Molino de Bolas	Armfield	Modelo Cen-MkII-11 Velocidad 0-50rpm Capacidad 3.5 L

Tabla 9. (Continuación)

Equipo	Marca	Características
Molino de cuchillas	Cuisinart	Modelo: DCG- 20BKN Capacidad: 100g
Molino de discos	Corona	
Mufla	EDG equipamentos	Modelo Forno economic
pHmetro	HACH	Modelo: Sension + PH1
Tamizador	Pinzuar LDTA	Modelo: PS-35 Serie: 1358 Frecuencia : 60 Hz
Viscosímetro	Brookfield	Modelo: DV-E viscometer RPM: 0.1-100 rpm

2.1.3 Reactivos. Se mencionan los reactivos utilizados en la experimentación, extracción, caracterización, modificación del almidón y preparación de la emulsión tipo Pickering.

Tabla 10. Reactivos utilizados en la experimentación

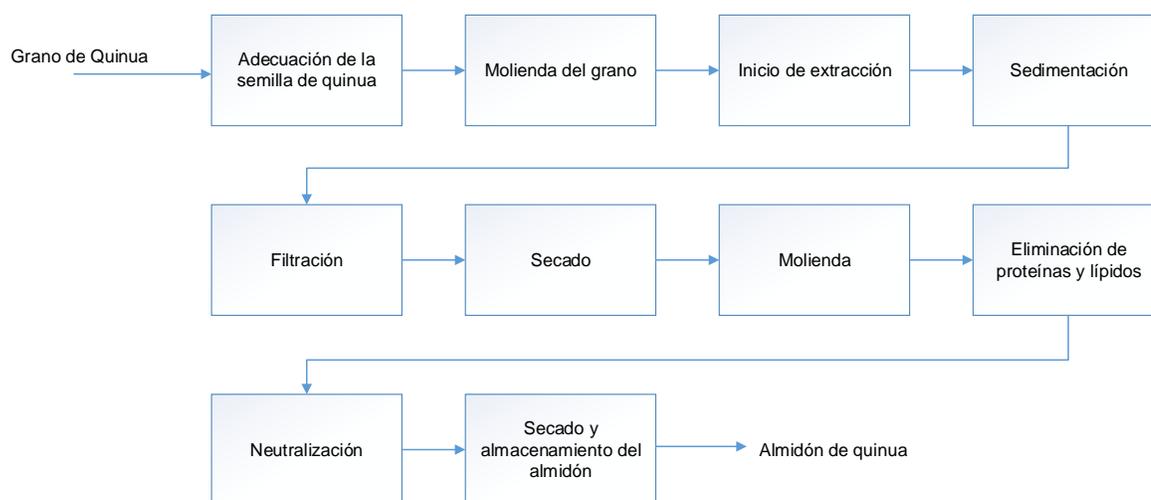
Reactivo	Marca	Especificación
Ácido clorhídrico	Merck	37%
Ácido sulfúrico	Merck	98%
Agua destilada	-	-
Alcohol cetílico	Merck	99%
Alcohol isopropílico	Baker analyzed	99%
Carbonato de sodio	de Merck	99%
Cromato de potasio	de Chemi /J.J baker	99.5%
EDTA disódico	Carlo erba reagenti	100%
Etanol	Merck	96%
Fenftaleina	Merck	100% , en polvo
Glicerina	Baker analyzed	100%
Hidroxido de sodio	Merck	99%, Perlas
Lanolina	-	-
Nitrato de plata	Merck	100%
Octenil succínico Anhídrido	Dixie Chemical Company, Inc. USA	99%
Cera de abejas	Dipistol	-

2.2 MÉTODOS

Se desarrollan los procedimientos que se llevarán a cabo para la elaboración y desarrollo del presente trabajo de grado, los cuales son sustentados por diferentes autores, unificando conceptos y elaborando procedimientos propios para garantizar la veracidad y efectividad.

2.2.1 Extracción de almidón. Este procedimiento es la recopilación de varios autores como Ortega¹⁵⁰, Lindeboom¹⁵¹, Araujo¹⁵² y trabajos desarrollados por el grupo CBIQA como Tafur, Torres y demás avances que se han logrado en el método de extracción de almidón, haciendo que se pueda llegar al ejecutado en el presente trabajo, que se presenta en la siguiente figura.

Figura 11. Diagrama del proceso de extracción



2.2.1.1 Adecuación de la semilla. La semilla es traída de cauca Cundinamarca en costales directamente del productor por lo que al llegar cuenta con ciertas impurezas, consecuentemente es necesario realizarle una limpieza manual en donde se retiran ramas, piedras pequeñas, cascarillas y suciedad general de la cosecha para asegurar que la quinua con la que se trabaje no tenga ninguna partícula ajena a ella.

¹⁵⁰ ORTEGA, Maria Francisca. Propiedades viscoelásticas y reológicas estacionarias de suspensiones de almidón nativo de quínoa. Chile: 2008

¹⁵¹ LINDEBOOM, Nienke. Studies on the characterization, biosynthesis and isolation of starch and protein from quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). Canada.: Department of Applied Microbiology and Food Science. 2005.

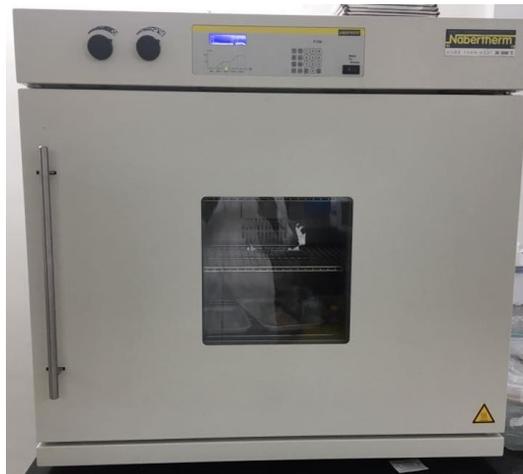
¹⁵² ARAUJO-FARRO, Patricia C., et al. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. 2010. P. 839-848

Figura 12. Impurezas retiradas del grano de quinua



Luego de la limpieza se procede a realizar un secado en bandejas para extraer la humedad de la semilla y posteriormente poder realizar la molienda, esto se hace a 50°C por 24 horas en un horno de convección forzada de la marca alemana NABERTHERM.

Figura 13. Horno de convección forzada NABERTHERM.



2.2.1.2 Molienda del grano. Con la semilla seca y fría se realiza la molienda en dos etapas, la primera por medio de un molino de cuchillas de la marca Cusinart para retirar toda la parte externa de la semilla que corresponde a la cascarilla y residuos que no son necesarios para la obtención del almidón, de esta molienda se tiene que el 51.67% es no aprovechable, lo que es cercano a lo reportado en la literatura de

57.48%¹⁵³; la segunda se realiza por medio de un molino de discos de la marca Corona para reducir el tamaño de grano.

Ecuación 4. Porcentaje de pérdidas en la molienda

$$\% \text{ no aprovechable} = \frac{\text{Cascarilla}}{\text{Semilla seca total}} * 100$$

$$\% \text{ no aprovechable} = \frac{838.7g}{1623.1g} * 100$$

$$\% \text{ no aprovechable} = 51.67\%$$

2.2.1.3 Inicio de extracción. Se realiza un análisis granulométrico de una parte del grano molido utilizando las mallas 20,25,30,35,40,50,60,70,80,100,120 y 140, en la tabla siguiente se observa la masa retenida por cada una de ellas, encontrando que la mayor parte del grano molido es de 0.5 mm de diámetro aproximadamente; fue necesario retirar las primeras mallas ya que lo retenido por ellas era insignificante por lo que se realizó un reajuste de mallas y se volvió a tamizar.

Tabla 11. Masa retenida del grano molido.

Malla	Masa Retenida (g)	Abertura (mm)	% Retenido
20	4.98	0.85	0.85%
25	8.13	0.71	1.38%
30	33.71	0.6	5.74%
35	162.57	0.5	27.68%
40	83.83	0.425	14.27%
50	128.31	0.3	21.85%
60	36.92	0.25	6.29%
70	18.71	0.212	3.19%
80	31.60	0.18	5.38%
100	19.25	0.15	3.28%
120	22.65	0.125	3.86%
140	9.88	0.106	1.68%
Fondo	26.77	-	4.56%
Total	587.31		

¹⁵³ BERNAL, Claudio y GUARNIZO, Juan Pablo. Polímeros amiláceos, bajos en amilosa, en la construcción de materiales estructurales para aplicaciones en ingeniería de materiales biodegradables. 2017. P. 63.

Figura 14. Montaje de tamices



Se toma el grano tamizado y se agrega agua destilada en proporción 4:1 (agua: quinua) y se agita por 10 minutos con un agitador mecánico marca HEIDOLPH a 1200 rpm.

2.2.1.4 Sedimentación y filtración. La mezcla anterior se deja reposar por 3 horas preferiblemente a 4°C para evitar el posible crecimiento microbiano, además de prevenir cualquier contaminación externa. Posterior a esto se hace pasar por un filtro la mezcla (bolsa lienzo- no define tamaño de poro), separándose la parte gruesa de la lechada o solución de almidón; siendo ésta última la fracción de interés.

2.2.1.5. Secado. Con la parte gruesa que fue filtrada anteriormente se distribuye en bandejas de forma que no quede ningún trozo encima de otro, y se coloca en el horno de convección forzada de marca NABERTHERM por 24 horas a 40°C.

2.2.1.6 Molienda. Se retira del horno y se deja un tiempo prudente a condiciones ambientales para que alcance el equilibrio térmico; posterior a esto se pasa por el molino de bolas de marca ARMFIELD para su debida reducción de tamaño; se empaca al vacío y se procede a su almacenamiento, ya que esta parte no es de interés en el proyecto.

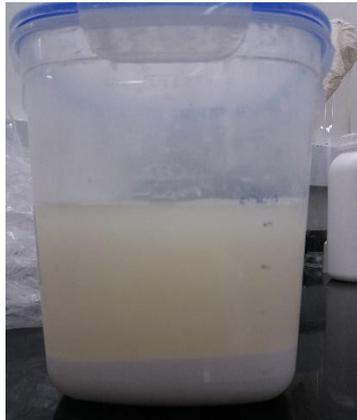
2.2.1.7 Eliminación de proteínas y lípidos. Con la lechada que se obtuvo de la filtración 1900ml, se debe realizar un procedimiento para eliminar las proteínas y lípidos que son residuos para el presente trabajo; para ello se le agrega 300ml de

hidróxido de sodio al 0.25% p/v, se agita vigorosamente para asegurar que el hidróxido alcance a todas las partes del recipiente y se deja reposar por 24 horas a temperaturas bajas cercanas a 4°C; después de esto se observa en la figura 15 dos fases en el recipiente, la fase superior es de color amarillo que son todas las proteínas que fueron expulsadas debido a su punto isoeléctrico, por lo que se desecha; a la fase inferior se le agrega agua destilada para lavar el almidón y nuevamente se deja reposar por 24 horas; este procedimiento se repite hasta que no se evidencie coloración amarilla como se observa en la figura 16.

Figura 15. Suspensión de proteínas y lípidos



Figura 16. Lechada de almidón libre de proteínas y lípidos



2.2.1.8. Neutralización. Debido a que el precipitado se encuentra alcalino, es necesario reducir el pH a 7 para neutralizar el almidón y poderlo trabajar como se desea; para ello se elabora 100 ml de una solución de ácido clorhídrico a la misma concentración, recurriendo al siguiente cálculo:

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

$$V_1 = \frac{V_2 \times C_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{100 \text{ ml} \times 0.0625M}{1M}$$

$$V_1 = 6.25 \text{ ml}$$

Con lo anterior se muestra que para obtener la solución deseada de HCl se requiere 6.25 ml del mismo y el resto de agua destilada hasta completar el aforo del balón de 100ml.

Para conocer la cantidad adecuada de HCl que se le debe agregar a la lechada de almidón para neutralizarla, se realiza un proceso de titulación con una alícuota del sedimento y se titula con la solución anteriormente preparada, utilizando fenoftaleina como indicador que al virar de color, determina la cantidad de HCl necesaria para neutralizar la alícuota.

Se determinó después de tres replicas que la cantidad adecuada era de 0.33ml de HCl 0.0625M para dejar el pH de una alícuota de 5ml cercano a 7; por lo que se procede a escalar la cantidad necesaria para toda la lechada de almidón, finalmente se comprueba su pH dando como resultado 6.71

2.2.1.9 Secado y almacenamiento del almidón. Con la lechada de almidón neutralizada, se procede a realizar un secado para obtener el almidón en las condiciones pertinentes para trabajarlo, por lo que se coloca en el horno NABERTHERM a 40°C por 24 horas en tres bandejas como se observa en la figura 17. Transcurrido el tiempo, se procede a pesar el almidón obtenido que es de 307.7g.

Figura 17. Secado de la lechada de almidón en bandejas



Se deja enfriar el almidón y se procede a su reducción de tamaño por medio de un molino de bolas ya que éste no permite un elevado aumento de la temperatura lo que garantiza que el almidón no se gelatinice en el proceso, además con el trabajo desarrollado en el grupo de investigación, se determinó que los perdigones medianos eran apropiados para esta reducción por un periodo de tiempo de 4 horas aproximadamente.

Después de la molienda se procede a almacenarlo en frascos de vidrio previamente esterilizados como se observa en la figura 18, para evitar posibles contaminaciones externas y son rotulados con la fecha de extracción para llevar un reporte de esto.

Figura 18. Almidón de quinua



2.2.1.10 Rendimiento del proceso de la extracción. Como se observó...en la sección 1.2... del presente trabajo, el almidón de quinua representa entre el 52.5 y

el 69.2% de la totalidad de la semilla, por lo que es necesario conocer el porcentaje que se obtuvo de la extracción realizada con la siguiente ecuación:

Ecuación 5. Rendimiento de la extracción

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Masa de almidón de quinua obtenida}}{\text{Masa de almidón teórico de quinua}} * 100\%$$

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Masa de almidón de quinua obtenida}}{\text{Masa de quinua} * 0.6085} * 100\%$$

$$\text{Rendimiento} = \frac{307.7}{1623.1 * 0.6085} * 100\% = 31.15\%$$

Como se observa anteriormente, el rendimiento es del 31.15%, entre el almidón de quinua que se obtuvo respecto al almidón que entra al proceso según lo reportado teóricamente.

2.2.2 Caracterización del almidón de quinua. Con el almidón obtenido de la extracción se procede a realizarle una caracterización fisicoquímica para asegurar que las propiedades son las adecuadas y poder trabajar con él en una modificación química, por eso se recurre al documento expuesto por la FAO¹⁵⁴ con el cual se realiza una comparación en las siguientes características:

2.2.2.1 Contenido de materia seca. El protocolo aquí expuesto está basado en la guía técnica para producción y análisis de almidón de yuca¹⁵⁵; en el cual se exponen los siguientes pasos:

- En un crisol previamente limpio, pesado (P1) y esterilizado en un horno a 80°C por 5 horas, se pesa 1g de la muestra de almidón (P2)
- Se coloca el crisol en el horno a 80°C durante 24 horas
- Pasar a un desecador el crisol hasta llegar a temperatura ambiente y obtener un peso constante
- Pesar el crisol (P3)
- Repetir el procedimiento mínimo dos veces
- Con ayuda del siguiente cálculo, proceder a determinar el porcentaje de materia seca

¹⁵⁴ ARISTIZÁBAL, Johana y SÁNCHEZ, Teresa. Análisis Fisicoquímico Del Almidón. En: Guía técnica para producción y análisis de almidón de Yuca. 61-107 p.

¹⁵⁵ Ibid., p. 62

Ecuación 6. Cálculo de porcentaje de materia seca

$$\% \text{ materia seca} = \frac{100 * (P3 - P1)}{P2 - P1}$$

2.2.2.2 Contenido de pulpa. Esta prueba permite conocer el contenido de fibra que podría llegar a tener el almidón por medio de una hidrólisis ácida moderada.¹⁵⁶

- Agregar a 1g de almidón 50ml de ácido clorhídrico al 0.4% y llevarlo a punto de ebullición dejándolo hervir por un periodo de tiempo de una hora
- Filtrar el líquido por medio de una bomba de vacío y un papel filtro
- Lavar con agua caliente
- Colocar en un crisol previamente pesado
- Dejar secar el crisol a 105-110°C hasta lograr un peso constante
- Realizar el siguiente cálculo para determinar el porcentaje de pulpa

Ecuación 7. Cálculo de porcentaje de contenido de pulpa

$$\% \text{ pulpa} = \frac{(\text{peso del crisol después de secado} - \text{peso de crisol vacío}) * 100}{\text{peso de muestra analizada de almidón}}$$

2.2.2.3 Temperatura de gelatinización. Como se vio... en la sección 1.2.1... del marco teórico, los almidones tienden a gelatinizar, hinchar sus gránulos a una temperatura determinada, en algún de los casos esto es un factor que se quiere prevenir por lo que es importante determinar con exactitud en que temperatura el almidón de quinua extraído va a gelatinizar; para ello se sigue el protocolo expuesto por Aristizábal y Sánchez¹⁵⁷

- Pesar 5 gramos de almidón y disolverlos en agua destilada hasta completar un volumen de 50 ml
- Aparte en un beaker de 250ml, precalentar agua a 85°C
- Tomar de la primera solución 25ml y colocarlos en un vaso precipitado de 50ml
- Introducir el vaso con la solución en el beaker de 250ml previamente calentado

¹⁵⁶ Ibid., p. 63

¹⁵⁷ Ibid., p. 72

- Agitar vigorosamente pero con precaución con un termómetro, midiendo constantemente el cambio de temperatura hasta que la mezcla forma una pasta y quede estable
- Reportar la temperatura de gelatinización
- Repetir el procedimiento mínimo tres veces, para evitar una temperatura errada ya que el cambio sucede rápidamente

2.2.2.4 Índice de absorción de agua, índice de solubilidad en agua y poder de hinchamiento. Como se vio anteriormente, a medida que el almidón se va calentando en un medio acuoso, los gránulos se van hinchando progresivamente debido a que están absorbiendo agua, esta prueba determina la cantidad de agua que puede ser absorbida por el almidón¹⁵⁸

- Se pesan 4 tubos de centrifuga secos y limpios
- En cada tubo agregar 0.4167g de almidón, agregar 10ml de agua destilada y agitar vigorosamente hasta homogeneizar la mezcla
- Colocar en baño de agua a 60°C previamente calentado, durante 30 minutos agitando cada 10 minutos para evitar que se asiente el almidón y se generen dos fases.
- Dejar enfriar los tubos de centrifuga y centrifugar a 3600 rpm durante 30 minutos
- Tomar 3.3 ml del sobrenadante y colocarlos en un vaso precipitado de 25 ml previamente pesado
- Secar el sobrenadante en un horno a 70°C por 12 horas
- Pesarse el tubo centrifuga con el precipitado en forma de gel
- Pesarse después de las 12 horas el vaso precipitado con los insolubles
- Realizar los siguientes cálculos

Ecuación 8. Cálculo de índice de absorción de agua

$$\text{índice de absorción de agua} = \frac{\text{peso del gel}}{\text{peso muestra de almidon}}$$

¹⁵⁸ Ibid., p. 73

Ecuación 9. Cálculo de índice de solubilidad agua

$$\text{índice de solubilidad agua} = \frac{(\text{peso solubles} * V * 10)}{\text{peso de muestra de almidon}}$$

Ecuación 10. Cálculo de poder de hinchamiento

$$\text{poder de hinchamiento} = \frac{(\text{peso del gel})}{\text{peso muestra almidon} - \text{peso solubles}}$$

2.2.2.5 Claridad de la pasta. Esta prueba ayuda a determinar la tendencia de la retrogradación que podría tener el almidón, por medio del grado de transparencia que tenga las pastas¹⁵⁹.

- Pesar tubos de centrifuga limpios y secos
- Pesar en ellos 200mg de almidón
- Suspender el almidón en 20 ml de agua destilada y agitar vigorosamente
- Colocar los tubos en baño de agua en punto de ebullición durante 30 minutos, con agitación cada cinco minutos
- Colocar la mezcla de almidón en tubos especiales para espectrofotómetro y dejar enfriar
- Leer el porcentaje de trasmittancia a una longitud de onda de 650nm, utilizando agua destilada como blanco

2.2.2.6 Acidez titulable y pH. La acidez titulable permite determinar la cantidad de ácido presente en la muestra por lo que se realiza por medio de titulación con hidróxido de sodio y fenolftaleína como indicador.

Para medir el pH del almidón se sigue los siguientes pasos¹⁶⁰:

- Calibrar el pHmetro con soluciones buffer de 4.0 y 7.0
- Hervir agua con la que se va a realizar el procedimiento para eliminar CO2
- Mezclar 10 gramos de almidón en 50 ml del agua previamente hervida y enfriada, durante 15 minutos
- Filtrar a través de un papel filtro whatman N 1

¹⁵⁹ Ibid., p. 75

¹⁶⁰ Ibid., p. 89

- Tomar alícuotas y medir el pH varias veces para reducir el error instrumental y personal

Para medir la acidez total se toma una alícuota del filtrado anterior y se titula con hidróxido de sodio 0.1N utilizando fenolftaleína como indicador. Realizar el siguiente cálculo para determina la acidez

Ecuación 11. Cálculo de acidez titulable

$$N_a * V_a = N_b * V_b$$

Donde:

N_a = Normalidad Ácido

V_a = Volumen Ácido

N_b = Normalidad NaOH

V_b = Volumen NaOH

2.2.2.7 Contenido de cenizas. Con esta prueba se puede determinar el contenido presente de metales sales y trazas de algunos elementos en el almidón, por lo que se sigue el siguiente protocolo propuesto por Aristizábal y Sánchez¹⁶¹

- Se pesa un Crisol previamente lavado y secado en un horno para evitar posible contaminación
- Pesar en el crisol aproximadamente 1 gramo de almidón
- Se coloca El Crisol de porcelana en una mufla a 550°C durante 3 horas y media
- Pasado este tiempo se saca el Crisol y se colocan un desecador hasta tener peso constante y llegar a temperatura ambiente
- Se pesa El Crisol con las cenizas
- Se calcula el porcentaje de cenizas totales por la siguiente ecuación

Ecuación 12. Cálculo de contenido de cenizas

$$\% \text{ cenizas} = \frac{\text{peso de las cenizas} * 100}{\text{peso de muestra de almidon}}$$

2.2.2.8 Análisis granulométrico. Se hace pasar 50.0028g por las mallas 40,50,60,70,80,100 y 120 durante 25 minutos para determinar el diámetro aproximado de la muestra de almidón extraído, encontrando que la mayor fracción es de 0.3 mm.

¹⁶¹ Ibid., p. 91

Tabla 12. Almidón de quinua retenido por malla

<i>Malla</i>	<i>Masa Retenida (g)</i>	<i>Abertura (mm)</i>	<i>% Retenido</i>
30	4.16	0.6	8.36%
40	8.44	0.43	16.97%
50	26.18	0.30	52.65%
60	2.94	0.25	5.90%
70	3.52	0.21	7.09%
80	0.26	0.18	0.51%
100	3.83	0.15	7.70%
120	0.24	0.13	0.49%
Fondo	0.16	-	0.32%

2.2.3 Modificación del almidón. Para llevar a cabo la modificación se deben tener en cuenta las reacciones expuestas anteriormente en el documento ...en la sección 1.3... del marco teórico, las cuales muestran la reacción que se llevará a cabo con el almidón y las reacciones secundarias que podrían ocurrir. A continuación se muestra la metodología base que se siguió, la cual es una recopilación de varios autores, en los que se destacan Elham Abdollahzadeh et al¹⁶², Rayner et al¹⁶³, Edith Acevedo y Luis Pérez¹⁶⁴, Maribel Ovando et al¹⁶⁵, Chan Wang et al¹⁶⁶, Rajesh Bhosale y Rekha Singhal¹⁶⁷, Xiaowei He et al¹⁶⁸, Bernal 2008¹⁶⁹ y Bernal 2012.¹⁷⁰

¹⁶² ABDOLLAHZADEH, Elham; MEHRANIAN, Mehrnaz y VAHABZADEH, Farzaneh. Empirical Modeling of Starch Ester Synthesis from Octenylsuccinic Anhydride. En: Starch - Stärke. 2008. vol. 60, no. 8, p. 399

¹⁶³ RAYNER, Marilyn, et al. Quinoa starch granules as stabilizing particles for production of Pickering emulsions. En: FARADAY DISCUSSIONS. Sep 30,2012.vol. 158, p. 142

¹⁶⁴ AGAMA, Edith y BELLO,Luis. Starch as an emulsions stability: the case of octenyl succinic anhydride (OSA) starch. 2017. P. 81

¹⁶⁵ OVANDO-MARTINEZ, Maribel, et al. Physicochemical Properties of Octenyl Succinic Esters of Cereal, Tuber and Root Starches. En: Journal Of Food Processing and Preservation. 2016. vol. 41, no. 1, p. 2

¹⁶⁶ WANG,Chan, et al. Octenylsuccinate starch spherulites as a stabilizer for Pickering emulsions. 2017. 298-304. P. 299

¹⁶⁷ BHOSALE,Rajesh y SINGHAL,Rekha. Op. cit., p. 522

¹⁶⁸ WANG,Chan, et al. Distribution of octenylsuccinic substituents in modified A and B polymorph starch granules, Op. cit. p. 12493

¹⁶⁹ GARZÓN BARRERA, Jessica Paola; BERNAL BUSTOS, Claudio Raúl y LEAL RUBIO, Andrea Catalina. Obtención a escala de laboratorio, del octenilsuccinato aluminico de almidón de quinua, con miras a su utilización en un producto cosmético. Bogotá, D. C.: Fundación Universidad de América, 2008.

¹⁷⁰ DAZA ACEVEDO, Paola Andrea; BERNAL BUSTOS, Claudio Raul y ECHEVERRI ALVAREZ,

1. Mezclar almidón con agua destilada al 35% w/w respecto al almidón
2. Ajustar el pH entre 7 y 9 con hidróxido de sodio al 1,5% w/w
3. Agitar a 35°C por 2 horas.
4. Se agrega Octenil succinato anhídrido mezclado con etanol en relación 1:3 cada 15 minutos por una hora y otra hora sólo se agita y se controla el pH.
5. Ajustar el pH a 6.5 con ácido clorhídrico 1,5% v/v
6. Centrifugar por 25 minutos a 3600 rpm
7. Sacar el sobrenadante y hacer lavado del precipitado tres veces con agua y una vez con etanol o acetona.
8. Se coloca secar en el horno a 37°C por 24 horas
9. Reducir el tamaño de partícula a 0,149 milímetros.

Para mayor claridad ver...Anexo A... donde se encuentra el proceso esquematizado.

2.2.4 Determinación del grado de sustitución. Después de haber realizado la modificación del almidón de quinua es necesario determinar el grado que se sustituyó la molécula es por eso que se realiza una búsqueda bibliográfica^{171,172, 173} con el fin de encontrar una metodología apropiada que ha sido probada en la pre-experimentación.

1. 5g del almidón modificado, se mojan con gotas de 2-propanol y se suspenden en 25 ml de 2.5 molar HCl en 2-propanol.
2. Se agita con agitador magnético por 30 minutos
3. Agregar 100ml de 2-propanol al 90% a la solución anterior y mezclar 10 minutos más.
4. Filtra la muestra
5. Tomar la parte líquida y realizar prueba de iones de cloruros, si es positiva lavar el residuo con el isopropanol al 90% hasta que de negativa
6. Tomar lo retenido y llenar en un beaker con 300 ml de agua destilada.
7. Hervir por 20 minutos
8. Titular con 0,1M de hidróxido de sodio utilizando fenolftaleína como indicador
9. Se calcula el grado de sustitución con las siguientes ecuaciones

Ana Maria. Op. cit., p. 110

¹⁷¹ RAYNER, Marilyn, et al. Op. cit., p. 143

¹⁷² BHOSALE, Rajesh y SINGHAL, Rekha. Op. cit., p. 522

¹⁷³ WANG, Chan, et al. Op. cit., p. 12493

Ecuación 13. Cálculo del grado de sustitución¹⁷⁴

$$DS = \frac{0.162 \frac{AM}{W}}{1 - 0.210 \frac{AM}{W}}$$

Donde A: Volumen NaOH; M: Molaridad NaOH y W: peso seco de almidón; 0.162 es el peso molecular de unidad de glucosa, 0.210 es el peso molecular de OSA.

Para calcular la eficiencia de la reacción se recurre a la ecuación 14¹⁷⁵:

Ecuación 14. Cálculo de eficiencia de la reacción

$$RE = \frac{ActualDS}{DS Teórico} * 100\%$$

El DS teórico se asume como si todo el reactivo Octenil succinato anhídrido reacciona con el almidón formando los enlaces esteres correspondientes.

En el ...Anexo B... se encuentra el diagrama de flujo donde se visualiza con facilidad el proceso.

2.2.5 Preparación de emulsión tipo Pickering. La elaboración de la emulsión Pickering tiene en cuenta dos etapas importantes en el proceso, la primera es la colisión de partículas que interactúan con las áreas superficiales durante la formación de gotas, micelas, que permiten la coexistencia entre la fase acuosa y oleosa, esto es posible gracias a la elevada agitación; la segunda etapa son las interacciones electrostáticas, donde se reafirma la adhesión que tienen las interfaces de las moléculas por medio de una agitación lenta que no permita destruir las micelas ya formadas¹⁷⁶.

Inicialmente de debe dispersar el almidón modificado en la fase acuosa, asegurándose que se forme una mezcla homogénea¹⁷⁷ con ayuda de un agitador magnético, adicionalmente se debe ir calentando la solución entre 45-50°C¹⁷⁸, temperatura que varía dependiendo de la temperatura de gelatinización de cada almidón, ya que como menciona Marto, este proceso endotérmico de la gelatinización ayuda a mejorar la estabilidad física entre la barrera de la interface

¹⁷⁴ SONG, Xiaoyan, et al. Op. cit., p.110

¹⁷⁵ Ibid., p.110

¹⁷⁶ DUFFUS, Laudina J., et al. A comparative study on the capacity of a range of food-grade particles to form stable O/W and W/O Pickering emulsions. 2016. 9-21 ISBN 0021-9797.P. 10.

¹⁷⁷ MATOS, M., et al. O/W emulsions stabilized by OSA-modified starch granules versus non-ionic surfactant: Stability, rheological behaviour and resveratrol encapsulation. 2018. 207-217 ISBN 0260-8774. P. 5

¹⁷⁸ DUFFUS, Laudina J., et al. Op. cit., p. 10

aceite-agua¹⁷⁹; para el caso del almidón de quinua modificado se debe llevar a una temperatura superior de 52.5°C.

Paralelamente a la preparación de la fase acuosa debe prepararse la fase oleosa que debe llevarse a la misma temperatura para evitar un choque térmico que impida la formación de la emulsión; cuando se tienen las dos partes listas, se somete la fase acuosa a una agitación alta mientras se va agregando lentamente la fase oleosa, la cual debe mantenerse agitando a altas revoluciones durante un tiempo prudente que logre formar la emulsión y pueda ser estable después de parar la agitación.

Finalmente se procede a una agitación baja para asegurar la adhesión de las partículas entre sí y se logre una mayor estabilidad.

Lo mencionado anteriormente se puede observar con claridad en el ... Anexo C... donde se esquematiza el proceso para llevar a cabo la elaboración de la emulsión.

2.2.6 Estabilidad de la emulsión. La estabilidad de la emulsión se comprueba siguiendo los parámetros establecidos por la norma colombiana GTC 215, la cual menciona que se deben tener en observación la emulsión a temperaturas bajas, ambientales y altas; sin embargo sugiere unos ciclos térmicos que pueden revelar si existe alguna inestabilidad en el almacenamiento o si puede llegar a generar a futuro problemas de suspensión o tendencia a cristalizarse.

El proyecto en ejecución pretende evaluar la estabilidad en dos ciclos extremos sugeridos por la norma¹⁸⁰, ya que son los que mayor tendencia tienen a mostrar inestabilidad en una emulsión:

- Ciclo de 24 horas a temperatura ambiente y seguidamente 24 horas a -5°C
- Ciclo de 24 horas a 50°C y seguidamente 24 horas a -5°C

Después de pasar estos ciclos se comprueba que no se presente cremado, ni suspensión de alguna fase, ni coalescencia entre ellas ni sedimentación.

¹⁷⁹ MARTO, J., et al. Starch-based Pickering emulsions for topical drug delivery: A QbD approach. 2015. 183-192 ISBN 0927-7765. P.14.

¹⁸⁰ GTC 215. Guía sobre pruebas de estabilidad. Cosméticos y productos de higiene doméstica. ICONTEC, 2011.

3. MODIFICACIÓN DEL ALMIDÓN DE QUINUA, DISEÑO EXPERIMENTAL

En este capítulo se expone el diseño de experimentos escogido para el desarrollo del proyecto, además se denotan los factores potenciales del diseño y los factores perturbadores del mismo, junto con sus niveles que son los de mayor influencia en la variable respuesta. Adicionalmente se muestra la pre-experimentación realizada en la fase preliminar al proyecto.

3.1 PRE-EXPERIMENTACIÓN

3.1.1 Modificación del almidón de quinua. Esta etapa se llevó a cabo con desarrollo de trabajo experimental en el laboratorio de la Universidad de América y soportada en revisión bibliográfica acerca de emulsiones Pickering obtenidas a partir de almidones, enfocándose en almidones de características similares a las del almidón de quinua. Esto con el fin de determinar las variables de mayor incidencia y las variables que pueden ser parametrizadas para la elaboración de la emulsión con almidones modificados.

La estabilidad de una emulsión Pickering está relacionada estrechamente con el agente tensoactivo sólido, el almidón de quinua, el cual debe tener características hidrofóbicas e hidrofílicas para lograr que la fase acuosa coexista con la oleosa sin mostrar separación de fases. Es por eso que la primera fase experimental se enfoca al almidón, el cual es necesario realizarle un tratamiento químico para que adquiera un carácter anfifílico y pueda soportar las dos fases en la emulsión Pickering. Según Abdollahzadeh y compañía,¹⁸¹ la esterificación del almidón con octenil succinato anhídrido tendrá diferentes grados de sustitución dependiendo de tres factores, tiempo de reacción, pH y temperatura; ellos mencionan un rango considerable para trabajar en la modificación y dependiendo del origen del almidón las condiciones del proceso varían. Singhal¹⁸² al igual que los anteriores menciona que los factores primordiales es el pH, la temperatura y el tiempo de reacción, sin embargo los rangos son un poco más extendidos teniendo un factor común entre los demás documentos consultados. Adicionalmente Rayner¹⁸³ menciona que es importante la concentración de OSA que se le agregue en base seca de almidón, lo que influirá en los grupos hidroxilos que puedan ser sustituidos.

La variable del pH es relacionada con la adición de hidróxido de sodio en la reacción, ya que como se explicó anteriormente éste reactivo es fundamental en la misma, debido a que es el causante del desplazamiento de los grupos $-OH$, sin embargo también tiene reacciones secundarias que son desfavorables para el proceso; por lo que se realiza la experimentación con los rangos encontrados en la literatura de almidones similares al de la quinua; notando que es una variable altamente

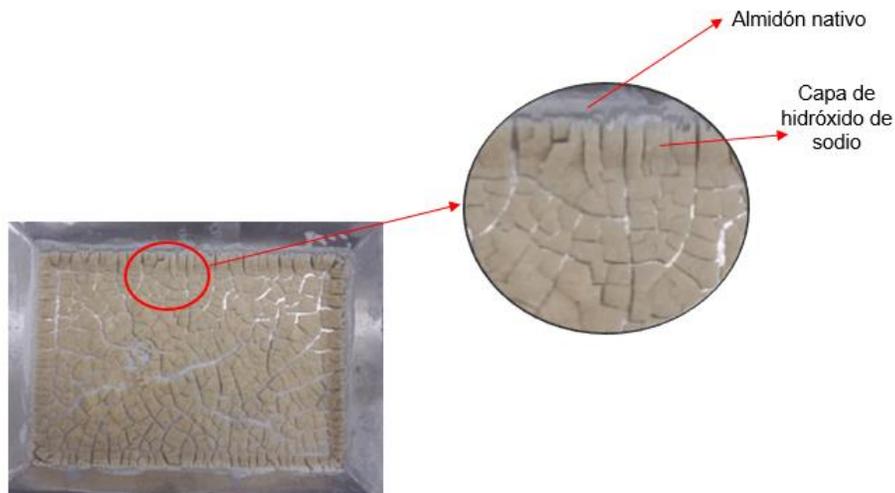
¹⁸¹ ABDOLLAHZADEH, Elham; MEHRANIAN, Mehrnaz y VAHABZADEH, Farzaneh. Op. cit., p. 400

¹⁸² BHOSALE, Rajesh y SINGHAL, Rekha. Op. cit., p. 522

¹⁸³ RAYNER, Marilyn, et al. Op. cit., p. 143.

incidente en el grado de sustitución y es necesario detallarla en el diseño de experimentos; sin embargo fueron descartadas concentraciones altas en este reactivo ya que como muestra la figura 19, favorece a la segunda reacción (indeseable) haciendo que el almidón no se modifique y se evidencie un exceso de hidróxido de sodio, que como se observa en la siguiente figura, se forma la capa de almidón nativo en el fondo del recipiente y encima queda la capa de hidróxido de sodio sin reaccionar.

Figura 19. Almidón con exceso de hidróxido de sodio, no logra su modificación.



Por otro lado, respecto a la temperatura, se realizaron varias corridas de prueba para verificar su comportamiento en la variable respuesta; que aunque varía, su cambio no es significativo; solamente fue de interés a temperaturas elevadas de 50°C ya que en este punto el almidón comienza a gelatinizarse haciendo que se pierda su estructura cristalina y sea irreversible el proceso evitando que se logre una sustitución química, como se puede ver en la figura 20, la solución donde se lleva a cabo la sustitución toma una viscosidad elevada impidiendo que se continúe con la reacción y en la figura 21 se muestra como el almidón no terminó su reacción después de secado. Por lo anterior se pudo concluir que esta variable puede ser parametrizada a 35°C que fue donde mostró mejores resultados.

Figura 20. Proceso de modificación de almidón a temperatura mayor a 50°C, se gelatiniza el almidón.



Figura 21. Almidón gelatinizado e inservible para continuar con el proceso



El tiempo de reacción oscilo entre una a tres horas, haciendo que dos horas fueran las adecuadas para que el octenil succinato lograra reaccionar de manera conveniente con el almidón, mayor tiempo no afecta la reacción sin embargo no se aconseja debido al costo energético ya que se muestran resultados similares al realizarlo en dos horas.

La concentración de Octenil succinato anhídrido mostró ser un factor de alto impacto en la variable respuesta, ya que al ser el agente que le da a la molécula su poder de ser anfifílica debe ser controlada la concentración que se le adicione respecto a las reacciones mencionadas en el capítulo del marco teórico, para poder lograr un adecuado grado de sustitución y pueda el almidón ser utilizado como agente tensoactivo en la emulsión; sin embargo se debe tener en cuenta lo mencionado por

la FDA (food and drugs administration) la cual ha regulado que para productos humanos, el máximo grado de sustitución que debe ser alcanzado es del 3%. La pre-experimentación arrojó que al aumentar la concentración de OSA se llegan a valores más cercanos de 3%.

3.1.1.1 Factores. Como fue mencionado anteriormente; los factores determinantes para la modificación química del almidón, fueron la concentración de reactivo OSA y la del hidróxido de sodio que está relacionado con el pH, debido a las tres reacciones presentes en el proceso, donde dos son indeseables y ocurren principalmente por el exceso o falta de NaOH.¹⁸⁴

3.1.1.2 Niveles. Con la revisión bibliográfica realizada se determinó el rango en el que se puede llevar a cabo el proceso, seleccionando de esta manera un nivel superior e inferior para hallar la influencia de los factores en la variable respuesta. Para el factor de la concentración de OSA se tuvo en cuenta un nivel de 4% y 6%, que es comprendido en los rangos mencionados en la literatura por Rayner¹⁸⁵. Para la concentración de hidróxido se evaluaron rangos cercanos de pH entre 8.5 y 9, ya que superiores a ese valor tanto en la pre-experimentación como en la literatura se observa que no es conveniente trabajarlo ya que se favorece más a la segunda y tercera reacción mencionadas en el capítulo de marco teórico; y valores inferiores no mostraron altos grados de sustitución; por lo que se realiza el diseño de experimentos con esos dos niveles de pH basados también en Rajesh¹⁸⁶.

3.1.1.3 Variable respuesta. En esta primera etapa del diseño experimental se debe tomar en cuenta como variable de interés del proceso, el grado de sustitución que alcanza el almidón al modificarlo con OSA; ya que como se reporta en la literatura y se observa experimentalmente, esta variable es la que permite cuantificar la modificación que se logró y de esta manera evaluar cuales son las condiciones óptimas para obtener un agente tensoactivo con el almidón de quinua que posteriormente se utilizará en una emulsión tipo Pickering.

A continuación en la tabla 12, se observan los factores y niveles que conllevan a un control en la variable respuesta.

Tabla 13. Factores y niveles a evaluar

Variables	Concentración de osa		
pH	8.5	4%	6%
	9.0	4%	6%

¹⁸⁴ SONG, Xiaoyan, et al. Op. cit., p.109

¹⁸⁵ RAYNER, Marilyn, et al. Op. cit., p. 143.

¹⁸⁶ BHOSALE, Rajesh y SINGHAL, Rekha. Op. cit., p. 526

3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo esta etapa, se requiere definir el diseño experimental que se empleará para el procesamiento de los datos obtenidos; el cual fue escogido el diseño factorial ya que como se mencionó anteriormente ...en la sección del marco teórico 1.6.2..., permite observar la influencia que tienen los factores y la interacción entre ellos sobre la variable respuesta, obteniendo como resultado un modelo matemático que describe el proceso con los efectos que tienen los factores en la variable respuesta; de esta manera encontrar las condiciones óptimas para realizar en este caso, la modificación del almidón. Se desarrolló el diseño de experimentos a través del programa de versión gratuita durante los primeros 30 días, Design Expert 11, el cual permite una interacción entre factores, réplicas y niveles apropiada para emplearla en este trabajo de grado.

El diseño factorial escogido es tipo 2^k , donde k representa los factores evaluados y el número dos, son los niveles que va a tomar cada factor. El diseño es 2^2 , es decir que se van a tener dos factores como variables independientes, la concentración del reactivo OSA y el pH del medio de la reacción; junto con sus respectivos niveles (bajo y alto), los cuales serán de 4% y 6% para el primer factor, 8.5 y 9 para el segundo factor. Este planteamiento proporciona cuatro tratamientos en donde a cada uno se le realizará una réplica para comprobar su resultado y reducir el posible error residual.

Al final del diseño experimental se espera obtener un modelo matemático de la siguiente manera:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \varepsilon$$

En donde X_i son los factores, β_j los coeficientes de regresión, parámetros del modelo, y ε es el error aleatorio¹⁸⁷.

Para el desarrollo correcto del diseño experimental es necesario proponer un objetivo que conlleve a la variable respuesta, identificar esta última y plantear unas respectivas hipótesis.

Objetivo: Establecer condiciones óptimas para lograr la modificación del almidón requerida para ser utilizado como agente surfactante.

Variable respuesta: Grado de sustitución alcanzado

Hipótesis:

Hipótesis nula (H_0) es el valor que toma el parámetro antes de realizar el tratamiento; es la hipótesis que se busca rechazar.

¹⁸⁷ MONTGOMERY, Douglas C. Op. cit., p. 236

Hipótesis alterna (H_i) es el valor que toma el parámetro después de realizar el tratamiento, es la hipótesis que se quiere demostrar.

Para cada factor y la interacción entre ellos se debe seleccionar una hipótesis nula y alterna:

- **FACTOR A:** Concentración de Octenil succinato anhídrido (OSA)
 - $H_0: \alpha = 0$ No hay efecto de la concentración de OSA en el grado de sustitución
 - $H_i: \alpha \neq 0$ Hay efecto de la concentración de OSA en el grado de sustitución
- **FACTOR B:** pH de la reacción
 - $H_0: \beta = 0$ No hay efecto del pH en el grado de sustitución
 - $H_i: \beta \neq 0$ Hay efecto del pH en el grado de sustitución
- **INTERACCIÓN DE FACTORES:**
 - $H_0: \alpha\beta = 0$ No hay efecto de la interacción OSA-pH en el grado de sustitución
 - $H_i: \alpha\beta \neq 0$ Hay efecto de la interacción OSA-pH en el grado de sustitución

3.2.1 Experimentación. La experimentación fue llevada a cabo como se explicó en el capítulo...2.2.2 y 2.2.3..., los cuales hacen referencia a la modificación del almidón y al grado de sustitución respectivamente, variando en los diferentes factores y niveles para posteriormente construir un análisis ANOVA.

Debido a que el almidón nativo es insoluble en agua, se debe iniciar con una agitación alta del almidón en el agua, como se observa en la figura 22, y de esta manera se trata de estabilizar el pH el cual es medido y dependiendo de su valor se le agrega hidróxido de sodio al 1.5% v/v hasta alcanzar el valor deseado, 8.5 o 9.0 dependiendo del tratamiento que se esté realizando.

Figura 22. Proceso de modificación del almidón



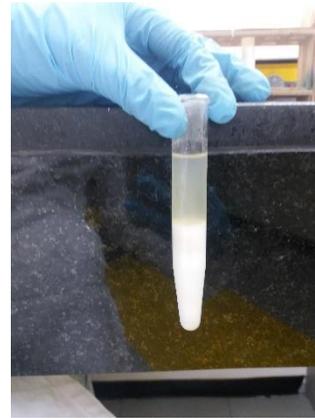
Al mismo tiempo que se realiza la agitación se debe llevar la solución a una temperatura de 35°C, mientras las condiciones son alcanzadas se prepara en un Beaker aparte el reactivo OSA con etanol al 96% en una proporción 1:3, el cual debe ser agregado al almidón en periodos prolongados cada 30 minutos durante dos horas, en donde periódicamente se verifican sus condiciones para asegurar un control adecuado de la reacción y no haya error que afecte la variable respuesta en este sentido.

Transcurrido las dos horas se procede a neutralizar la solución para detener la reacción, lo que se realiza con el ácido clorhídrico al 1.5% para llegar a un pH de 6.5; cuando el pH sea estabilizado se detiene la agitación y se procede a bajar la temperatura por convección. Asegurando que la solución se encuentra a temperatura ambiente se procede a colocarla en la centrifuga por 3600 rpm durante 25 minutos, como se observa en la figura 23. Transcurrido el tiempo, se observa como el almidón modificado es sedimentado, ver figura 24, por lo que es necesario extraer el precipitado y realizar tres lavados al almidón con agua y uno con etanol.

Figura 23. Centrifugación de solución- almidón modificado



Figura 24. Almidón modificado sedimentado



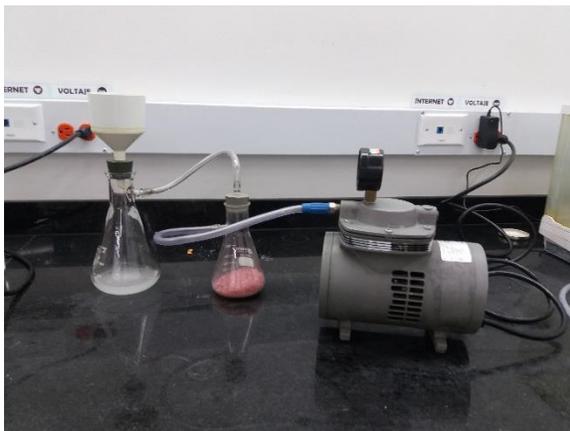
Finalmente se coloca el almidón en bandejas apropiadas para realizar el secado en un horno de convección forzada a 37°C durante 24 horas, transcurrido este periodo el almidón se observa como en la figura 25 por lo que es necesario realizarle una reducción de tamaño, utilizando un molino de bolas para llegar al tamaño requerido.

Figura 25. Almidón modificado, seco a 37°C



Con el almidón modificado se procede a realizar la prueba que garantiza que el almidón fue modificado, además de proporcionar la información de la variable respuesta, el grado de sustitución. Para ello se realiza el procedimiento expuesto anteriormente en el capítulo 2.2.3; en donde se recurre a la filtración al vacío como se ve en la figura 26, para luego realizar con el agua la prueba de cloruros, que debe ser negativa.

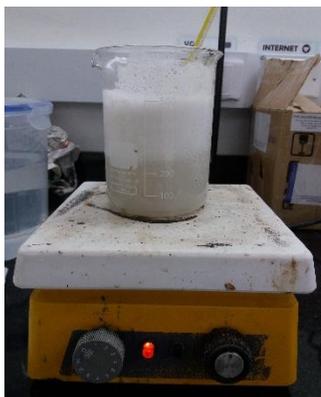
Figura 26. Filtración al vacío



Cuando se verifica que no hay cloruros presentes en el agua, se añade 300ml de agua y se coloca a hervir por 20 minutos, lo que debe ser controlado ya que se forma espuma y puede rebosar el beaker, como se evidencia en la figura 27.

Finalmente se titula con hidróxido de sodio 0.1M y se calcula el grado de sustitución con la ecuación 13 y la eficiencia de la reacción con la ecuación 14, explicadas en el capítulo de materiales y métodos.

Figura 27. Almidón con agua hirviendo por 20 minutos



4. EMULSIÓN PICKERING, DISEÑO EXPERIMENTAL

En este capítulo se expone el segundo diseño de experimentos escogido para el desarrollo de la emulsión Pickering a partir del almidón modificado del capítulo anterior, donde se evidencian los factores potenciales del diseño y las variables parametrizadas que deben ser controladas para llevar a cabo la elaboración de la emulsión; al mismo tiempo se muestran los niveles tomados que influyen en la variable respuesta. Adicionalmente se muestra la pre-experimentación realizada en la fase preliminar al segundo diseño experimental.

4.1 PRE- EXPERIMENTACIÓN

4.1.1 Elaboración de la emulsión Pickering. La segunda fase experimental se debe a la elaboración de la emulsión, la cual según varios autores consultados, destacándose, Rayner¹⁸⁸, Marku¹⁸⁹, Agama¹⁹⁰, Marefati¹⁹¹, Lu¹⁹², Duffus¹⁹³, Chevalier¹⁹⁴, Ye¹⁹⁵, Song¹⁹⁶, Perez¹⁹⁷ y Saari¹⁹⁸, se puede llegar a una recopilación de las variables de mayor influencia en la estabilidad de la emulsión Pickering, las cuales son: la concentración del almidón basada en los mililitros de la fase oleosa, la velocidad de agitación, el tiempo de agitación, el tamaño de granulo del almidón, la temperatura y la fracción del aceite que tenga la emulsión Pickering.

Como se observa la estabilidad de una emulsión es afectada por varios factores, por lo que el presente trabajo recurre a la pre-experimentación que se realiza en los laboratorios de la universidad América para poder determinar si las variables independientes encontradas en la literatura pueden ser estandarizadas o deben tomarse como factores independientes. Sin embargo el tamaño de granulo del almidón pudo ser descartado como variable ya que en la literatura se reporta que la mejor estabilidad en emulsiones ha sido lograda con tamaños inferiores a 10 μm y

¹⁸⁸ RAYNER, Marilyn, *et al.* Biomass-based particles for the formulation of Pickering type emulsions in food and topical applications. 2014. 1-53. ISBN 0927-7757.

¹⁸⁹ MARKU, Diana, *et al.* Op. cit., p. 2.

¹⁹⁰ AGAMA, Edith y BELLO, Luis. Op. cit., p. 82

¹⁹¹ MAREFATI, A., *et al.* Pickering emulsifiers based on hydrophobically modified small granular starches – Part I: Manufacturing and physico-chemical characterization. En: Carbohydrate Polymers. 2017. vol. 175, p. 1-29

¹⁹² LU, Xuanxuan; XIAO, Jie y HUANG, Qingrong. Pickering emulsions stabilized by media-milled starch particles. 2018. 140-149 ISBN 0963-9969.

¹⁹³ DUFFUS, Laudina J., *et al.* Op. cit., p. 10.

¹⁹⁴ CHEVALIER, Yves y BOLZINGER, Marie-Alexandrine. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. 2013. P. 23-34

¹⁹⁵ YE, Fan, *et al.* Characterizations of oil-in-water emulsion stabilized by different hydrophobic maize starches. 2017.

¹⁹⁶ SONG, Xiaoyan, *et al.* Preparation and characterizations of Pickering emulsions stabilized by hydrophobic starch particles. 2015. P.256-263

¹⁹⁷ BELLO-PÉREZ, L. A., *et al.* Op. cit., p. 18.

¹⁹⁸ SAARI, Hisfazilah, *et al.* Preparation and Characterization of Starch Particles for Use in Pickering Emulsions. 2015.

el almidón de quinua tanto en la literatura como en investigaciones previas del grupo CBIQA se encuentra entre 1 a 1.8 μm , siendo lo suficientemente pequeño para lograr estabilizar la emulsión en el tiempo.

La velocidad de agitación fue limitada por los equipos con los que contaba la Universidad América, por lo que se encuentra menor las revoluciones por minuto que las mencionadas en los diferentes artículos; a pesar de lo anterior se realiza la pre experimentación para conocer si es posible obtener emulsiones estables en el tiempo con las condiciones que se presentan, logrando determinar que a 2000 rpm se forman emulsiones consistentes y estables, siempre y cuando se controlen los otros factores que representan mayor incidencia en la variable respuesta.

Además de lo anterior la pre- experimentación deja ver la importancia que tiene el tiempo de agitación en la elaboración de la emulsión como lo es reportado en la literatura, ya que en ese momento es donde las moléculas colisionan entre sí, formando micelas que permiten estabilizar las dos fases en contacto. Se realizaron varias pruebas o corridas experimentales, variando el tiempo de agitación entre 30 segundos hasta 8 minutos; donde se mostró que a los 5 minutos la emulsión se forma y se estabilizan las fases, por lo que no se recomienda llevar la agitación en un periodo mayor ya que puede romper de nuevo la emulsión, favoreciendo a una coalescencia indeseada.

Se ha reportado en la literatura que para formar la emulsión las dos fases presentes deben encontrarse a la misma temperatura, para evitar un choque térmico en las moléculas y eviten la formación de la emulsión. Por eso se evaluó experimentalmente el efecto que tiene la temperatura en el proceso de elaborar la emulsión, encontrándose que el almidón debe llevarse a temperaturas superiores a la de gelatinización para que su matriz se encuentre adecuada para aceptar la fase oleosa en la acuosa y forme una red que estabilice las moléculas generando la emulsión. Sin embargo la emulsión no puede llevarse exactamente a su temperatura de gelatinización a pesar que la fase oleosa también tenga la misma temperatura, ya que como se observa en la figura 28, la emulsión logra formarse pero no estabilizarse, es decir que cuando termina la adición y desciende la temperatura se observan rápidamente la separación de las fases.

Figura 28. Separación de fases a temperatura de gelatinización del almidón



Por lo anterior, la pre- experimentación ayudó a determinar qué temperatura era la más adecuada para llevar a cabo la emulsión, variando desde 65°C hasta 97°C, donde los mejores resultados comenzaron a evidenciarse a 85°C, temperatura que fue estandarizada para evitar un sobre costo energético innecesario.

La estabilidad de la emulsión depende directamente del agente tensoactivo que se utilice para estabilizar las fases presentes, teniendo en cuenta el tipo de emulsión que se desea preparar, por lo que es necesario conocer el factor HLB que alcanzó el almidón de quinua modificado y de esta manera determinar el tipo de emulsión se ve favorecida con él. Así mismo es de gran importancia la concentración que se utilice como estabilizante, ya que se encontró en la literatura¹⁹⁹ que esta afecta en gran medida la estabilidad en el tiempo de la emulsión; lo que fue comprobado en el laboratorio, hallando esta variable como un factor determinante en la variable respuesta, por lo que se recomienda ser evaluado en diferentes niveles para hallar la incidencia que tiene con la emulsión.

Otro factor que se encontró que debe ser analizado con precaución en la experimentación, es el porcentaje de la fase oleosa presente en la emulsión, ya que como reporta la literatura, la cantidad de agente emulsificante de almidón depende de la concentración de aceite disponible²⁰⁰; por lo que al variar éste se encontró que

¹⁹⁹ RAYNER, Marilyn, *et al.* Op. cit., P. 17

²⁰⁰ SAARI, Hisfazilah, *et al.* Op. cit., P. 12.

la emulsión puede ser estable o no dependiendo de la relación que se tenga entre ellos.

4.1.1.1 Factores. Como se observó anteriormente, los dos factores que representan una incidencia considerable en la variable respuesta son: la concentración de almidón modificado (mg agente surfactante/ ml de aceite) y el porcentaje de la fase oleosa en la emulsión.

Las otras variables mostradas en la literatura,^{201,202, 203} fueron parametrizadas con ayuda de la pre-experimentación y deben ser controladas en el proceso para que no representen ningún error en las mediciones ni afecte el resultado esperado en la variable respuesta.

4.1.1.2 Niveles. Se recurre a la compilación de varios artículos bibliográficos para determinar los niveles que deben ser variados los factores, precisando un nivel superior, uno intermedio y otro inferior para el primer factor y uno alto y bajo para el segundo; es decir para la concentración de almidón modificado, se tuvo en cuenta un valor de 200²⁰⁴, 500 y 900 mg/ml de aceite respectivamente; por el lado del porcentaje de la fase oleosa en la emulsión, se trabajó con un nivel bajo de 5%²⁰⁵, uno medio de 10% y uno alto de 20%²⁰⁶ que fueron reportados en la literatura y se encuentran en el rango de los demás autores consultados.

4.1.1.3 Variable respuesta. Para este segundo diseño de experimentos se tomó como variable respuesta la estabilidad de la emulsión, la cual es evaluada según la norma colombiana GTC 215 “Guía sobre pruebas de estabilidad. Cosméticos y productos de higiene doméstica” en donde menciona una prueba de estabilidad acelerada para asegurar que la emulsión es estable en el tiempo.

A continuación, en la tabla 13, se muestra la matriz que se llevó a cabo para llegar a la optimización de la variable respuesta.

Tabla 14. Matriz de factores y niveles que afectan a la variable respuesta

Variables		Concentración de almidón		
% Fase oleosa	5%	200mg/ml aceite	500mg/ml aceite	900mg/ml aceite
	10 %	200mg/ml aceite	500mg/ml aceite	900mg/ml aceite
	20%	200mg/ml aceite	500mg/ml aceite	900mg/ml aceite

²⁰¹ AGAMA, Edith y BELLO,Luis. Op. cit., p. 82

²⁰² DUFFUS,Laudina J., et al. Op. cit., p. 15

²⁰³ BELLO-PÉREZ,L. A., et al. Op. cit., p.18

²⁰⁴ MAREFATI,A.. Op. cit., p. 9

²⁰⁵ BELLO-PÉREZ,L. A., et al. Op. cit., p.19

²⁰⁶ DUFFUS,Laudina J., et al. Op. cit., p. 15

4.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para esta etapa se propone una formulación base de crema hidratante, seleccionando cada uno de sus componentes basados en la literatura y en las propiedades que cada uno le brinda a la emulsión, a continuación se exponen los reactivos a utilizar:

- La fase acuosa lleva agua destilada como vehículo de la emulsión, almidón de quinua modificado como agente surfactante, EDTA como secuestrante iónico y glicerina como humectante.

EDTA. Es altamente utilizado como agente quelante, secuestrante iónico, que ayuda a remover metales pesados uniéndose a cuatro grupos de carboxilato y dos de amina, formando enlaces covalentes fuertes. En productos cosméticos es utilizado para que los iones pesados del agua no queden en las formulaciones²⁰⁷ y ayude a la penetración tópica de los compuestos activos.

La importancia de remover los metales pesados de las formulaciones es debido que son altamente tóxicos para los órganos del cuerpo que además éste no los puede eliminar con facilidad, por eso Juang et al, asegura que la presencia de EDTA es capaz de remover Cu(II)²⁰⁸, seguidamente Kolodynska menciona que también puede remover los metales pesados como Co (II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Mn(II) y Sr(II)²⁰⁹; por lo anterior, el autor del proyecto decide utilizar este reactivo para eliminar los elementos posiblemente tóxicos al contacto con la piel.

GLICERINA. La glicerina es un compuesto líquido viscoso a temperatura ambiente, incoloro e inodoro; es soluble fácilmente de en agua y alcoholes y posee una densidad de 1.261 g/ml con un punto de ebullición de 290°C²¹⁰. Principalmente es obtenida a partir de aceites y grasas como producto intermedio de la producción de jabones y ácidos graso o también puede ser obtenida de fuentes vegetales naturales como la melaza de remolacha²¹¹.

Es una molécula flexible capaz de formar enlaces de hidrogeno intermoleculares por lo que es altamente utilizada en la industria cosmética como emoliente,

²⁰⁷ MALGAJ,A. y KRBAVCIC,A. Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) analytical monograph. En: Farmaceutski Vestnik. 2006. vol. 48, no. 1-2, p. 113-122

²⁰⁸ JUANG,R. S., et al. Effect of formaldehyde on Cu(II) removal from synthetic complexed solutions by ion exchange. En: Chemosphere. 2005.vol. 59, no. 9, p. 1355-1360

²⁰⁹ KOLODYNSKA,D. Application of a new generation of complexing agents in removal of heavy metal ions from different wastes. En: Environmental Science And Pollution Research. 2013. vol. 20, no. 9, p. 5939-5949

²¹⁰ LAFUENTE ARANDA, Gustavo. Glicerol: síntesis y aplicaciones. Universidad nacional de educación a distancia. 2017. p. 56.

²¹¹ ACOFARMA. Fichas de información técnica - glicerina, glicerol. 2012. P. 1-4

humectante o lubricante en diferentes productos²¹². También en un estudio realizado se comprobó que el contenido de glicerina en una crema, emulsión, proporciona alta hidratación a la piel²¹³, por lo que el presente proyecto decide utilizar este reactivo con el fin de aumentar el poder hidratante que pueda llegar a tener la emulsión Pickering; lo anterior lo reitera Diana Draelos al mencionar que la glicerina ayuda a una hidratación rápida después de una pérdida de ésta por los canales de agua existentes en la epidermis, proporcionando un balance adecuado de agua en la piel.²¹⁴

Adicionalmente la glicerina ayuda a prevenir la evaporación de la fase acuosa de las emulsiones, ayudando a mantener su comportamiento viscoelástico²¹⁵ como se muestra en los resultados reológicos realizados en este proyecto.

- La fase oleosa está compuesta por emolientes y humectantes naturales (cera de abejas, alcohol cetílico y lanolina)

CERA DE ABEJAS. La cera de abejas es obtenida de forma líquida por las abejas obreras más jóvenes, entre 12 y 18 días de nacidas, especialmente las *Apis mellifera*, que al contacto con el aire se solidifica; inicialmente es blanca pero debido al polen y la miel se torna de un color amarillo.²¹⁶ Tiene un punto de fusión relativamente bajo debido a que su cadena de carbonos no es tan larga y normalmente está compuesta en mayor cantidad por familias de alcanos, alquenos, ácidos grasos libres, monoésteres, diésteres;²¹⁷ es insoluble en agua y en alcoholes fríos, su temperatura de fusión está entre 63.5 y 64.5°C.²¹⁸

Tiene propiedades antioxidantes y antimicrobianas²¹⁹, lo que la hace llamativa al proyecto ya que ayuda a prevenir las marcas de la edad, eliminando los radicales libres, además de ser un gran emoliente que proporciona hidratación a la piel reduciendo la resequedad en la misma. También se ha reportado que es

²¹² LAFUENTE ARANDA, Gustavo. Op. cit., p. 6

²¹³ LODEN, M. y WESSMAN, C. The influence of a cream containing 20% glycerin and its vehicle on skin barrier properties. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF COSMETIC SCIENCE. 2001. vol. 23, no. 2, p. 115-119.

²¹⁴ DRAELOS, Zoe Diana. Active agents in common skin care products. En: Plastic And Reconstructive Surgery. Feb, 2010. vol. 125, no. 2, p. 719-724

²¹⁵ ACOFARMA. Fichas de información técnica - glicerina, glycerol, Op. cit. p. 2

²¹⁶ BOGDANOV, Stefan. Beeswax: Production, Properties, Composition, Control. 2016. p. 3

²¹⁷ Ibid., p. 10

²¹⁸ FRATINI, Filippo, *et al.* Beeswax: A minireview of its antimicrobial activity and its application in medicine. 2016. P. 839-843

²¹⁹ AL-WAILI, N. S. Topical application of natural honey, beeswax and olive oil mixture for atopic dermatitis or psoriasis: Partially controlled, single-blinded study. En: COMPLEMENTARY THERAPIES IN MEDICINE. 2003. vol. 11, no. 4, p. 226-234

antiinflamatoria y evita la irritación, siendo utilizada como tratamientos para la dermatitis.²²⁰

Su actividad antibacteriana es efectiva para bacterias gram-positivas, particularmente *S. aureus*, *Streptococcus epidermidis*, *Streptococcus pyogenes* y para gram negativas como *Bacillus Subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* y *C.albicans*²²¹, lo que es de gran aporte en la emulsión debido a que se está trabajando con almidón como surfactante el cual es gran contenido nutritivo para las bacterias ocasionando fácilmente contaminaciones en la emulsión Pickering.

ALCOHOL CETÍLICO. Es una sustancia de copos blancos, gránulos o cubos, que es soluble en alcohol y éter dietílico pero insoluble en agua.²²² A temperatura ambiente se encuentra en estado sólido y se obtiene del esperma de la ballena o por hidrogenación catalítica de aceites vegetales como aceite de palma y coco.²²³

Su temperatura de fusión es a 49°C, en ese estado lo hace miscible con aceites o lanolina fundida, permitiendo formar una buena fase oleosa en una emulsión, brindando un poder emoliente que evita la desecación de la epidermis al retardar la evaporación del agua que se encuentra en la superficie cutánea²²⁴; por eso es utilizado en la presente emulsión Pickering ya ayuda a aumentar la cantidad de agua que proporcionan otros compuestos de la emulsión, haciendo que se obtenga un efecto hidratante y duradero al contacto con la piel.

El alcohol cetílico ha demostrado clínicamente no ser causa de irritación²²⁵ ni sensibilización en la piel en concentraciones menores a 8.4%, además de prevenir la sequedad y agrietamiento de la piel debido a su larga cadena de alcoholes alifáticos que le brindan la propiedad de ligar agua en las moléculas²²⁶. Adicionalmente fue escogido este reactivo ya que ha sido reportado como aditivo que no genera reacciones fotosensibilizadoras con la aplicación en diferentes personas y la cantidad utilizada (2%) fue sugerida por Acofarma²²⁷ para desempeñar su función de emoliente.

²²⁰ AL-WAILI, N. S. Clinical and mycological benefits of topical application of honey, olive oil and beeswax in diaper dermatitis. 2005. P. 160-163

²²¹ FRATINI, Filippo, *et al.* Op. Cit., p. 840

²²² Farmacopea de los estados unidos mexicanos. Alcohol cetílico. Ciudad de México: 2016

²²³ ACOFARMA. Fichas de información técnica - Alcohol cetílico. P. 1-3

²²⁴ *Ibid.*, p. 1

²²⁵ OPDYKE, D. L. Fragrance raw materials monographs. Cetyl Alcohol. En: Food and Cosmetics Toxicology. Dec 1, 1975. vol. 13 p. 683-923

²²⁶ LIEBERT, Mary. Final report on the safety assessment of Cetearyl Alcohol, Cetyl Alcohol, Isostearyl Alcohol, Myristyl Alcohol, and Behenyl Alcohol. En: Journal Of The American College Of Toxicology. 1988. vol. 7, no. 3, p. 354.

²²⁷ ACOFARMA. Fichas de información técnica - Alcohol cetílico, Op. cit. p.2

LANOLINA. Lanolina es una sustancia amarilla que funde a 44°C, es obtenida de la lana de oveja y esta principalmente formada por ésteres de ácidos y alcoholes grasos, por lo que es insoluble en agua y etanol.²²⁸

El contenido de agua y la presión de vapor de la epidermis debe ser mayor que la del aire que nos rodea, para una adecuada evaporación del agua de la superficie de la piel sin que se reseque, por eso el interés de aumentar la hidratación en la piel, y buscar agentes emolientes como la lanolina que actúen como una barrera para evitar la excesiva evaporación del agua; además de esto la lanolina no solo actúa como emoliente sino además ayuda que el vehículo de la emulsión, el agua penetre con mayor facilidad en la piel.²²⁹ Por eso se utilizó este reactivo en la emulsión Pickering para aumentarle la propiedad que se busca de hidratar la piel; que adicionalmente se ha demostrado que no genera dermatitis ni irritaciones al contacto con la piel.²³⁰

La composición de la fase oleosa y acuosa permanecen constantes en el proyecto, solo es modificado los factores escogidos para el segundo diseño de experimentos como es el almidón de quinua modificado y la fracción de la fase oleosa que representa en la emulsión.

Consecuentemente al primer diseño experimental se continúa la metodología trabajando con el diseño factorial que permite evidenciar la influencia que tiene cada factor y nivel en la variable respuesta, junto con su interacción. Además de proporcionar un modelo matemático que identifique el comportamiento de la elaboración de la emulsión y de esta manera conocer las condiciones óptimas en las que se debe llevar a cabo el proceso.

El diseño factorial es 3^2 , donde los factores que se van a tomar como variables independientes son la concentración de almidón modificado respecto a la fase oleosa y el porcentaje de esta última; se van a tener en consideración niveles bajos, medios y altos, para el primer factor es de 200, 500 y 900 mg/ml aceite; para el segundo factor, se toma un porcentaje de 5%, 10% y 20% como nivel bajo, medio y alto respectivamente. Lo anteriormente postulado genera 9 tratamientos, los cuales cada uno va a tener una réplica para evitar el error residual.

Al final del diseño experimental se espera obtener un modelo matemático similar al obtenido en la primera fase experimental:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \varepsilon$$

²²⁸ ACOFARMA. Fichas de información técnica – Lanolina anhidra. P. 1-3

²²⁹ TICE, Linwood F. y BARR, Martin. Some newer lanolin derivatives in the preparation of emollient lotions vehicles. 1961. 53-55 ISBN 0003-0465

²³⁰ Wool wax alcohols and lanolin sensitization. 1997. P. 737-738 ISBN 0278-6915.

Para el desarrollo de la segunda fase experimental es necesario proponer un objetivo que conlleve a la obtención de la variable respuesta, identificar esta última y plantear unas respectivas hipótesis.

Objetivo: Establecer condiciones óptimas y necesarias para la obtención de una emulsión Pickering estable.

Variable respuesta: Estabilidad de la emulsión

Hipótesis:

Para cada factor e interacción entre ellos se debe seleccionar una hipótesis nula y alterna:

- **FACTOR A:** Concentración del almidón modificado
 - Ho: $\alpha = 0$ No hay efecto de la concentración del almidón modificado en la estabilidad de la emulsión
 - Hi: $\alpha \neq 0$ Hay efecto de la concentración del almidón modificado en la estabilidad de la emulsión
- **FACTOR B:** Porcentaje de la fase oleosa
 - Ho: $\beta = 0$ No hay efecto del porcentaje de la fase oleosa en la estabilidad de la emulsión
 - Hi: $\beta \neq 0$ Hay efecto del porcentaje de la fase oleosa en la estabilidad de la emulsión
- **INTERACCIÓN DE FACTORES:**
 - Ho: $\alpha\beta = 0$ No hay efecto de la interacción almidón-aceite en la estabilidad de la emulsión
 - Hi: $\alpha\beta \neq 0$ Hay efecto de la interacción almidón-aceite en la estabilidad de la emulsión

4.2.1 Experimentación. El procedimiento seguido fue el descrito en los capítulos 2.2.5 y 2.2.6, que corresponden a la elaboración de la emulsión Pickering y a la estabilidad de la misma; los cuales permiten variar los factores y niveles para obtener la influencia que tienen en la variable respuesta, posteriormente se construye un análisis ANOVA que permite llegar a análisis y conclusiones pertinentes del modelo.

Inicialmente se prepararon las dos fases de la emulsión por separado, como se puede observar en las figuras 29 y 30, y se llevaron a la misma temperatura; verificando lo anterior y la homogeneidad en cada una de las fases; luego se

procede a llevar la fase acuosa a 2000 rpm mientras se agrega lentamente la fase oleosa, y se deja en agitación constante durante 5 minutos como se observa en la figura 31; finalizado este tiempo se baja la velocidad para hacer el proceso de homogenización y asegurar la adhesión de las partículas entre sí.

Figura 29. Fase oleosa a 85°C



Figura 30. Fase acuosa a 85°C

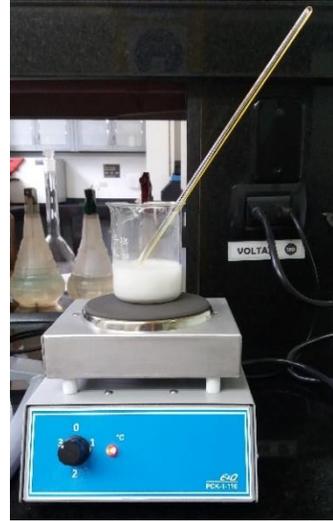
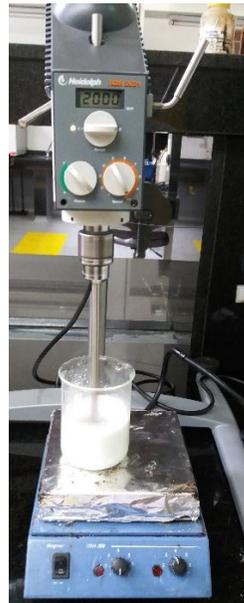


Figura 31. Elaboración de la emulsión Pickering a 2000rpm.



Posteriormente se retira la agitación y la plancha de calentamiento, obteniendo la emulsión Pickering como se observa en la figura 32.

Figura 32. Emulsión Pickering



Se procede a separar la muestra en dos recipientes esterilizados de vidrio, donde cada uno lleva un ciclo térmico diferente para conocer su comportamiento y determinar su posible estabilidad en el tiempo. El ciclo de alta temperatura se lleva a cabo en un horno de la marca Nabertherm que mantiene la temperatura en el tiempo deseado.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En esta sección se muestran los resultados obtenidos y los cálculos correspondientes, junto con su debido análisis en cada uno de ellos.

5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL ALMIDÓN DE QUINUA

Luego de obtener el almidón por el proceso de extracción previamente mencionado, se procede a realizarle una caracterización y verificar las propiedades del almidón con el que se va a trabajar para la elaboración de la emulsión tipo Pickering.

5.1.1 Contenido de materia seca. Según el artículo de referencia el contenido de materia seca debe encontrarse entre el 87 y 90%, por lo que el almidón de quinua se encuentra sobrepasando por poco el límite superior, ya que el promedio de las muestras fue de 90.3%; valor que es aceptable debido a perturbaciones no controlables del laboratorio como es la humedad del ambiente.

$$\% \text{ materia seca} = \frac{100 * (P3 - P1)}{P2 - P1}$$

P1 = Peso de crisol vacío, seco y limpio

P2 = Peso de crisol con almidón

P3 = Peso de crisol con almidón seco (salida del horno)

Toma 1:

$$\begin{aligned} \% \text{ materia seca} \\ = \frac{100 * (18.85 - 17.95)}{18.95 - 17.95} \end{aligned}$$

$$\% \text{ materia seca} = 90.36\%$$

Toma 2:

$$\begin{aligned} \% \text{ materia seca} \\ = \frac{100 * (19.98 - 19.07)}{20.08 - 19.07} \end{aligned}$$

$$\% \text{ materia seca} = 90.29\%$$

5.1.2 Contenido de pulpa. Con este resultado se observa como el almidón tiene un promedio de 0.35% de fibra contenida en él, aunque excede un poco el rango de máximo 0.3% mencionado en la guía de Johana Aristizábal y Teresa Sánchez²³¹; es relativamente bajo y aceptado para poder continuar con los experimentos necesarios para llevar a cabo el trabajo de grado; esto posiblemente sucedió porque al realizar la extracción no se alcanzó a remover todo el hidróxido de sodio al 0.063M que contenía la fibra, proteínas y lípidos.

²³¹ ARISTIZÁBAL, Johana y SÁNCHEZ, Teresa. Op. cit., p. 63

$$\% \text{ pulpa} = \frac{(\text{peso del crisol después de secado} - \text{peso de crisol vacío}) * 100}{\text{peso de muestra analizada de almidón}}$$

Toma 1:

$$\% \text{ pulpa} = \frac{(17.32 - 17.31) * 100}{1.0005}$$

$$\% \text{ pulpa} = 0.329 \%$$

Toma 2:

$$\% \text{ pulpa} = \frac{(17.49 - 17.48) * 100}{1.0011}$$

$$\% \text{ pulpa} = 0.380 \%$$

5.1.3 Temperatura de gelatinización. Se tomó 5 g de almidón y se le agregó 45 ml de agua destilada, se siguieron las pautas mencionadas en el capítulo de métodos y materiales y se llegó a obtener una temperatura de gelatinización de 58.5°C y 57°C por lo que promediando el almidón de quinua de Tunkuhwan tiene una temperatura de gelatinización de 57.8°C; este valor encontrado corresponde al reportado en la literatura en la que se determina un rango entre 50.5 y 61.7²³² para el almidón de quinua.

5.1.4 Índice de absorción de agua, índice de solubilidad en agua y poder de hinchamiento. Determina la cantidad de agua que puede retener el granulo al hincharse, lo que se halla por medio de tres propiedades, obteniendo como resultado para el índice de absorción 6.43, para el índice de solubilidad un valor de 11.24 y para el poder de hinchamiento de 7.68. Valores que se encuentran en los rangos establecidos en la guía de análisis fisicoquímico mencionada en materiales y métodos; además de ser comparados con los valores mencionados por Arzapalo y compañía que realizan el estudio de estas propiedades en tres variedades de quinua diferentes, encontrando que el índice de solubilidad es bajo (5.03%) al igual que el poder de hinchamiento y de absorción²³³, debido a que el almidón nativo es insoluble en el agua como se ha mencionado anteriormente en el documento.

$$\text{índice de absorción de agua} = \frac{\text{peso del gel}}{\text{peso muestra de almidón}}$$

²³² PÁEZ, Ana; BERNAL, Claudio; HERNÁNDEZ, Lina; MUÑOZ, Lina. Emulsión tipo Pickering: base almidón como agente emulsificante. Artículo de revisión. En: Revista de Investigación de la Universidad de América. vol.11 n°1 enero-junio. 2018.

²³³ ARZAPALO QUINTO, Doyla; HUAMAN CONDOR, Katty Y QUISPE SOLANO, Miguel y ESPINOZA SILVA, Clara. Extracción y caracterización del almidón de tres variedades de quinua (Chenopodium quinoa Willd) negra collana, pasankalla roja y blanca junín. 2015. En: SCIELO. p. 44-54

$$\text{indice de solubilidad agua} = \frac{(\text{peso solubles} * V * 10)}{\text{peso de muestra de almidon}}$$

$$\text{poder de hinchamiento} = \frac{(\text{peso del gel})}{\text{peso muestra almidon} - \text{peso solubles}}$$

Toma 1:

$$\text{indice de absorcion de agua} = \frac{2.64g}{0.42g}$$

$$\begin{aligned} \text{indice de absorcion de agua} \\ = 6.31 \frac{g \text{ gel}}{g \text{ muestra}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{indice de solubilidad agua} \\ = \frac{(0.063 * 7.2 * 10)}{0.42} \end{aligned}$$

$$\text{indice de solubilidad agua} = 10.92$$

$$\begin{aligned} \text{poder de hinchamiento} \\ = \frac{(2.64g)}{0.42g - 0.063g} \end{aligned}$$

$$\text{poder de hinchamiento} = 7.43$$

Toma 2:

$$\text{indice de absorcion de agua} = \frac{2.72g}{0.42g}$$

$$\begin{aligned} \text{indice de absorcion de agua} \\ = 6.55 \frac{g \text{ gel}}{g \text{ muestra}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{indice de solubilidad agua} \\ = \frac{(0.073 * 6.6 * 10)}{0.42} \end{aligned}$$

$$\text{indice de solubilidad agua} = 11.55$$

$$\begin{aligned} \text{poder de hinchamiento} \\ = \frac{(2.72g)}{0.42g - 0.073g} \end{aligned}$$

$$\text{poder de hinchamiento} = 7.94$$

Promedio

$$\text{indice de absorcion de agua} = \frac{6.31 + 6.55}{2}$$

$$\text{indice de absorcion de agua} = 6.43$$

$$\text{indice de solubilidad agua} = \frac{10.92 + 11.55}{2}$$

$$\text{indice de solubilidad agua} = 11.24$$

$$\text{poder de hinchamiento} = \frac{7.43 + 7.94}{2}$$

$$\text{poder de hinchamiento} = 7.68$$

5.1.5 Claridad de la pasta. Se realizaron tres replicas para determinar la claridad de la pasta y evitar el error residual; se obtuvieron valores de 1.6%; 1.5% y 1.4% de transmitancia a una longitud de onda de 650nm; por lo que se afirma que se tiene

una claridad de 1.5%, valor que es bajo comparado con la referencia que oscila entre 12.5 y 95%; es decir que la pasta que se forma con el almidón de quinua tiene bajo contenido de solutos y es más uniforme con baja tendencia a la retrodegradación; lo cual es de gran importancia en el presente trabajo ya que no se busca que después de la modificación química que se le realice al almidón para darle un carácter anfílico y llevarlo a temperaturas adecuadas en la emulsión Pickering se evidencie una retrodegradación desfavorable.

5.1.6 Acidez titulable y pH. Estos valores son característicos para medir el grado de fermentación que tiene el almidón, el pH permite conocer el grado de acidez que tiene la muestra, en donde por presencia de contaminación microbiana, el pH puede ser inferior a 4.0; sin embargo el obtenido esta aproximadamente en 4.72, valor que aunque para la referencia del almidón de quinua es bajo (6.5-6.7)²³⁴, es aceptable para trabajar con él, ya que en el proceso de modificación de almidón, se requiere subir el pH hasta la alcalinidad para llevar a cabo las reacciones pertinentes.

La acidez titulable, es bastante baja $0,0000859 \frac{\text{miliequivalentes Ácido Láctico}}{\text{g de Muestra}}$, lo que indica que la cantidad de ácido en la muestra es insignificante y no va tener incidencia en los resultados del diseño de experimentos ni va a afectar el procedimiento que se lleve a cabo con el almidón.

5.1.6.1 Acidez titulable

$$N_a * V_a = N_b * V_b$$

$$N_a = \frac{N_b * V_b}{V_a}$$

$N_a = \text{Normalidad Ácido}$

$V_a = \text{Volumen Ácido}$

$N_b = \text{Normalidad NaOH}$

$V_b = \text{Volumen NaOH}$

Toma 1:

$$N_a = \frac{0.1N * 1.4ml}{15ml}$$

$$N_a = 0.0093N$$

N_a/g

$$= 0,000093 \frac{\text{miliequivalentes Ácido Láctico}}{\text{g de Muestra}}$$

Toma 2:

$$N_a = \frac{0.1N * 0.55ml}{7ml}$$

$$N_a = 0.00789N$$

N_a/g

$$= 0,000079 \frac{\text{miliequivalentes Ácido Láctico}}{\text{g de Muestra}}$$

²³⁴ Ibid., p. 50

$$\begin{aligned}
 & \textbf{Promedio:} \\
 N_a &= \frac{0.0093N + 0.0079N}{2} \\
 N_a &= 0.0086N \\
 \frac{N_a}{g} &= \frac{(0,000093 + 0,0000789) \frac{\text{miliequivalentes Ácido Láctico}}{g \text{ de Muestra}}}{2} \\
 N_a/g &= 0,000086 \frac{\text{miliequivalentes Ácido Láctico}}{g \text{ de Muestra}}
 \end{aligned}$$

5.1.6.2 pH

$$pH_1 = 4.66$$

$$pH_2 = 4.78$$

$$pH_3 = 4.72$$

$$pH_{promedio} = \frac{4.66 + 4.78 + 4.72}{3}$$

$$pH_{promedio} = 4.72$$

5.1.7 Contenido de cenizas. Esta prueba es de gran utilidad para conocer con exactitud la cantidad de material mineral presente en la muestra, la cual es de 0.55%, que a pesar de ser un valor bajo en la muestra, sobrepasa al límite de 0.12% expuesto por Johana Aristizábal y Teresa Sánchez²³⁵, esto se debe a que se desconoce la ficha técnica del origen de la muestra de la semilla de quinua y su almacenamiento previo a la manipulación por parte del grupo de investigación.

Toma 1:

$$\% \text{ cenizas} = \frac{0.0043 * 100}{1.0059g}$$

$$\% \text{ cenizas} = 0.427$$

Toma 2:

$$\% \text{ cenizas} = \frac{0.0068 * 100}{1.0047g}$$

$$\% \text{ cenizas} = 0.676$$

Promedio:

$$\% \text{ cenizas} = \frac{0.427 + 0.676}{2}$$

$$\% \text{ cenizas} = 0.55\%$$

²³⁵ ARISTIZÁBAL, Johana y SÁNCHEZ, Teresa. Op. cit., p. 91.

5.1.8 Densidad Aparente. Esta propiedad está estrechamente relacionada con el almacenamiento que pueda tener el almidón, por lo que se realizaron tres repeticiones para determinar la densidad aireada y empacada, pudiendo comparar los resultados con la tesis realizada por el grupo de investigación²³⁶, encontrando los valores muy cercanos, para la densidad aparente aireada 0.39 g/ml y para la empacada 0.55 g/ml. Denotando que para empacar el almidón de quinua se aconseja eliminar los espacios entre sus gránulos para reducir el volumen ocupado del recipiente, ya que la diferencia es notoria en grandes cantidades de almidón.

5.1.8.1 Densidad aparente aireada.

$$\rho = \frac{\text{masa de la muestra}}{\text{Volumen aireado}}$$

Toma 1:

$$\rho = \frac{8.14g}{20.5ml}$$

$$\rho = 0.397 \text{ g/ml}$$

Toma 2:

$$\rho = \frac{8.11g}{20.1ml}$$

$$\rho = 0.403 \text{ g/ml}$$

Toma 3:

$$\rho = \frac{8.04g}{21ml}$$

$$\rho = 0.383 \text{ g/ml}$$

Promedio:

$$\rho = \frac{0.397 + 0.403 + 0.383}{3}$$

$$\rho = 0.394 \text{ g/ml}$$

5.1.8.2 Densidad aparente empacada.

$$\rho = \frac{\text{masa de la muestra}}{\text{Volumen empacado}}$$

Toma 1:

$$\rho = \frac{8.15g}{15 \text{ ml}}$$

$$\rho = 0.543 \text{ g/ml}$$

Toma 2:

$$\rho = \frac{8.11g}{14.6ml}$$

$$\rho = 0.55 \text{ g/ml}$$

Toma 3:

$$\rho = \frac{8.04g}{14ml}$$

$$\rho = 0.57 \text{ g/ml}$$

Promedio:

$$\rho = \frac{0.543 + 0.55 + 0.57}{3}$$

$$\rho = 0.55 \text{ g/ml}$$

²³⁶ BERNAL, Claudio y GUARNIZO, Juan Pablo. Polímeros amiláceos, bajos en amilosa, en la construcción de materiales estructurales para aplicaciones en ingeniería de materiales biodegradables. 2017.

5.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL ALMIDÓN DE QUINUA MODIFICADO

5.2.1 Contenido de materia seca. Este parámetro se esperaba que no tuviera ningún cambio ya que el almidón modificado provenía del almidón nativo, lo que implica que la materia seca se mantenga constante ya que está estrechamente relacionada con el proceso de extracción del almidón a partir de los granos de quinua. Lo anterior fue comprobado al tener como resultado 90.91% de materia seca respecto a 90.3 % obtenida del almidón sin modificar, la diferencia que se observa es insignificante y es causada por errores instrumentales o por variables incontrolables como la humedad del ambiente.

Toma 1:

$$\begin{aligned} \% \text{ materia seca} \\ = \frac{100 * (16.89 - 15.97)}{16.98 - 15.97} \end{aligned}$$

$$\% \text{ materia seca} = 91.53\%$$

Toma 2:

$$\begin{aligned} \% \text{ materia seca} \\ = \frac{100 * (19.98 - 19.07)}{20.08 - 19.07} \end{aligned}$$

$$\% \text{ materia seca} = 90.29\%$$

$$\text{Promedio} = 90.91\%$$

5.2.2 Contenido de pulpa. Al igual que la materia seca, esta propiedad está ligada al proceso de extracción que se realiza, por lo que no se genera cambio al modificar el almidón; esto es altamente evidenciado ya que se obtuvieron valores muy cercanos, con una diferencia de 0.045% lo que no es representativo y es causado por errores sistemáticos del proceso.

Toma 1:

$$\% \text{ pulpa} = \frac{(0.36 - 0.35) * 100}{1.046}$$

$$\% \text{ pulpa} = 0.40 \%$$

Toma 2:

$$\% \text{ pulpa} = \frac{(0.33 - 0.33) * 100}{2.03}$$

$$\% \text{ pulpa} = 0.39 \%$$

$$\text{Promedio} = 0.395\%$$

5.2.3 Temperatura de gelatinización. Se realizó el mismo procedimiento para determinar la temperatura de gelatinización que para el almidón sin modificar, manteniendo las mismas condiciones iniciales. Se obtuvieron valores de 52°C y 53°C por lo que se evidencia que la temperatura de gelatinización baja al modificar el almidón, lo que es conveniente para el presente proyecto ya que para la elaboración de la emulsión se requiere hinchar los gránulos de almidón, que se logra gelatinizándolo, de esta forma logra formar una red con la fase acuosa y oleosa dando origen a la emulsión Pickering. Lo anterior es sustentado por los autores

Bemiller²³⁷, Rajesh Bhosale²³⁸, Sweedman²³⁹, Altuna²⁴⁰ y Jinsong Bao²⁴¹ donde mencionan que la temperatura de gelatinización disminuye debido a que la entalpía también lo hace, lo que es explicado por la pérdida de fuerza de los enlaces de hidrógeno que causan una hinchazón del almidón a temperaturas más bajas a las del almidón sin modificar.

5.2.4 Índice de absorción de agua, índice de solubilidad en agua y poder de hinchamiento. Se realiza el procedimiento similar al realizado con el almidón sin modificar, notando un aumento significativo en los tres parámetros, lo que a su vez demuestra que el almidón tiene propiedades de agente surfactante ya que logra un índice de solubilidad alto, 4.42 veces mayor que el almidón nativo; además el poder de hinchamiento es 3.51 veces más que el del almidón sin modificar, lo que favorece a la estabilidad de la emulsión, estos factores son soportados en la literatura por Rajesh Bhosale²⁴², Altuna²⁴³ y Jinsong Bao²⁴⁴ que mencionan que al modificar el almidón se evidencia cambio significativo en la solubilidad y el poder de hinchamiento del mismo debido al debilitamiento del enlace de hidrógeno por la introducción de un grupo tan voluminoso como es el octenil succinato anhídrido que permite con facilidad la penetración de agua en la molécula.

Tabla 15. Resultados obtenidos del almidón modificado

	Toma 1	Toma 2	Toma 3	Promedio
Absorción	7.56	7.71	8.46	7.91
Solubilidad	49.67	45.26	47.01	47.31
Hinchamiento	26.99	27.66	28.36	27.67

5.2.5 Claridad de la pasta. Se repite la prueba realizada anteriormente con el almidón nativo pero utilizando el almidón modificado, en donde se obtuvieron valores de 8.4%, 8.6% y 8.2% de transmitancia a longitudes de onda de 650nm; lo que demuestra que la modificación del almidón le proporciona mayor claridad a la pasta que se forma con él, esto es sustentado por Rajesh Bhosale²⁴⁵ donde

²³⁷ HAN, J. A y BEMILLER, J. N. Preparation and physical characteristics of slowly digesting modified food starches. En: Carbohydrate Polymers. 2007. vol. 67, no. 3, p. 371

²³⁸ BHOSALE, R y SINGHAL, R. Op. cit., p. 452

²³⁹ SWEEDMAN, Michael C., et al. Op. cit., p. 914.

²⁴⁰ ALTUNA, L.; HERRERA, M. L. y FORESTI, M. L. Synthesis and characterization of octenyl succinic anhydride modified starches for food applications. A review of recent literature. En: FOOD HYDROCOLLOIDS. 2018. vol. 80, p. 105

²⁴¹ BAO, Jinsong, et al. Physical properties of octenyl succinic anhydride modified rice, wheat, and potato starches. En: Journal of Agricultural and Food Chemistry. Apr 9, 2003. vol. 51, no. 8, p. 2286

²⁴² BHOSALE, R y SINGHAL, R. Op. cit., p. 449

²⁴³ ALTUNA, L.; HERRERA, M. L. y FORESTI, M. L. Op. cit., p. 105

²⁴⁴ BAO, Jinsong, et al. Op. cit., p. 2286

²⁴⁵ BHOSALE, R Y SINGHAL, R. Op. cit., p. 451

menciona que los cambios que ocurren en la estructura molecular del grano son inducidos por la reacción que tuvo con el Octenil succinato anhídrido, que facilita la absorción y penetración del agua dentro de los gránulos del almidón y de esta forma hace que se obtengan valores más elevados para la transmitancia de luz.

5.2.6 Acidez titulable y pH. La modificación química es llevada en un medio alcalino, que asegura la activación del oxígeno para hacerlo más reactivo al contacto con el octenil succinato, es por eso que el pH se ve afectado, llegando a estar en 6.44 que es un valor neutro y acorde con el expuesto en el documento de Arzapalo Quinto y compañía que caracterizan ciertas propiedades del almidón de quinua.²⁴⁶

No se evidencia cambio significativo en la acidez titulable, se obtiene un valor de 0,000024 $\frac{\text{miliequivalentes Ácido Láctico}}{\text{g de Muestra}}$ que sigue siendo un valor bajo como lo encontrado en el almidón nativo.

5.2.7 Contenido de cenizas. Se realiza la prueba de cenizas sin esperar que se muestren cambios significativos con el almidón modificado, comprobando por tres repeticiones en la muestra que se obtiene en mismo valor 0.55% que para el almidón nativo; esto es evidente porque esta propiedad depende del proceso de extracción que se realizó, de las condiciones mismas que tiene el almidón nativo y no de la modificación que se le haya realizado.

5.2.8 Densidad Aparente. Se realiza la prueba en las mismas condiciones que se obtuvieron los resultados para el almidón nativo, encontrando que la diferencia es mínima, que puede ser acuñada al error de los instrumentos, es decir que la modificación química como es evidente no afecta las propiedades de empaque y embalaje del almidón de quinua. Para la densidad aparente aireada se obtuvo un valor de 0.45 y para la empacada, 0.52.

5.3 CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL DEL ALMIDÓN NATIVO Y MODIFICADO

5.3.1 Espectroscopia Infrarroja (IR). El espectro infrarrojo permite observar la comparación existente entre el almidón nativo y el modificado químicamente, que como muestra la literatura el cambio no es significativo en los picos; según Ruan y Song, se debe evidenciar picos en las regiones de 1155, 1080, 1021 y 930 cm^{-1} que representan los enlaces C-O; un pico característico en 1638 cm^{-1} de agua enlazada presente en los granulos del almidón; en la banda de 2928 cm^{-1} se evidencia el enlace C-H y la banda mas ancha que se ve en el espectro es la del grupo hidroxilo en 3390 cm^{-1} .²⁴⁷ A diferencia del espectro del almidón modificado se observa un nuevo pico en 1724 cm^{-1} que es acuñado a la formación de grupos esterés y uno en

²⁴⁶ ARZAPALO QUINTO, Doyla; HUAMAN CONDOR, Katty; QUISPE SOLANO, Miguel Y ESPINOZA SILVA, Clara. Op. cit., p. 50

²⁴⁷ SONG, Xiaoyan, et al. Op. cit., p. 113

1572 cm^{-1} , el cual es causado por la vibración del grupo carboxilo RCOO^- .²⁴⁸ Al igual que los autores anteriores Chan Wang y compañía reafirman los picos mencionados previamente y adiciona que la intensidad de absorción en los picos cercanos a 1724 y 1572 cm^{-1} incrementa directamente con el incremento del grado de sustitución que alcanza el almidón²⁴⁹.

Por otro lado Ye y compañía, difieren de algunos picos que representa el espectro del almidón, puesto que menciona que a parte del pico de 3390 cm^{-1} , también se debe mostrar un pico en 2930 y 1020 cm^{-1} para representar los enlaces O-H; sin embargo coincide que para el almidón modificado el pico mas importante es el de 1725 cm^{-1} .^{250,251} Adicionalmente Luo y Xu, mencionan que para un almidón nativo los picos mas representativos son los de 970 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} que son conservados en la modificación química que se le hace al almidón.²⁵²

En las figuras 33 y 34, se pueden observar los espectros infrarrojos obtenidos por el grupo de investigación CBIQA, del almidón nativo y modificado respectivamente; los cuales cuentan con las regiones mas representativas para confirmar la presencia de almidones nativos y modificados con octenyl succinato anhídrido que menciona la literatura.

²⁴⁸ HUI,Ruan, *et al.* Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified potato starch. 2009. p. 84

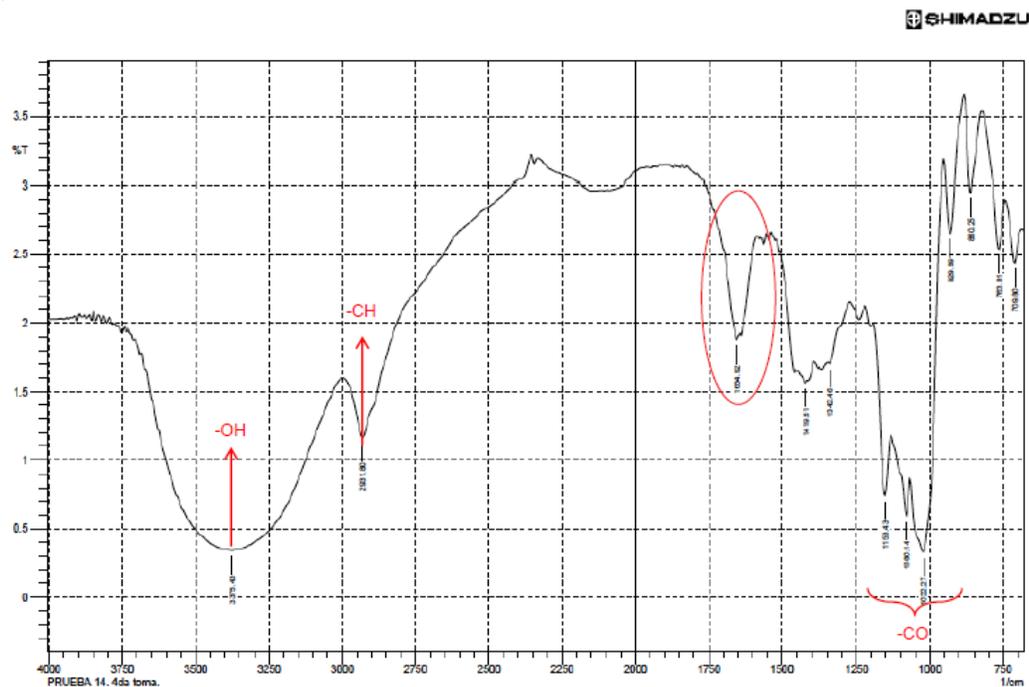
²⁴⁹ WANG,Chan, *et al.* Op. cit., p. 12497

²⁵⁰ YE,F., *et al.* Op. cit., p. 12

²⁵¹ ALTUNA,L.; HERRERA,M. L. y FORESTI,M. L. Synthesis and characterization of octenyl succinic anhydride modified starches for food applications. A review of recent literature. En: FOOD HYDROCOLLOIDS. 2018.vol. 80, p. 102

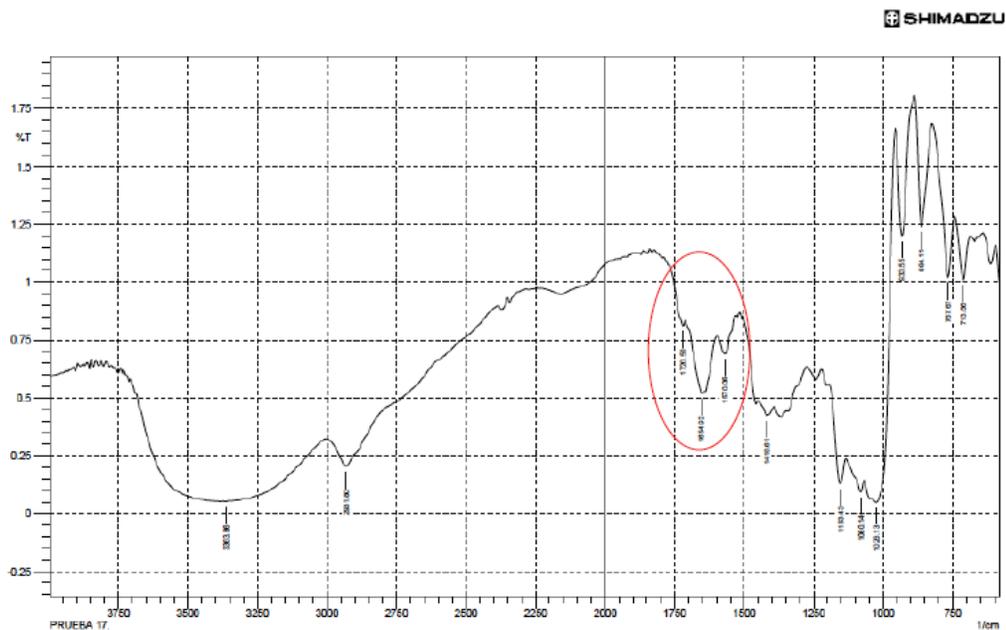
²⁵² LUO,Zhigang y XU,Z hongyue. Characteristics and application of enzyme-modified carboxymethyl starch in sausages. [0]:2011. 1993-1998 ISBN 0023-6438. P.1995

Figura 33. Espectro infrarrojo de almidón nativo



Fuente: DAZA ACEVEDO, Paola Andrea; BERNAL BUSTOS, Claudio Raul y ECHEVERRI ALVAREZ, Ana María. 2012. P. 81.

Figura 34. Espectro infrarrojo de almidón modificado

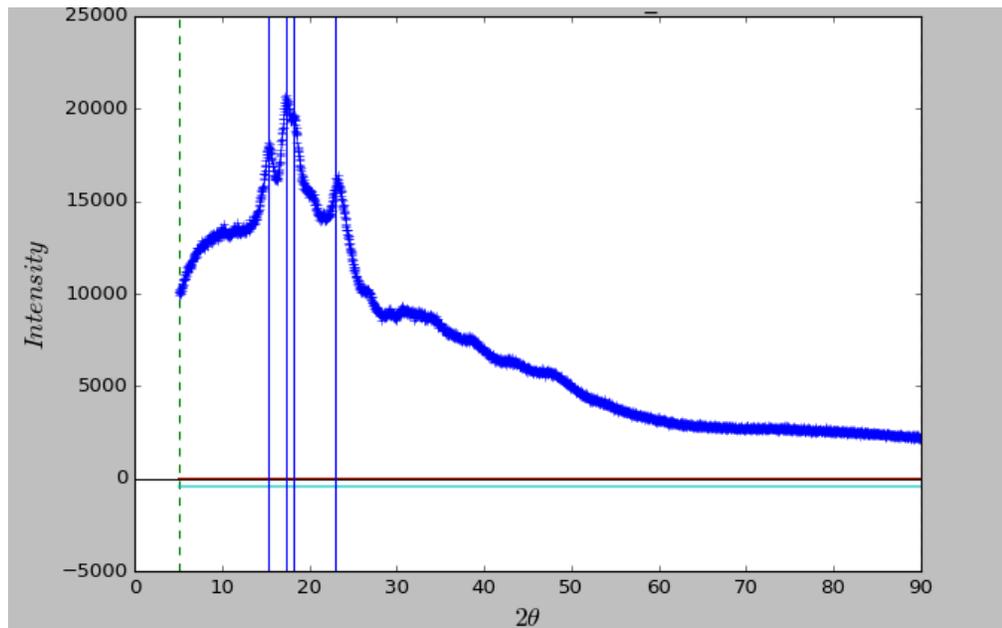


Fuente: DAZA ACEVEDO, Paola Andrea; BERNAL BUSTOS, Claudio Raul y ECHEVERRI ALVAREZ, Ana María. 2012. P. 82

5.3.2 Difracción de rayos X (DRX). La prueba de difracción de rayos x indica si la estructura cristalina correspondiente a la cadena de amilopectina del almidón sufre alteraciones con la modificación química que se le realiza al almidón, o por el contrario permanece intacta. Según los datos encontrados en la literatura se muestra que los picos más representativos son a 15° , 17° y 23° en 2θ ²⁵³, sin embargo Wang también reporta que a 18° se puede observar otro pico importante en la muestra de almidón.²⁵⁴

Se encuentra que los picos reflejados en el DRX, son similares tanto en almidón modificado como en almidón nativo, ya que como se afirma en la literatura el proceso de esterificación se lleva a cabo en la parte amorfa del almidón²⁵⁵, es decir en la amilosa; mientras que la amilopectina, la parte cristalina, se encuentra intacta después de la modificación; lo anterior se puede observar en las figuras 35 y 36.

Figura 35. DRX de almidón nativo

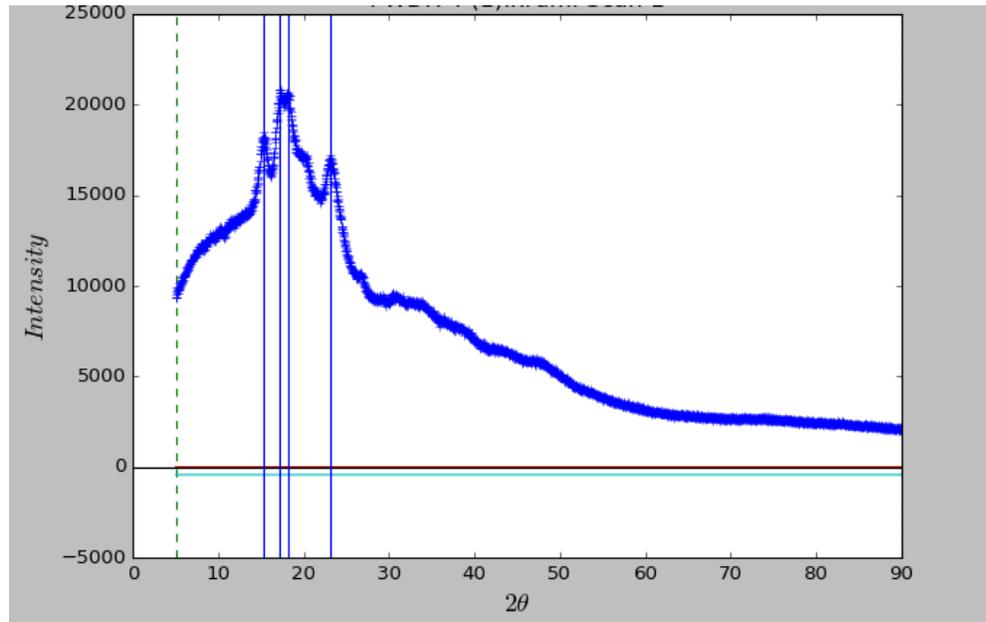


²⁵³ SONG, Xiaoyan, et al. Op. cit., p.115

²⁵⁴ WANG, Chan, et al. Op. cit., p.300

²⁵⁵ Wang Ya-Jane y LINFENG, Wang. Characterization of Acetylated Waxy Maize Starches Prepared under Catalysis by Different Alkali and Alkaline-Earth Hydroxides. En: Starch - Stärke. 2002. vol. 54, no. 1, p. 25-30

Figura 36. DRX del almidón modificado químicamente.



Como se puede observar en la tabla 16, la posición de los ángulos de difracción representa una diferencia mínima entre las dos muestras, oscilando ésta entre el 0.17% hasta el 4.34%; por lo que podemos afirmar que no es significativo el cambio presente entre ellas; además los valores obtenidos por el grupo de investigación CBIQA, se encuentran en los rangos reportados anteriormente en la literatura.

Tabla 166. Ángulos de difracción obtenidos a 2θ

Almidón Nativo	Almidón Modificado	Diferencia	% Cambio
15.3073	15.2810	0.0263	0.17%
17.3556	17.1980	0.1576	0.91%
18.1697	18.9590	0.7893	4.34%
23.0279	23.1067	0.0788	0.34%

Por otro lado, al analizar las intensidades de la tabla 17, que son obtenidas por cada pico en las muestras, se puede evidenciar que hubo un ligero cambio con la modificación que se le realizó al almidón, al mostrar un pequeño aumento en la segunda gráfica en 20° , que hace referencia a la reorganización de los cristales, que permitieron una mejor señal. Sin embargo, no se muestra alteración en su contenido de amilopectina, esto lo podemos comprobar debido a la diferencia existente que solo representa un máximo de 5.8%.

Tabla 177. Intensidades del almidón nativo y modificado

Almidón Nativo	Almidón Modificado	Diferencia	% Cambio
18148	18464	316	1.7%
20715	20797	82	0.4%
19716	20652	936	4.7%
16280	17230	950	5.8%

5.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM). El almidón nativo de quinua observado en el microscopio electrónico de barrido tiene una forma poligonal como lo han descrito varios autores entre los que se destacan Xiaoyan Song, et al²⁵⁶, Rayner²⁵⁷, Marefati et al²⁵⁸, Marilyn et al²⁵⁹ y Timgren²⁶⁰ estos han observado la estructura a 5000x y 10000x, lo que también se ha elaborado con el grupo CBIQA en las figuras 37 y 38. Cuando se realiza la modificación con OSA se observa un ligero cambio en su estructura la cual fue mencionada por Song²⁶¹ que afirma que a mayor grado de sustitución mayor se observa el daño en los gránulos; por lo que no se observa gran diferencia ya que la modificación fue cercana al 3%, sin embargo si se alcanza a perder un poco su textura lisa.

Como se muestran en las siguientes figuras los gránulos del almidón son poligonales de superficie lisa, de tamaño de 1µm que al aglomerarse se evidencia en la imagen como 5µm, lo que es similar a lo reportado por Marefati y Timgren que muestran las mismas características y tamaños.

²⁵⁶ SONG, Xiaoyan, et al. Op. cit., p. 114

²⁵⁷ RAYNER, Marilyn, et al. Op. cit., p. 44

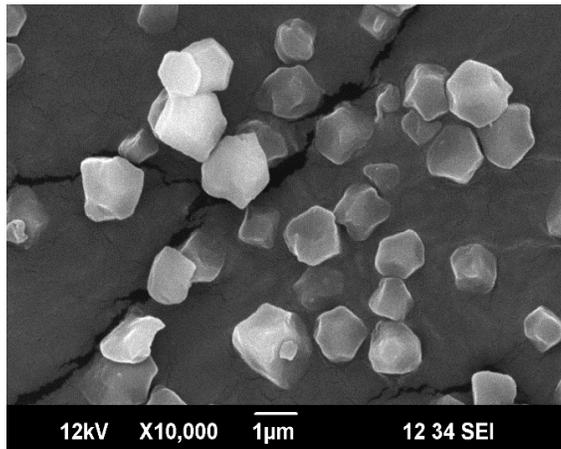
²⁵⁸ MAREFATI, A., et al. Op. cit., p. 23

²⁵⁹ RAYNER, Marilyn, et al. Op. cit., p. 1843

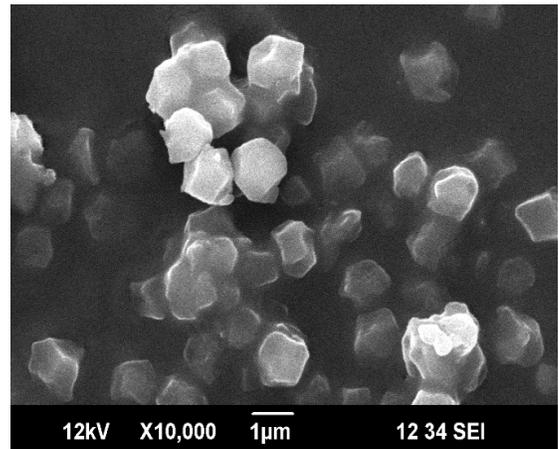
²⁶⁰ TIMGREN, Anna, et al. Emulsion stabilizing capacity of intact starch granules modified by heat treatment or octenyl succinic anhydride. En: Food Science & Nutrition. Mar, 2012.vol. 1, no. 2, p. 160.

²⁶¹ SONG, Xiaoyan, et al. Op. cit., p. 115

Figura 37. SEM de almidón de quinua a) Nativo b) Modificado a 10000x

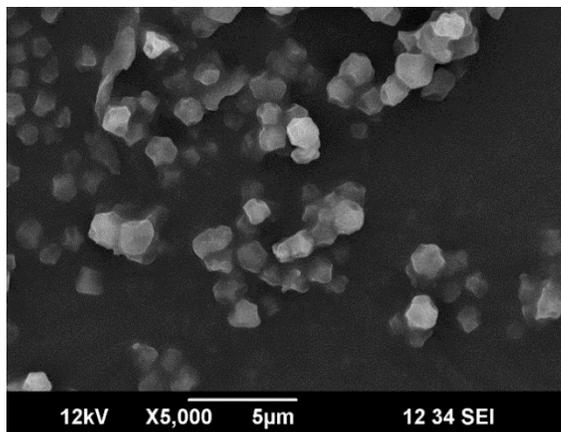


a)

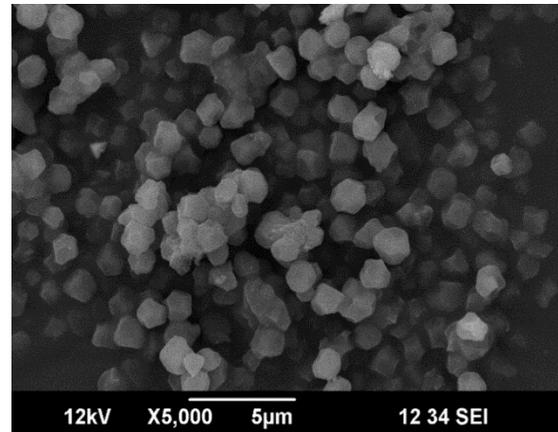


b)

Figura 38. SEM de almidón de quinua a) nativo b) modificado a 5000x



a)



b)

5.4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

5.4.1 Primer diseño Experimental: modificación química del almidón de quinua. En la tabla 18 se muestran los resultados obtenidos para la variable respuesta con el cambio de los dos factores y sus respectivos niveles; al mismo tiempo se muestra el porcentaje de eficiencia de la reacción, los cuales son altos en cada experimento.

Se puede observar que el grado de sustitución más alto fue obtenido con el 6% de la concentración del reactivo OSA y a un pH de 8.5; ya que si este último aumenta, favorece más a las reacciones secundarias haciendo que la variable respuesta disminuya.

Tabla 188. Resultados obtenidos del diseño de experimentos

Exp.	Factores			
	Concentración OSA	pH	DS %	RE %
A	4%	8.5	2.99	90.51
B	4%	8.5	2.94	89.19
C	4%	9	2.72	82.28
D	4%	9	2.86	86.81
E	6%	8.5	3.14	95.15
F	6%	8.5	3.21	97.15
G	6%	9	2.15	65.06
H	6%	9	2.21	66.91

Para el análisis de los resultados obtenidos se recurre a un análisis estadístico, ANOVA, el cual fue desarrollado en el programa Design Expert 11, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 19.

Tabla 19. Resultados análisis ANOVA

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F-valor	p-value
Modelo	1.10	3	0.3669	95.92	0.0004
A-Concentración OSA	0.0800	1	0.0800	20.92	0.0102
B-PH	0.6845	1	0.6845	178.94	0.0002
AB	0.3362	1	0.3362	87.90	0.0007
Error residual	0.0153	4	0.0038		
Total	1.12	7			

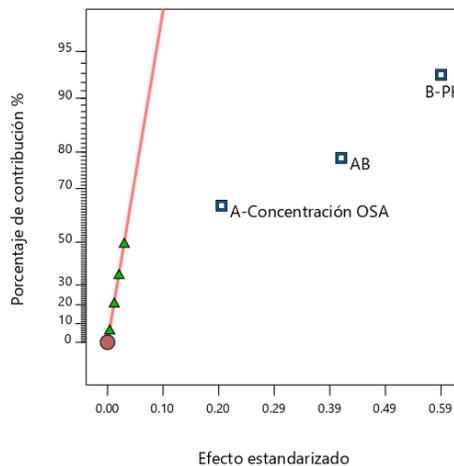
La tabla anterior muestra como los dos factores, concentración del reactivo OSA y el pH, tanto como la interacción entre ellos, muestran un efecto significativo en la variable respuesta, grado de sustitución; con un intervalo de confianza de 95 % ($\alpha=0,05$). Los valores inferiores a 0.05 indican que el modelo es significativo en el proceso, teniendo en cuenta que los valores de F pueden tener como máximo un 0.04% de ruido.

Este análisis ANOVA permite rechazar las hipótesis nulas, es decir aprobar las hipótesis alternas que mencionan que existe un efecto de los factores en la variable respuesta, exactamente se comprueban las siguientes hipótesis planteadas en el capítulo del diseño experimental.

- **FACTOR A:** Concentración de Octenil succinato anhídrido (OSA)
 - Hi: $\alpha \neq 0$ Hay efecto de la concentración de OSA en el grado de sustitución
- **FACTOR B:** pH de la reacción
 - Hi: $\beta \neq 0$ Hay efecto del pH en el grado de sustitución
- **INTERACCIÓN DE FACTORES:**
 - Hi: $\alpha\beta \neq 0$ Hay efecto de la interacción OSA-pH en el grado de sustitución

Con el programa Design Expert 11 se logra determinar el porcentaje de contribución que tiene cada factor en el resultado del grado de sustitución; la concentración de OSA tiene un 7.17% de contribución, siendo el efecto de menor incidencia en la variable respuesta, ya que el factor del pH tiene un porcentaje del 61.33%, esto es posible ya que como se ha mencionado anteriormente se busca favorecer la reacción deseada y evitar las indeseables, por lo que se debe controlar la adición del hidróxido de sodio, que es el que va activar el oxígeno para que se logre el enlace Ester con la molécula de OSA, el cual es medido con el pH de la solución en el momento de la reacción. Por otro lado también se evidencia un efecto importante (30.13%) de la interacción de los parámetros en la variable respuesta. Lo anteriormente mencionado, puede explicarse de mejor manera en la gráfica 1, donde se evidencia claramente la incidencia de los factores en la variable respuesta, además de mostrar la comprobación de las hipótesis alternas, estando los factores después del valor de la distribución F.

Gráfica 1. Porcentaje de contribución de los factores en la variable respuesta.



5.4.1.1 Modelo matemático. Con el trabajo desarrollado en el laboratorio y los resultados obtenidos y analizados, es posible plantear un modelo matemático que determine el comportamiento que tienen los factores con la variable respuesta, y de esta manera optimizar el proceso. Inicialmente se evalúa la desviación estándar, la media y el coeficiente de correlación, en donde se encuentra que es cercano a 1 y su desviación es pequeña, por lo que se infiere que el modelo es confiable y puede ser utilizado para futuras predicciones y estadísticas de la modificación del almidón de quinua, datos reportados en la tabla 20.

Tabla 20. Datos estadísticos

Desviación estándar	0.062	R²	0.99
Media	2.78	R² Ajustado	0.98
Coeficiente de Variación %	2.23	Precisión adecuada	22.75

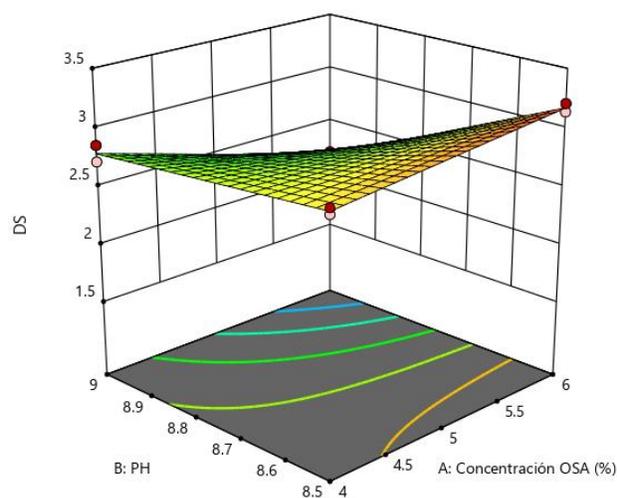
El modelo matemático aquí representado es mediante una ecuación lineal:

Ecuación 15. Modelo matemático del efecto de los factores en la variable respuesta

$$DS = -22.36 + 7.075 * \text{Concentración de OSA} + 2.93 * pH - 0.82 \text{ interacción Concentración de OSA}_pH$$

5.4.1.2 Optimización de la variable respuesta. La metodología de superficie respuesta deja ver el comportamiento que tienen los factores en la variable respuesta, con el objetivo de encontrar el valor óptimo de las condiciones del proceso para tener un mayor grado de sustitución, es decir su fin es la optimización de la variable; para ello se determinó que los factores de concentración de OSA y pH deben ser controlados en 6% y 8.5 respectivamente. Debe notarse que si el pH aumenta, el grado de sustitución disminuye, lo que hace de gran importancia el resultado encontrado ya que no sigue una tendencia lineal, sino que presenta un pico donde se obtiene el mayor valor de la variable respuesta.

Gráfica 2. Optimización del grado de sustitución



5.4.2 Segundo diseño experimental: elaboración de una emulsión Pickering.

La estabilidad de la emulsión depende significativamente del agente surfactante, que como se ha mencionado anteriormente se utiliza almidón de quinua modificado con octenil succinato anhídrido, que hace a la molécula anfifílica logrando ser agente tensoactivo. Debido a sus enlaces éster formados por el desplazamiento del grupo hidroxilo y por ser una molécula que no se ioniza en agua, se conoce al almidón de quinua modificado como un tensoactivo no iónico²⁶². Adicionalmente se caracteriza con el cálculo de la ecuación 3 ...de la sección 1.4.3... para determinar su equilibrio hidrófilo- lipófilo; llegando a obtener un HLB de 10.47, lo que significa que es apto para emplearlo en emulsiones O/W como agente tensoactivo,^{263, 264, 265} reiterando el correcto resultado del primer diseño experimental.

Los resultados obtenidos en cada tratamiento del segundo experimento, se pueden observar en la tabla 22, donde inicialmente la variable respuesta, la estabilidad de la emulsión, es de forma cualitativa; sin embargo, para realizar el análisis estadístico correspondiente es necesario cuantificar esta respuesta, por lo que se le asignan valores a cada emulsión de manera apreciativa, teniendo en cuenta la viscosidad que adquiere y las pruebas sensoriales que se le realizan (tacto y vista). En la tabla 21 se especifican los valores que toma la variable respuesta.

²⁶² Indigo Quimica. Op. cit., p. 8.

²⁶³ KRUGLYAKOV, Pyotr M. Op. cit., p. 148

²⁶⁴ ICI AMERICAS,inc. Op. cit., p. 4

²⁶⁵Indigo Quimica. Op. cit., p. 24

Tabla 191. Valores de referencia para cuantificar la variable

ASPECTO	VALOR
No se forma la emulsión	0
Se forma la emulsión y se rompe rápidamente	4-5
Se presenta coalescencia, altamente viscosa	15-20
Se presenta floculación, altamente viscosa	21-30
Es altamente viscosa y se visualizan algunas partículas	45-50
Es altamente viscosa	55-60
Viscosa	75-80
Baja fluidez	90-95
Permite adecuada fluidez en aplicación, sin partículas	100

Tabla 22. Resultados obtenidos del segundo diseño experimental

Exp.	FACTORES		Estabilidad instantánea	Variable cuantitativa
	Concentración almidón (mg/ml aceite)	% aceite		
A	200	5%	NO	5
B	200	5%	NO	4
C	200	20%	SI	90
D	200	20%	SI	95
E	200	10%	SI	45
F	200	10%	SI	50
G	500	5%	SI	100
H	500	5%	SI	100
I	500	20%	SI	20
J	500	20%	SI	15
K	500	10%	SI	80
L	500	10%	SI	75
M	900	5%	SI	60
N	900	5%	SI	55
O	900	20%	NO	0
P	900	20%	NO	0
Q	900	10%	SI	30
R	900	10%	SI	21

Con los datos obtenidos previamente se realiza un análisis ANOVA, ejecutándolo con el programa Design Expert 11, que origina como resultado la siguiente tabla.

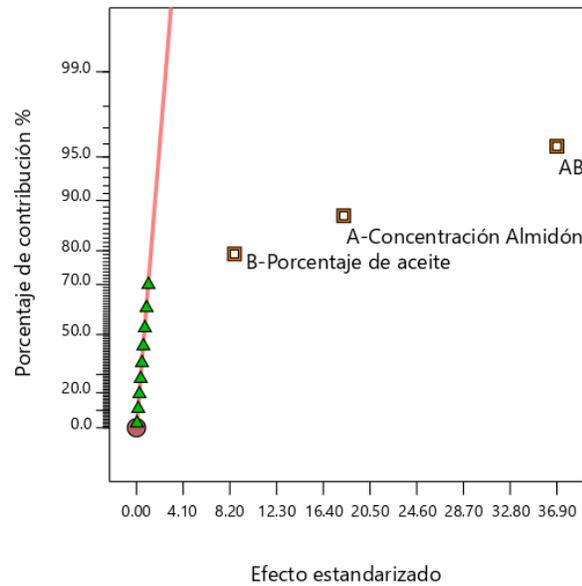
Tabla 203. Análisis ANOVA, obtenido del programa Design Expert 11

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F-valor	p-valor
Modelo	225.79	8	28.22	224.79	< 0.0001
A-Concentración Almidón	42.33	2	21.17	168.59	< 0.0001
B-Porcentaje de aceite	9.88	2	4.94	39.36	< 0.0001
AB	173.57	4	43.39	345.60	< 0.0001
Error residual	1.13	9	0.1256		
Total	226.92	17			

Como se observa anteriormente, la concentración del almidón y el porcentaje de aceite, son variables de gran influencia en la estabilidad de la emulsión junto con la interacción entre factores, lo que se ve evidenciado en los valores de P en cada tratamiento, mostrando que valores inferiores a 0.05 son significativos para el modelo, con un 0.01 % causado por el ruido del diseño; también se indica que valores superiores a 0.1 no son significativos en el modelo; por lo que se puede analizar que los factores seleccionados son de alto impacto en la variable respuesta ya que tienen valores inferiores a 0.0001.

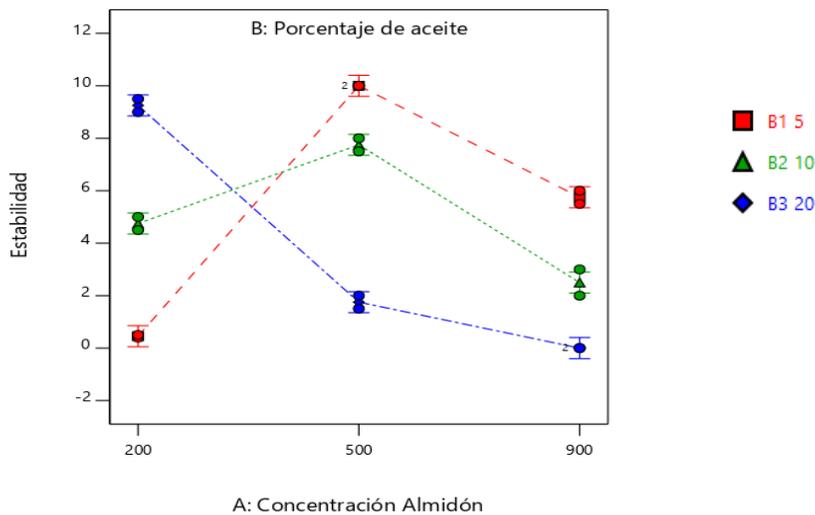
El análisis ANOVA fue desarrollado con un intervalo de confianza de 95 % ($\alpha=0,05$), dando como resultado la aceptación de las hipótesis nulas, donde se menciona que los factores y la interacción entre ellos, tienen efecto en la variable respuesta. En la gráfica 3 se destaca el efecto importante que tiene la interacción de factores comparada con los factores independientes, esto significa que los dos factores están estrechamente relacionados entre sí, ocasionando que la modificación de uno altere al otro y por ende afecten la variable respuesta. Se denota que el factor del porcentaje de aceite es el que tiene menor efecto en la estabilidad de la emulsión, logrando comprender la importancia que tiene la concentración del almidón como surfactante en la emulsión.

Gráfica 3. Porcentaje de contribución de los factores en la variable respuesta.



En la gráfica 4, se muestra específicamente como los factores van cambiando a través de los diferentes niveles, evidenciando como el nivel medio de la concentración del almidón (500 mg/ml aceite) muestra los valores más altos en la estabilidad a las concentraciones baja y media de aceite; mientras que si se observa el porcentaje de aceite, el valor medio (10%), muestra una estabilidad de la emulsión con cambios mínimos respecto a la concentración del almidón, como si lo hacen los otros niveles que al variar el surfactante se obtienen respuestas completamente distantes entre sí.

Gráfica 4. Interacción de los factores con la variable respuesta



Donde B1, B2 y B3 son los diferentes niveles mostrados en porcentajes.

5.4.2.1 Modelo matemático. Con los datos recopilados, se realizan los cálculos estadísticos respectivos que se muestran en la tabla 24, de la desviación estándar, la media y el coeficiente de correlación que es cercano a 1, lo que nos indica que el comportamiento sigue el modelo estadístico, que permite construir una ecuación que modele la incidencia de los factores en la variable respuesta y pueda ser utilizada para predecir una futura estabilidad en emulsiones Pickering.

Tabla 24. Datos estadísticos

Desviación estándar	0.35	R²	0.99
Media	4.69	R² Ajustado	0.99
Coeficiente de Variación %	7.56	Precisión adecuada	0.98

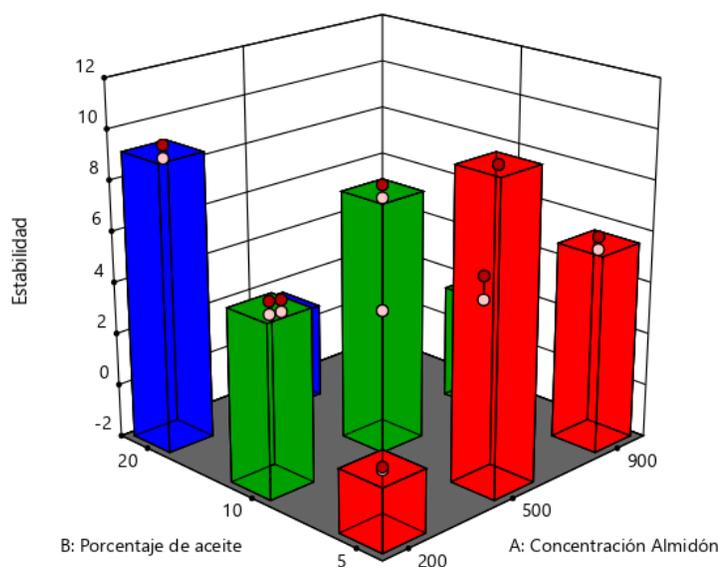
El modelo matemático se encuentre descrito en la ecuación 16 que se muestra a continuación.

Ecuación 16. Modelo matemático del efecto de los factores en la variable respuesta

$$\begin{aligned}
 DS &= 4.69 - 0.353 * \text{Concentración de Almidón} - 0.2349 * \text{Porcentaje de aceite} \\
 &+ 0.0795 \text{ interacción Concentración de Almidón y porcentaje de aceite}
 \end{aligned}$$

5.4.2.2 Optimización de la variable respuesta. Con la gráfica 5, que corresponde a una metodología de superficie respuesta en un diseño factorial 3², se determina el valor óptimo de los factores que deben controlarse durante el proceso de la elaboración de la emulsión Pickering para obtener una mejor estabilidad y una buena apariencia en el producto final. Encontrándose que se debe utilizar una concentración del almidón de quinua modificado de 500mg/ml aceite, con un porcentaje de aceite del 5% en la emulsión total; lo que es coherente con los resultados obtenidos experimentalmente ya que se evidenció que a concentraciones altas de aceite, la emulsión forma una sensación grasosa, que no es la que busca el proyecto.

Gráfica 5. Optimización de la variable respuesta



5.5 ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN PICKERING

Se toman las cuatro emulsiones que mejores resultados han obtenido en el diseño experimental para observar su comportamiento y rectificar la respuesta óptima obtenida previamente. Para ello se sigue la norma colombiana GTC 215 “Guía sobre pruebas de estabilidad. Cosméticos y productos de higiene doméstica” la cual presenta recomendaciones generales para predecir la estabilidad de un producto cosmético, no comprende las etapas de pre diseño del producto.²⁶⁶ Presenta las condiciones aceleradas que son reconocidas internacionalmente apropiadas para predecir la vida útil del producto o conocer su estabilidad en el tiempo, por lo que menciona ciclos térmicos extremos que revelan cierta inestabilidad como problemas de suspensión o de solubilidad²⁶⁷. Sugiere realizar alguno de los ciclos sugeridos:

- Ciclo de 24h a temperatura ambiente y 24h a $-5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$
- Ciclo de 24h a 40°C y 24h a $-5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$
- Ciclo de 24h a 45°C y 24h a $-5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$
- Ciclo de 24h a 50°C y 24h a $-5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

²⁶⁶ GTC 215. Op. cit., p.1

²⁶⁷ Ibid., p. 6.

El presente proyecto asegura la estabilidad de la emulsión obtenida realizando los dos ciclos extremos, a temperatura ambiente- frío y a temperatura alta –frío; con estos choques térmicos no se mostraron separación de fases, cremado, sedimentación, coalescencia ni floculación en las emulsiones, debido a la cantidad correcta del agente surfactante que evita la presencia de alguno de los anteriores efectos²⁶⁸. En las figuras 39 y 40 se muestran los dos ciclos realizados con las cuatro emulsiones.

Figura 39. Ciclo 24h a temperatura ambiente y 24h a $-5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

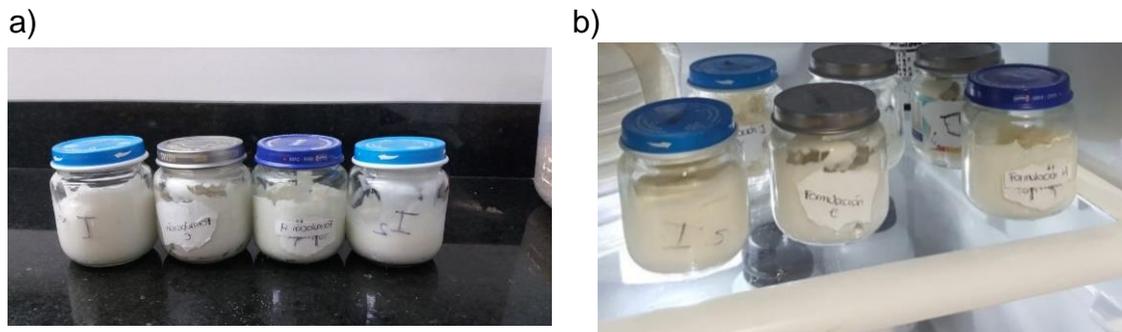
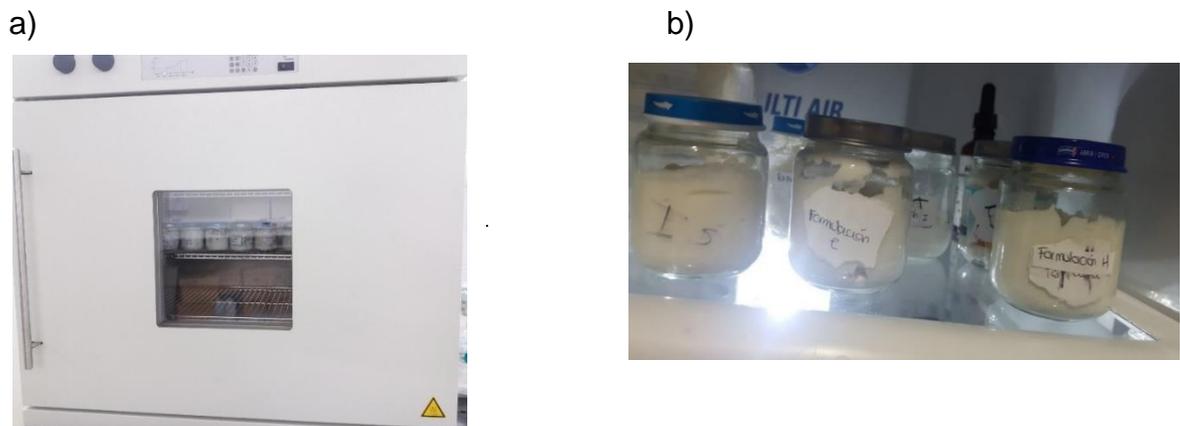


Figura 40. Ciclo de 24h a 50°C y 24h a $-5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. a) en horno a 50°C b) en refrigerador a -5°C



5.6 PRUEBAS REOLÓGICAS

Cuando se comprueba que las emulsiones pasaron la prueba de estabilidad sugerida por la norma técnica colombiana, se procede a realizar una prueba reológica a cada una de las emulsiones, para determinar el comportamiento que tienen al fluir, como se observa en las gráficas 6 y 7. Se utiliza un viscosímetro

²⁶⁸ KRUGLYAKOV, Pyotr M. Op. cit., p.101

Brookfield que como afirma Knowlton y Pearce²⁶⁹ es el más utilizado en la industria cosmética y es lo suficientemente preciso para proporcionar información de calidad; además se tiene un buen control de los parámetros gracias a su principio de rotación de husillo que puede manipularse a velocidades específicas²⁷⁰; los resultados proporcionados por el equipo se muestran en la tabla 25.

Tabla 215. Resultados proporcionados por el viscosímetro Brookfield

Velocidad De Deformación (Rpm)	M	D	H	K
	Viscosidad (cP)	Viscosidad (cP)	Viscosidad (cP)	Viscosidad (cP)
2	14000	46000	10500	35000
5	7400	29800	5500	19800
10	4800	22400	3050	13400
20	2850	13150	1650	8100
30	2170	9870	1180	6130
50	1600	6780	780	4370
60	1420	5970	680	3920
100	1020	4010	460	2690

El equipo proporciona los datos de viscosidad (cP) a diferentes valores de velocidad de deformación (rpm), debido a que estos valores reportados se encuentran en unidades distintas a las de la literatura, es necesario unificar los datos para poder realizar una correcta comparación entre los resultados obtenidos; adicionalmente hallar la tensión cortante para poder realizar la gráfica correspondiente. Los cálculos mencionados se detallan en las ecuaciones 17, 18 y 19 y dan origen a la tabla 26 y 27.

Ecuación 17. Cambio de unidades de viscosidad

$$\text{Viscosidad (PaS)} = \text{viscosidad (cP)} * 0.001$$

Ecuación 18. Cambio de unidades del ritmo cortante

$$\text{ritmo cortante (1/s)} = \text{ritmo cortante (rpm)}/60$$

Ecuación 19. Cálculo de tensión cortante

$$\text{Tensión cortante (Pa)} = \text{Ritmo cortante (1/s)} * \text{Viscosidad (PaS)}$$

²⁶⁹ KNOWLTON, John y PEARCE, Steven. Rheology of Cosmetics Systems. En: Handbook of Cosmetic Science & Technology. Elsevier, 1993. 1-10 p. ISBN 9781856171977

²⁷⁰ Ibid., p. 7

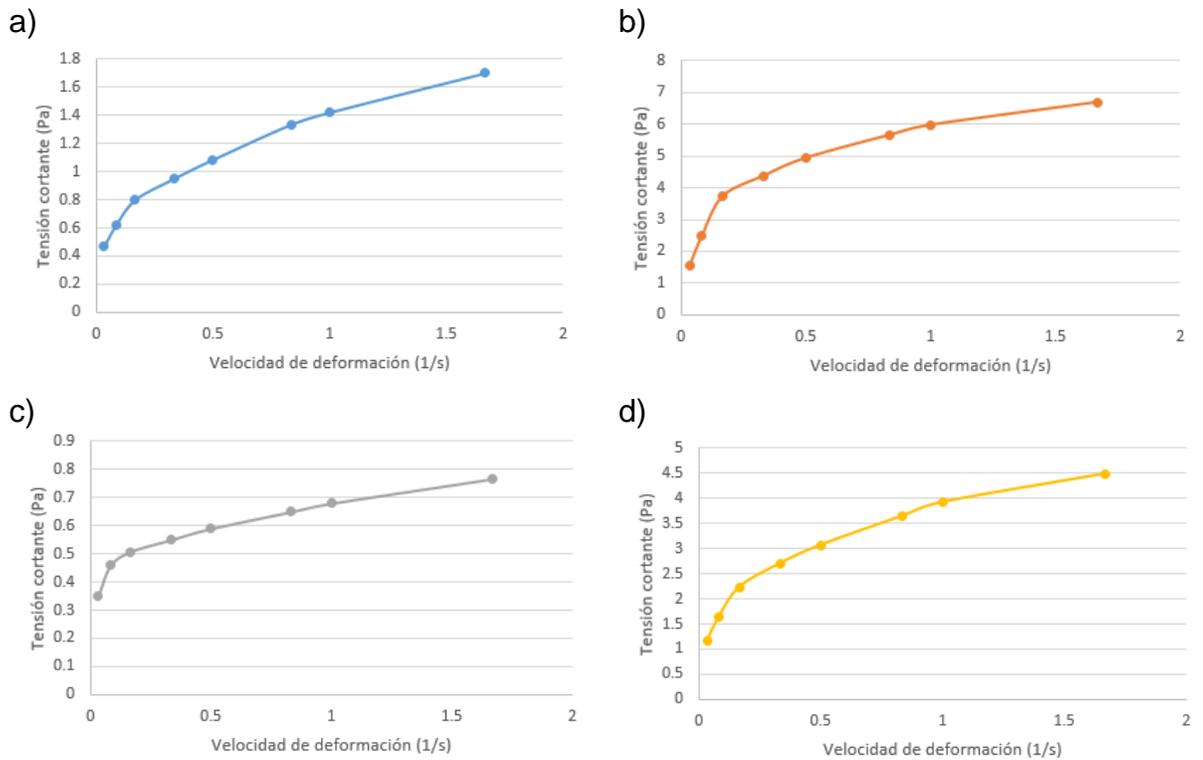
Tabla 226. Datos calculados de los tratamientos M y D.

Velocidad De Deformación (Hz)	M		D	
	Viscosidad (Pas)	Tensión Cortante (Pa)	Viscosidad (Pas)	Tensión Cortante (Pa)
0.03	14	0.47	46	1.53
0.08	7.4	0.62	29.8	2.48
0.17	4.8	0.80	22.4	3.73
0.33	2.85	0.95	13.15	4.38
0.50	2.17	1.09	9.87	4.94
0.83	1.6	1.33	6.78	5.65
1.00	1.42	1.42	5.97	5.97
1.67	1.02	1.70	4.01	6.68

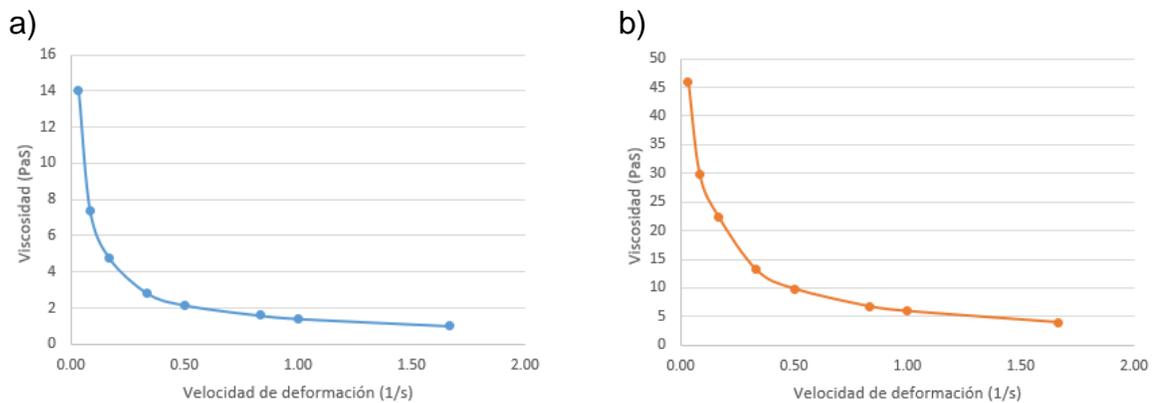
Tabla 23. Datos calculados de los tratamientos H y K.

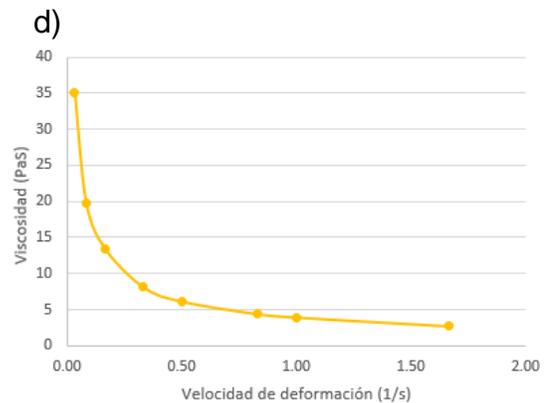
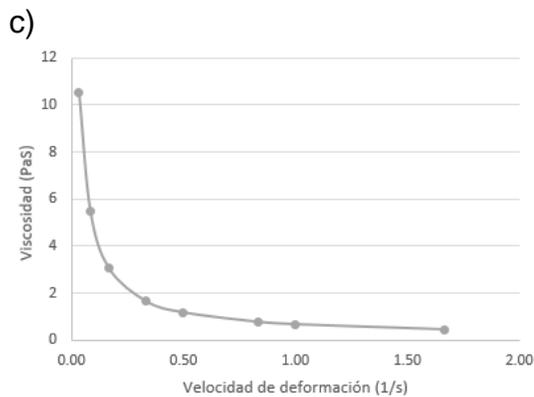
Velocidad De Deformación (Hz)	H		K	
	Viscosidad (Pas)	Esfuerzo Cortante (Pa)	Viscosidad (Pas)	Esfuerzo Cortante (Pa)
0.03	10.5	0.35	35	1.17
0.08	5.5	0.46	19.8	1.65
0.17	3.05	0.51	13.4	2.23
0.33	1.65	0.55	8.1	2.70
0.50	1.18	0.59	6.13	3.07
0.83	0.78	0.65	4.37	3.64
1.00	0.68	0.68	3.92	3.92
1.67	0.46	0.77	2.69	4.48

Gráfica 6. Comportamiento reológico de tensión cortante vs velocidad de deformación a) tratamiento M b) tratamiento D c) tratamiento H d) tratamiento K.



Gráfica 7. Comportamiento reológico de la viscosidad vs velocidad de deformación a) tratamiento M b) tratamiento D c) tratamiento H d) tratamiento K.





El comportamiento que siguen las gráficas anteriores corresponde a un fluido no newtoniano, es decir que su viscosidad varía con la velocidad de deformación, también llamada ritmo cortante, que puede depender del tiempo o no ; sin embargo como se evidencia que las gráficas describen un comportamiento pseudoplástico, es decir que la emulsión es independiente al tiempo, y su viscosidad decrece con el aumento de la velocidad de deformación y así mismo su esfuerzo cortante aumenta; lo que es acorde con lo reportado en la literatura por Fan Ye et al²⁷¹, Xiaoyan Song et al²⁷², Matos et al²⁷³ y Rayner et al²⁷⁴, que mencionan que la emulsión Pickering tiene un comportamiento no newtoniano , pseudoplástico, en donde a media que aumenta el ritmo cortante, disminuye la viscosidad pero aumenta la tensión cortante o esfuerzo cortante.

Al comparar los valores obtenidos en cada emulsión para su viscosidad y su tensión cortante, se reitera la opción seleccionada en la optimización realizada anteriormente para el segundo diseño de experimentos, en donde la emulsión que mejor estabilidad representa y tiene valores similares en la literatura ²⁷⁵ es la que fue elaborada a una concentración de almidón de 500 mg/ml aceite con el 5% de la fase oleosa. El comportamiento observado en la gráfica 7.c, de la viscosidad respecto a la velocidad de deformación es similar al reportado para el almidón de quinua utilizado como estabilizante en el artículo escrito por Matos et al; encontrándose la viscosidad en un valor cercano a 10 para velocidades de deformación mínimas. Adicional a lo anterior en la gráfica 6.c, se evidencia un

²⁷¹ YE, F., et al. Op. cit., p. 14 y 15

²⁷² SONG, Xiaoyan, et al. Op. cit., p. 261.

²⁷³ MATOS, M., et al. Op. cit., p. 13

²⁷⁴ RAYNER, Marilyn, et al. Op. cit., p.153

²⁷⁵ SONG, Xiaoyan, et al. Op. cit., p. 261.

comportamientoseudoplástico análogo al presentado por Fan Ye et al ²⁷⁶, para almidones modificados utilizados como estabilizantes, en donde a diferencia de las otras gráficas obtenidas por las emulsiones, el tratamiento H, muestra un aumento notorio en la tensión cortante a valores de velocidad de deformación pequeños, sin embargo, en valores altos el cambio no es tan significativo, tiende a estabilizarse, como lo reportó Ye y compañía en el 2017²⁷⁷.

²⁷⁶ YE,F., et al. Op. cit., p. 16

²⁷⁷ Ibid., p. 16

6. CONCLUSIONES

- El estado del arte realizado permite concluir que el tamaño de granulo del almidón es inverso a la estabilidad de la emulsión, sin embargo la quinua, al contar con el menor tamaño de granulo comparado con otros almidones, hace que la emulsión pueda ser estable. Adicionalmente con la revisión bibliográfica se establecen las diferentes variables independientes que afectan al grado de sustitución en la modificación de almidón, siendo estas el tiempo y la temperatura de la reacción, el pH y la concentración de octenil succinato anhídrido. Así mismo para la elaboración de la emulsión Pickering se encuentran los factores de mayor influencia en la estabilidad, como la velocidad de agitación, tiempo de agitación, concentración de almidón modificado y porcentaje de aceite en la emulsión.
- En la literatura se reporta un efecto del hidróxido de sodio en la modificación química de los almidones, mas no se presenta el porcentaje de influencia que esta variable tiene en las reacciones implicadas. El proyecto pudo detallar y concluir que la incidencia en la modificación del almidón es del 61.33% respecto a su variable respuesta, grado de sustitución; ya que de este reactivo depende si se favorecen o no las reacciones secundarias. A diferencia, la concentración de OSA influye en el 7.17%, debido a que esta variable no tiene lugar si el hidróxido de sodio no hace la nucleofilidad a los grupos hidroxilos para que ocurra el desplazamiento y se ancle la molécula de OSA correctamente. Es por lo anterior que el valor óptimo para realizar la modificación es manteniendo el pH a 8.5 y con la adición lenta del 6% de OSA respecto a la cantidad de almidón.
- En la elaboración de la emulsión Pickering, se logró confirmar que los factores de mayor influencia en ésta son: la concentración de almidón modificado de quinua, que actúa como agente surfactante y la cantidad de fase oleosa que se pretenda emplear en la emulsión; adicionalmente a lo reportado en la literatura, el diseño experimental deja ver que éstos dos factores se encuentran estrechamente ligados entre sí, haciendo que la interacción de ellos sea de mayor importancia en la estabilidad de la emulsión que la evaluación de cada una de las variables por separado; esto se debe a que el porcentaje de almidón es respecto a la fase oleosa que se trabaje. Consecuentemente el diseño experimental arrojó que los valores óptimos para realizar la emulsión son: 5% de fase oleosa y 500 miligramos de almidón modificado por cada mililitro de aceite.
- El almidón de quinua modificado químicamente logra ser un agente surfactante capaz de estabilizar una emulsión Pickering, soportando choques térmicos sugeridos por la norma colombiana GTC 215 “Guía sobre pruebas de estabilidad. Cosméticos y productos de higiene doméstica” sin presentar ningún efecto de separación de las fases. Adicionalmente al evaluar su comportamiento reológico y compararlo con los autores que han desarrollado emulsiones

Pickering con diversos almidones, se comprueba que la emulsión obtenida sigue el comportamiento pseudoplástico característico, es decir su tensión cortante varía respecto a su velocidad de deformación.

7. RECOMENDACIONES

- El grupo CBIQA siempre ha buscado el escalamiento de los procesos elaborados en el laboratorio por lo que se recomienda realizar un análisis cinético donde incluya los parámetros termodinámicos de las reacciones presentes en la modificación del almidón, de esta manera poder diseñar un reactor que permita escalar el proceso y poderlo aplicar a la industria cosmética reduciendo los efectos perjudiciales que tienen los surfactantes sintéticos.
- Se recomienda realizar un análisis detallado de las diferencias que se tendrían en el agente surfactante al realizar la modificación química del almidón con otros reactivos tal como el monocloroacetato y compararlos en su estabilidad en emulsiones tipo Pickering grado cosmético.
- Realizar un pretratamiento al almidón nativo antes de ser sometido a la modificación química, y observar si se muestra diferencia significativa al utilizar o no el pretratamiento en la estabilidad de una emulsión Pickering.
- Comparar los resultados obtenidos en el presente proyecto con la posible obtención de un agente surfactante a partir de la combinación de varios almidones modificados, confrontando los resultados fisicoquímicos que presente éste en la estabilidad de emulsiones Pickering.
- El presente proyecto tuvo limitaciones económicas por lo que no fueron realizadas en su totalidad las pruebas que se tenían propuestas en el anteproyecto; se sugiere tener un soporte financiero para los proyectos de investigación, ya que los mismos pueden contribuir con una recompensación monetaria e intelectual al finalizar el proyecto.

BIBLIOGRAFÍA

ABDOLLAHZADEH, Elham; MEHRANIAN, Mehrnaz and VAHABZADEH, Farzaneh. Empirical Modeling of Starch Ester Synthesis from Octenylsuccinic Anhydride. En: Starch - Stärke. 2008. Vol. 60, No. 8, P. 398-407

ABUGOCH, Lilian. Quinoa (Chenopodium Quinoa Wild): Composition, Chemistry, Nutritional, and Functional Properties. En: Anonymous Saint Louis: Academic Press, 2009. ISBN 0120164345

ACOFARMA. Fichas de información técnica - Alcohol cetílico. P. 1-3

ACOFARMA. Fichas de información técnica - glicerina, glicerol. 2012. 1-4 p. ISBN 9781608311293

ACOFARMA. Fichas de información técnica – Lanolina anhidra. P. 1-3

AGAMA, Edith y BELLO, Luis. Starch as an emulsions stability: the case of octenyl succinic anhydride (OSA) starch. 2017a.

ALADI & FAO (2014). Tendencias y Perspectivas del comercio Internacional de la Quinoa, Citado por Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. El mercado y la producción de quinoa en el Perú. 2015. P. 39.

ALTUNA, L.; HERRERA, M. y FORESTI, M. Synthesis and characterization of octenyl succinic anhydride modified starches for food applications. A review of recent literature. En: Food Hydrocolloids. 2018. vol. 80, p. 97-110

ALVARADO GARCÍA, Alejandra María y SALAZAR MAYA, Ángela María. Análisis del concepto de envejecimiento. En: GEROKOMOS. 2014. vol. 25, no. 2, p. 57-62

AL-WAILI, N. S. Clinical and mycological benefits of topical application of honey, olive oil and beeswax in diaper dermatitis. 2005. P. 160-163

AL-WAILI, N. S. Topical application of natural honey, beeswax and olive oil mixture for atopic dermatitis or psoriasis: Partially controlled, single-blinded study. En: COMPLEMENTARY THERAPIES IN MEDICINE. 2003. vol. 11, no. 4, p. 226-234

ANDO, Hitomi, et al. Food Components in Fractions of Quinoa Seed. En: Food Science and Technology Research. 2002. vol. 8, no. 1, p. 80-84

ARAUJO-FARRO, Patricia C., et al. Development of films based on quinoa (Chenopodium quinoa, Willdenow) starch. 2010. 839-848

ARZAPALO QUINTO, Doyla; HUAMAN CONDOR, Katty y QUISPE SOLANO, Miguel y ESPINOZA SILVA, Clara. Extracción y caracterización del almidón de tres

variedades de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd) negra collana, pasankalla roja y blanca junín. En: SCIELO. 2015. p. 44-54

ARISTIZÁBAL, Johana y SÁNCHEZ, Teresa. Análisis Físicoquímico Del Almidón. En: Guía técnica para producción y análisis de almidón de Yuca. 61-107 p.

AVEYARD, Robert; BINKS, Bernard P. y CLINT, John H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. 2003. P. 503-546

AYALA, Guido. Aporte De Los Cultivos Andinos a La Nutrición Humana. En: Raíces andinas- Contribuciones al conocimiento y a la capacitación. 2004. 101-112 p.

BAO, J., et al. Physical properties of octenyl succinic anhydride modified rice, wheat, and potato starches. En: Journal Of Agricultural And Food Chemistry. Apr 9, 2003. vol. 51, no. 8, p. 2283-2287

BELLO-PÉREZ, L. A., et al. Effect of the degree of substitution of octenyl succinic anhydride-banana starch on emulsion stability. En: Carbohydrate Polymers. 2015. vol. 132, p. 17-24

BEMILLER, James y WHISTLER, Roy. Starch chemistry and Technology. Elsevier, 2009.

BERNAL, Claudio y GUARNIZO, Juan Pablo. Polímeros amiláceos, bajos en amilosa, en la construcción de materiales estructurales para aplicaciones en ingeniería de materiales biodegradables. 2017.

BHOSALE, R. y SINGHAL, R. Effect of octenylsuccinylation on physicochemical and functional properties of waxy maize and amaranth starches. En: CARBOHYDRATE POLYMERS. 2007. vol. 68, no. 3, p. 447-456

BHOSALE, Rajesh y SINGHAL, Rekha. Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivative of waxy corn and amaranth starches. En: Carbohydrate Polymers. 2006. vol. 66, no. 4, p. 521-527

BOGDANOV, Stefan. Beeswax: Production, Properties, Composition, Control. 2016.

BULÉON, A., et al. Starch granules: structure and biosynthesis. ENGLAND: Elsevier B.V, 1998. P. 85-112

CALERO ROMERO, Osmary, et al. Envejecimiento prematuro de la piel. 2009. En: Universitas. p. 30-33

CHARLES, Albert L., et al. Influence of amylopectin structure and amylose content on the gelling properties of five cultivars of cassava starches. En: Journal of Agricultural and Food Chemistry. Apr 6, 2005. vol. 53, no. 7, p. 2717-2725

CHEVALIER, Yves y BOLZINGER, Marie-Alexandrine. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. 2013. 23-34 ISBN 0927-7757.

CHO, Ki-Yul y LIM, Seung-Taik. Preparation and Properties of Benzyl Corn Starches. En: Starch - Stärke. Jun, 1998. vol. 50, no. 6, p. 250-257

LUI, Daniel. Emulsiones.

DAZA ACEVEDO, Paola Andrea; BERNAL BUSTOS, Claudio Raul y ECHEVERRI ALVAREZ, Ana Maria. Evaluación del proceso de obtención de octenilsuccinato aluminico de almidón de Quinoa-Osa Quinoa, grado cosmético, para la obtención del producto apto para su certificación. Bogotá, D.C.: Fundación Universidad de América, 2012.

DRAELOS, Zoe Diana. Active agents in common skin care products. En: Plastic and Reconstructive Surgery. Feb, 2010. vol. 125, no. 2, p. 719-724

DUARTE DÍAZ, Paula Daniella; BERNAL BUSTOS, Claudio Raúl y RAMIREZ PEÑARANDA, Luisa Fernanda. Obtención de carboximetil almidón de quinua, a escala laboratorio, a partir de almidón nativo de *Chenopodium quinoa* (Willd.) para su uso en la industria de hidrocarburos como aditivo en fluidos de perforación. Bogotá, D.C.: Fundación Universidad de América, 2015.

DUFFUS, Laudina J., *et al.* A comparative study on the capacity of a range of food-grade particles to form stable O/W and W/O Pickering emulsions. 2016. 9-21 ISBN 0021-9797.

Efectos de la radiación UV en la salud. En: AGENCIA DE PROTECCIÓN AMBIENTAL DE ESTADOS UNIDOS. Octubre 30, 2015.

FAO ONU. Principios y aplicación de las nuevas necesidades de energía según el Comité de Expertos, 1985, Citado por Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. El mercado y la producción de quinua en el Perú. 2015. P. 40

Farmacopea de los estados unidos mexicanos. Alcohol cetílico. Ciudad de México: 2016

FERNANDEZ ARTEAGA, Alejandro. Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W. 2006.

FILHO, A. M. M., *et al.* Quinoa: Nutritional, functional, and antinutritional aspects. En: Critical Reviews In Food Science And Nutrition. 2017. vol. 57, no. 8, p. 1618-1630

Final Report on the Safety Assessment of Aluminum Starch Octenylsuccinate. En: International Journal of Toxicology. 2002. vol. 21, no. 1, p. 1-7

Food and Agriculture Organization of the United Nations. Capítulo 10, Minerales. Disponible en <http://www.fao.org/docrep/006/w0073s/w0073s0e.htm#TopOfPage>

FRATINI, Filippo, *et al.* Beeswax: A minireview of its antimicrobial activity and its application in medicine. 2016. P. 839-843

FRENCH, David J., et al. The secret life of Pickering emulsions: particle exchange revealed using two colours of particle. En: Scientific Reports. vol. 6. 2016. p. 31401

GARZÓN BARRERA, Jessica Paola; BERNAL BUSTOS, Claudio Raúl y LEAL RUBIO, Andrea Catalina. Obtención a escala de laboratorio, del octenilsuccinato aluminico de almidón de quinua, con miras a su utilización en un producto cosmético. Bogotá, D. C.: Fundación Universidad de América, 2008.

GENNARO, Alfonso R. Remington: Farmacia, volumen 1. 2003. p. 1388

GUTIÉRREZ PULIDO, Humberto and Vara Salazar, Román de la. Análisis y diseño de experimentos. McGraw-Hill Interamericana, 2008.

HAN, J. -A y BEMILLER, J. N. Preparation and physical characteristics of slowly digesting modified food starches. En: CARBOHYDRATE POLYMERS. 2007. vol. 67, no. 3, p. 366-374

PETROSKI, Henry. BROOKFIELD DVE Digital Viscometer. Operating Instructions. Washington: American Society for Engineering Education, 2012. 25 ISBN 1056-8077.

HERNÁNDEZ MEDINA, Marilyn, et al. Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. En: CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS. Sep 2008. vol. 28, no. 3, p. 718-726

HERRERA, Hilda. Señales de envejecimiento prematuro. Febrero 26 del 2014.

HUI, Ruan, *et al.* Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified potato starch. 2009. p. 81-86 ISBN 0308-8146.

ICI AMERICAS, inc. The HLB system: a time-saving guide to emulsifier selection. Wilmington: ICI Americas, Inc., 1984.

Indigo química. Teoría sobre los tensioactivos.

Indigo Química. Teoría sobre los tensioactivos: los tensioactivos y su influencia en la fase húmeda de la fabricación del cuero vacuno.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Industria De Cosméticos. Requisitos Microbiológicos Para Productos Cosméticos. NTC 4833. Bogotá D.C.: El instituto, 2012

_____. Guía sobre pruebas de estabilidad. Cosméticos y productos de higiene doméstica. GTC 215. Bogotá D.C.: El instituto, 2011.

_____. Referencias bibliográficas. Contenido, forma y estructura. NTC 5613. Bogotá D.C.: El instituto, 2008.

_____. Documentación. Presentación de tesis, trabajos de grado y otros

trabajos de investigación. NTC 1486. Bogotá D.C.: El instituto, 2008.

_____. Referencias documentales para fuentes de información electrónicas. NTC 4490. Bogotá D.C.: El instituto, 1998.

INSTITUTO GERONTOLÓGICO. El envejecimiento cutáneo.

INSTITUTO INTERAMERICANO DE COOPERACIÓN PARA LA AGRICULTURA. El mercado y la producción de quinua en el Perú. Lima, Perú: 2015. 178 p.

JARAMILLO DIAZ, Hobert. Almidón de Yuca. 13 ed. Cali: Universidad Autónoma de Occidente, 1998. p. 35-51

SALAGER, Jean Louis y ANTÓN, Raquel. Formulación HLB, PIT, R de Winsor. 1998.

JOBLING, Steve. Improving starch for food and industrial applications. En: Current Opinion In Plant Biology. 2004. vol. 7, no. 2, p. 210-218

JUANG, R. S., et al. Effect of formaldehyde on Cu(II) removal from synthetic complexed solutions by ion exchange. En: Chemosphere. Jun, 2015.vol. 59, no. 9, p. 1355-1360

KATIME, Issa; QUINTANA, José R. y VILLACAMPA, Manuel. MICELAS. En: Revista Iberoamericana de Polímeros. 2003

KNOWLTON, John y PEARCE, Steven. Rheology of Cosmetics Systems. En: Handbook of Cosmetic Science & Technology. Elsevier, 1993. 1-10 p. ISBN 9781856171977

KOŁODYNSKA, D. Application of a new generation of complexing agents in removal of heavy metal ions from different wastes. En: Environmental Science And Pollution Research. 2013. vol. 20, no. 9, p. 5939-5949

KOZIOL, M. J. Chemical Composition and Nutritional Evaluation of Quinoa (Chenopodium quinoa Willd.). 1992.

KRUGLYAKOV, Pyotr M. Hydrophile - Lipophile Balance of Surfactants and Solid Particles: Physicochemical Aspects and Applications. 2000. 404 p.

KUEHL, Robert O. Diseño de experimentos: principios estadísticos de diseño y análisis de investigación. 2nd ed. México: Thomson Editores S.A, 2001. P. 178

LAFUENTE ARANDA, Gustavo. Glicerol: síntesis y aplicaciones. Universidad nacional de educación a distancia. 2017. p. 56.

LARA PORRAS, Ana María. Diseño estadístico de experimentos, análisis de la varianza y temas relacionados tratamiento informático mediante SPSS. Granada: Proyecto Sur, 2000.

LEHNMANN,A., et al. Starch Based Thickening Agents for Personal Care and Surfactant Systems. Amsterdam: Elsevier, 2008.

LIEBERT, Mary. Final report on the safety assessment of Cetearyl Alcohol, Cetyl Alcohol, Isostearyl Alcohol, Myristyl Alcohol, and Behenyl Alcohol. En: Journal Of The American College Of Toxicology.1988. vol. 7, no. 3, p. 359-413

LINDEBOOM, Nienke. Studies on the characterization, biosynthesis and isolation of starch and protein from quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). Canada.: Department of Applied Microbiology and Food Science., 2005.

LODEN,M. y WESSMAN,C. The influence of a cream containing 20% glycerin and its vehicle on skin barrier properties. En: International Journal of Cosmetic Science. 2001. vol. 23, no. 2, p. 115-119

LÓPEZ BAUTISTA, Ezequiel Abraham y GONZÁLEZ RAMÍREZ,Byron Humberto. Diseño y análisis de experimentos. 2014.

LU, Xuan; XIAO, Jie y HUANG, Qingrong. Pickering emulsions stabilized by media-milled starch particles. 2018. 140-149 ISBN 0963-9969.

LUO, Zhigang y XU, Zhongyue. Characteristics and application of enzyme-modified carboxymethyl starch in sausages. 2011. P. 1993-1998. ISBN 0023-6438.

MALGAJ, A. y KRBAVCIC, A. Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) analytical monograph. En: Farmaceutski Vestnik. 2006. vol. 48, no. 1-2, p. 113-122

MAREFATI, A., et al. Pickering emulsifiers based on hydrophobically modified small granular starches – Part I: Manufacturing and physico-chemical characterization. En: Carbohydrate Polymers. 2017. vol. 175, p. 1-29

MAREFATI, Ali, et al. Fabrication of encapsulated oil powders from starch granule stabilized W/O/W Pickering emulsions by freeze-drying. En: Food Hydrocolloids. 2015. vol. 51, p. 261-271

MARKU, Diana, et al. Characterization of starch Pickering emulsions for potential applications in topical formulations. En: International Journal of Pharmaceutics. May 30, 2012. vol. 428, no. 1-2, p. 1-7

MARTO, J., *et al.* Starch-based Pickering emulsions for topical drug delivery: A QbD approach. 2015. 183-192 ISBN 0927-7765.

MASINA, Nonhlanhla, et al. A review of the chemical modification techniques of starch. En: Carbohydrate Polymers. vol. 157, p. 1226-1236

MATOS, M., *et al.* O/W emulsions stabilized by OSA-modified starch granules versus non-ionic surfactant: Stability, rheological behaviour and resveratrol encapsulation. 2018. 1-32 ISBN 0260-8774.

MEJÍA, Diandra. Envejecimiento prematuro es prevenible en un 80 %. 2013.

MENESES, Juliana; CORRALES, Catalina María y VALENCIA, Marco. Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. 2007. no. 8, p. 57-67

MONTGOMERY, Douglas C. Diseño y análisis de experimentos. México, D.F.: Limusa, 2014.

MORALES, Esthela. Características de películas, elaboradas a partir de harina de quinua, Almidón modificado de yuca. B - EUMED, 2014.

NARVÁEZ, Ernesto, *et al.* Efecto del tamaño del granulo de almidón de maíz en sus propiedades térmicas y de pastificado. 2007.

ZHOU, Nian *et al.* Food chemistry. New York: Nova Publishers, 2017. ISBN 9781619421257

OPDYKE, D. L. Fragrance raw materials monographs. Cetyl Alcohol. En: FOOD AND COSMETICS TOXICOLOGY. Dec 1,1975. vol. 13 p. 683-923

ORGANIZACIÓN DE CALIDAD REGISTRADA. Índice global de envejecimiento 2015.2015.

ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD. Envejecimiento y salud. 2018.

ORTEGA, Maria Francisca. Propiedades viscoelásticas y reológicas estacionarias de suspensiones de almidón nativo de quinua .Chile: 2008.

OVANDO-MARTINEZ, Maribel, *et al.* Physicochemical Properties of Octenyl Succinic Esters of Cereal, Tuber and Root Starches. En: Journal Of Food Processing and Preservation. 2016. vol. 41, no. 1, p. e12872

PÁEZ, Ana; BERNAL, Claudio; HERNANDEZ, Lina; MUÑOZ, Lina. Emulsión tipo Pickering: base almidón como agente emulsificante. Artículo de revisión. En: Revista de Investigación de la Universidad de América. vol.11 n°1 enero-junio. 2018.PANDO, Luz Gómez y CASTELLANOS, Enrique Aguilar. Guía de cultivo de la quinua. FAO. Lima: 2016.

PARDO CUERVO, Oscar Hernando; CASTAÑEDA MANCIPE, Julio Cesar y ORTIZ, Cesar Armando. Caracterización estructural y térmica de almidones provenientes de diferentes variedades de papa. En: ACTA AGRONÓMICA. Oct 1, 2013.vol. 62, no. 4, p. 289-295

PEÑARANDA CONTRERAS, Oscar Iván; PERILLA PERILLA, Jairo Ernesto y ALGECIRA ENCISO, Néstor Ariel. Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos. En: Ingeniería E Investigación. Sep 1,2008.vol. 28, no. 3, p. 47

- PINEDA-GOMEZ, P., et al. Papel del agua en la gelatinización del almidón de maíz: estudio por calorimetría diferencial de barrido. En: Ingeniería y Ciencia. Jun 1, 2010.vol. 6, no. 11, p. 129-141
- PLATE, Sabrina, et al. Determination of the degree of substitution of hydrolysed octenylsuccinate-derivatised starch. En: Lwt - Food Science and Technology. May 1,2011.vol. 46, no. 2, p. 580
- PREGO, IMELDA; MALDONADO, SARA y OTEGUI, MARISA. Seed Structure and Localization of Reserves in Chenopodium quinoa. En: Annals of Botany.1998. vol. 82, no. 4, p. 481-488
- PRZYBYLSKI, R.; CHAUHAN, G. S. y ESKIN, N. A. M. Characterization of quinoa (Chenopodium quinoa) lipids. En: Food Chemistry. 1994. vol. 51, no. 2, p. 187-192
- QIAN, JianYa y KUHN, Manfred. Characterization of Amaranthus cruentus and Chenopodium quinoa Starch. En: Starch - Stärke. Apr 1999.vol. 51, no. 4, p. 116-120
- RATNAYAKE, W. S. y JACKSON, D. S. Sources Processing. 2003. vol. 1, p. 5567-5572
- RAYNER, Marilyn, *et al.* Biomass-based particles for the formulation of Pickering type emulsions in food and topical applications. 2014. 52 ISBN 0927-7757.
- RAYNER, Marilyn, et al. Quinoa starch granules as stabilizing particles for production of Pickering emulsions. En: Faraday Discussions. Sep 30,2012.vol. 158, p. 139-155
- RUIZ, Gladys. Polímeros biodegradables a partir del almidón de yuca. 2005.
- SAARI, Hisfazilah, *et al.* Preparation and Characterization of Starch Particles for Use in Pickering Emulsions. 2015.
- SÁNCHEZ ALMANZA, Alejandro. Envejecimiento cutáneo.
- SONG, Xiaoyan, et al. Preparation and Properties of Octenyl Succinic Anhydride Modified Early Indica Rice Starch. En: Starch. 2006. vol. 7, no. 10, p. 109-117
- SONG, Xiaoyan, *et al.* Preparation and characterizations of Pickering emulsions stabilized by hydrophobic starch particles. 2015. P. 256-263
- SWEEDMAN,M. C., et al. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. En: Carbohydrate Polymers. 2013. vol. 92, no. 1, p. 905-920
- TAPIA, Mario E. Y FRIES, Ana María. Guía de campo de los cultivos andinos. FAO y ANPE. Lima. 2007. p. 74-88.

TAYLOR & FRANCIS. Food carbohydrates; chemistry, physical properties, and applications. Portland: Ringgold Inc, 2005. ISBN 0196-6006.

TICE, Linwood F. y BARR, Martin. Some newer lanolin derivatives in the preparation of emollient lotions vehicles. 1961. 53-55 ISBN 0003-0465.

TIMGREN, Anna, et al. Emulsion stabilizing capacity of intact starch granules modified by heat treatment or octenyl succinic anhydride. En: Food Science & Nutrition. Mar, 2012.vol. 1, no. 2, p. 157-171

US. Food and Drug administration.

VILCACUNDO, Rubén y HERNÁNDEZ-LEDESMA, Blanca. Nutritional and biological value of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). En: CURRENT OPINION IN FOOD SCIENCE. Apr 2017.vol. 14, p. 1-6

WANG Ya-Jane y LINFENG, Wang. Characterization of Acetylated Waxy Maize Starches Prepared under Catalysis by Different Alkali and Alkaline-Earth Hydroxides. En: Starch - Stärke. 2002. vol. 54, no. 1, p. 25-30

WANG, Chan, *et al.* Octenylsuccinate starch spherulites as a stabilizer for Pickering emulsions. 2017. 298-304

WANG, Chan, et al. Distribution of octenylsuccinic substituents in modified A and B polymorph starch granules. En: Journal of Agricultural and Food Chemistry. December 26,2013.vol. 61, no. 51, p. 12492- 12498.

WANG, Dongfeng. Food chemistry. New York: Nova Publishers, 2017. ISBN 9781619421257

WANG, Li-jun, et al. Shear-thickening properties of waxy maize starch dispersions. En: Journal of Food Engineering. 2011. vol. 107, no. 3, p. 415-423

WERNER, Praznik, et al. Molecular Background of Technological Properties of Selected Starches. En: Starch - Stärke. 1999. vol. 51, no. 6, p. 197-211

WOOD,S. G., et al. Seed lipid content and fatty acid composition of three quinoa cultivars. En: Journal of Food Composition and Analysis. 1993. vol. 6, no. 1, p. 41-44

Wool wax alcohols and lanolin sensitization. 1997. P. 737-738 ISBN 0278-6915.

WU,G. Nutritional Properties of Quinoa. En: AnonymousQuinoa: Improvement and Sustainable Production. 2015. 193-210 p.

YAMASHITA,Y.; MIYAHARA,R. y SAKAMOTO,K. Emulsion and Emulsification Technology. 2017.

YANG, Yunqi, et al. An Overview of Pickering Emulsions: Solid-Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications. En: *Frontiers In Pharmacology*. 2017. vol. 8, p. 287

YE, Fan, *et al.* Characterizations of oil-in-water emulsion stabilized by different hydrophobic maize starches. 2017. ISBN 0144-8617.

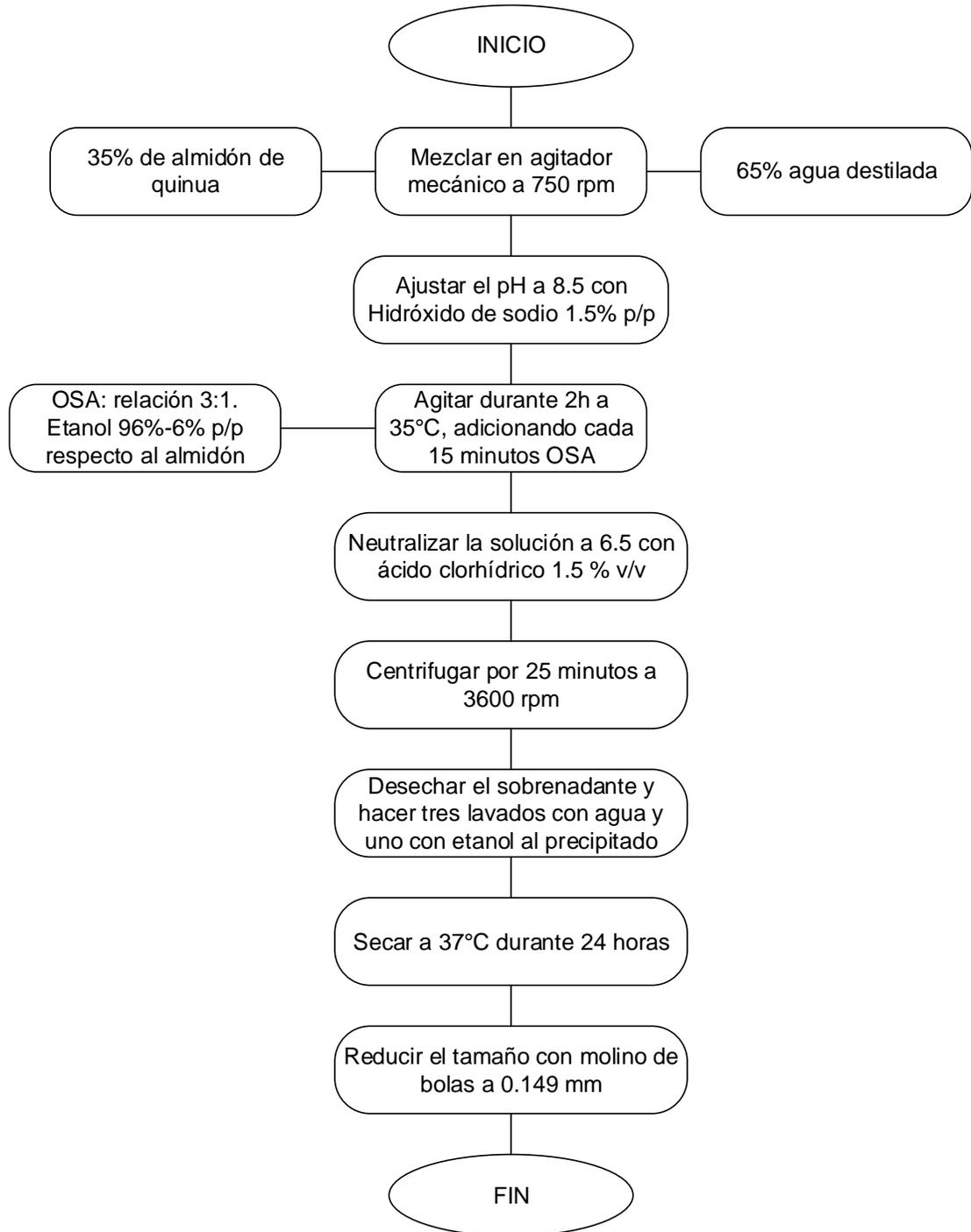
Yunqi Yang, et al. An Overview of Pickering Emulsions: Solid-Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications. En: *Frontiers In Pharmacology*. May 1, 2017. vol. 8, p. 287.

ANEXOS

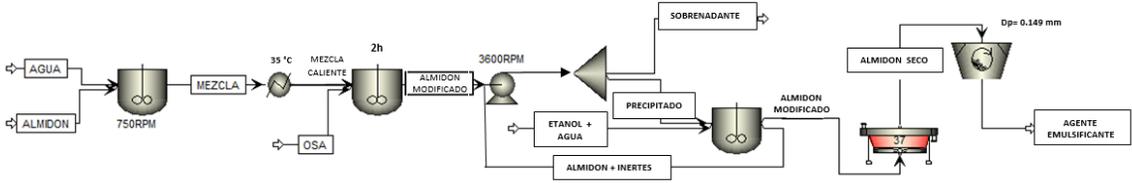
ANEXO A.

MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN.

Se representa en un diagrama de flujo el proceso necesario para realizar la modificación química del almidón de quinua.



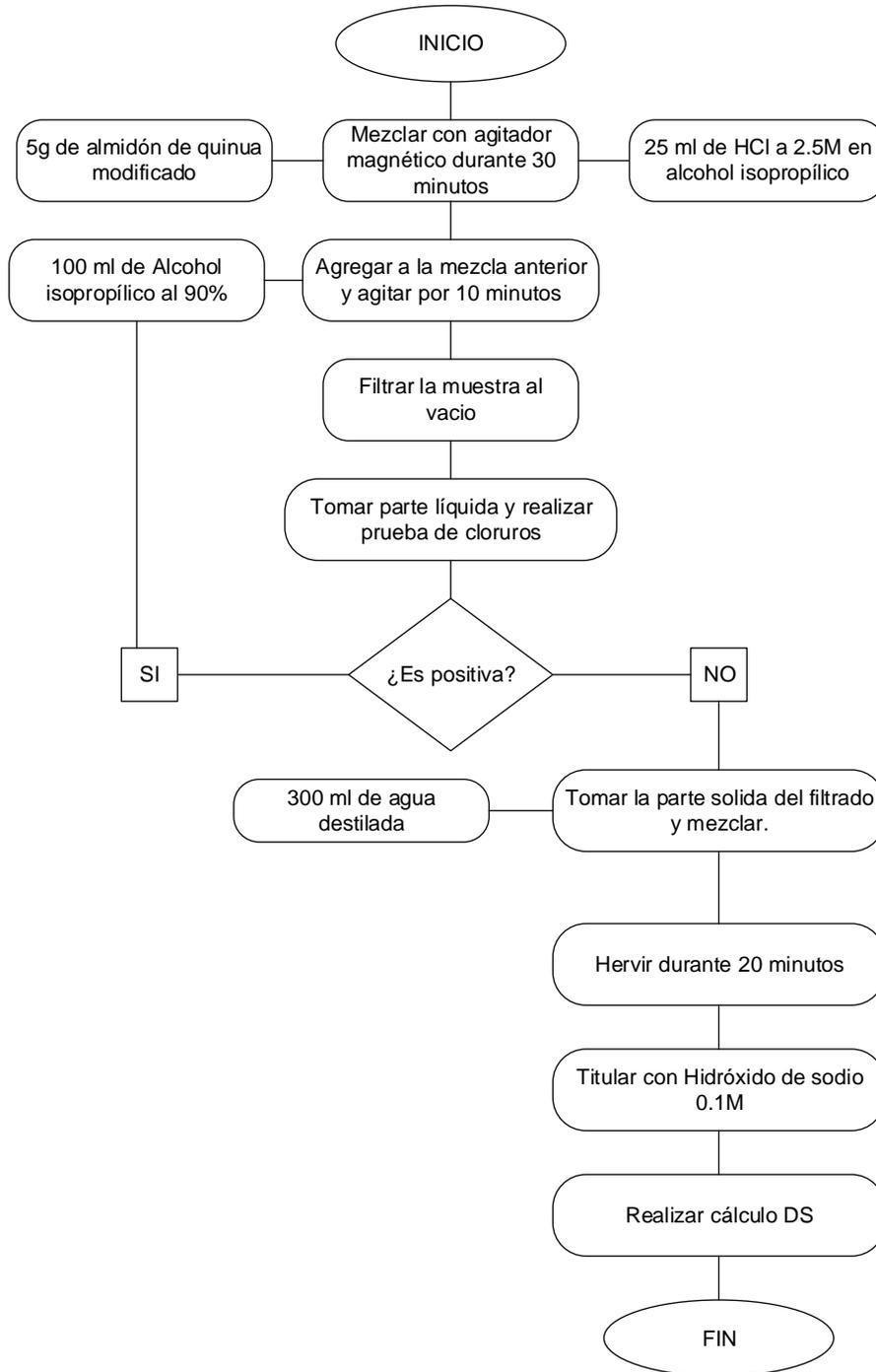
Adicionalmente se muestra un diagrama de procesos con la modificación química.



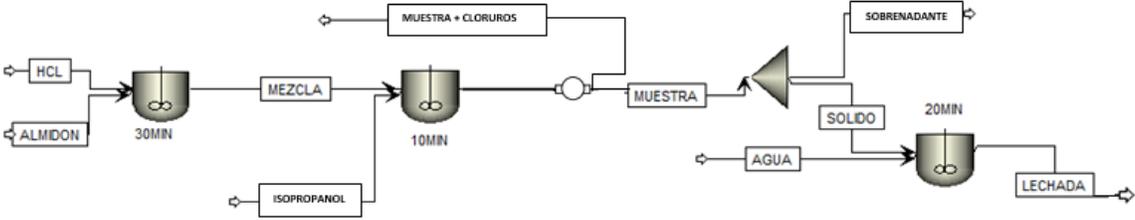
ANEXO B.

DETERMINACIÓN DE GRADO DE SUSTITUCIÓN

Se esquematiza el proceso para determinar el grado de sustitución alcanzado con la modificación química.



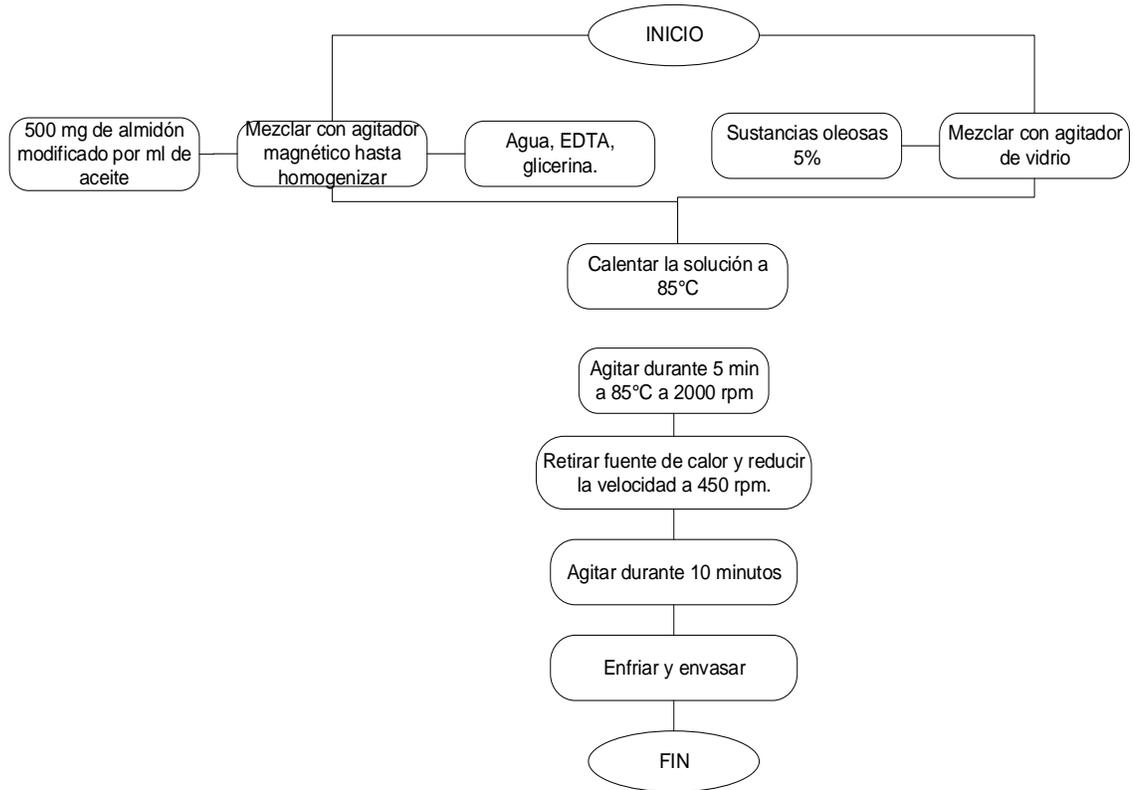
Se realiza un diagrama de procesos con las unidades principales en la determinación del grado de sustitución.



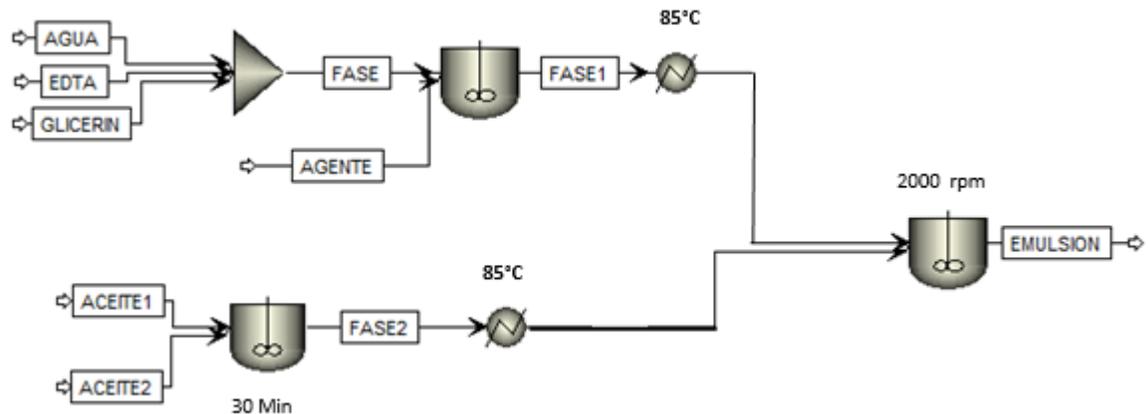
ANEXO C.

ELABORACIÓN DE EMULSIÓN PICKERING

Se muestra un esquema del proceso para la elaboración de la emulsión Pickering a base del almidón modificado utilizado como agente emulsificante.



Se representa en el diagrama de procesos la elaboración de la emulsión Pickering.



ANEXO D.

FICHA TÉCNICA DE OCTENIL SUCCINATO ANHIDRIDO



Octenylsuccinic Anhydride, OSA

Safety Data Sheet

Prepared according to Federal Register / Vol. 77, No. 58 / Monday, March 26, 2012 / Rules and Regulations

SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1. Product identifier

Substance name : Octenylsuccinic Anhydride, OSA
Product form : Substance
CAS No : 26680-54-6
Product code : OSA
Other means of identification : Succinic anhydride, octenyl-, n-Octenylsuccinic anhydride

1.2. Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Use of the substance/mixture : Used as an intermediate in industrial processes

1.3. Details of the supplier of the safety data sheet

Dixie Chemical Company, Inc.
10601 Bay Area Blvd
Pasadena TX 77507
Phone: 281-474-3271
Email: msds@dixiechemical.com

1.4. Emergency telephone number

Emergency number : CHEMTREC® (800) 424-9300 Domestic, (703) 527-3887 International

SECTION 2: Hazards identification

2.1. Classification of the substance or mixture

GHS-US classification

Acute Tox. 4 (Oral) H302
Acute Tox. 4 (Dermal) H312
Skin Irrit. 2 H315
Eye Irrit. 2A H319
Skin Sens. 1 H317

2.2. Label elements

GHS-US labelling

Hazard pictograms (GHS-US) :



GHS07

Signal word (GHS-US) :

Warning

Hazard statements (GHS-US) :

H302+H312 - Harmful if swallowed or in contact with skin
H315 - Causes skin irritation
H317 - May cause an allergic skin reaction
H319 - Causes serious eye irritation

Precautionary statements (GHS-US) :

P261 - Avoid breathing dust, mist
P264 - Wash hands, forearms and face thoroughly after handling
P270 - Do not eat, drink or smoke when using this product
P272 - Contaminated work clothing must not be allowed out of the workplace
P280 - Wear eye protection, face protection, protective clothing, protective gloves
P301+P312 - If swallowed: Call a doctor, a poison center if you feel unwell
P302+P352 - If on skin: Wash with plenty of soap and water
P305+P351+P338 - IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing
P312 - Call a doctor, a poison center if you feel unwell
P321 - Specific treatment (see first aid instructions on this label)
P330 - Rinse mouth
P333+P313 - If skin irritation or rash occurs: Get medical advice/attention
P337+P313 - If eye irritation persists: Get medical advice/attention
P362 - Take off contaminated clothing and wash before reuse
P362+P364 - Take off contaminated clothing and wash it before reuse
P501 - Dispose of contents/container to hazardous or special waste collection point, in accordance with local, regional, national and/or international regulation

2.3. Other hazards

No additional information available

2.4. Unknown acute toxicity (GHS-US)

No data available

09/15/2015

Octenylsuccinic Anhydride, OSA

Page 1

Octenylsuccinic Anhydride, OSA

Safety Data Sheet

Prepared according to Federal Register / Vol. 77, No. 58 / Monday, March 26, 2012 / Rules and Regulations

SECTION 3: Composition/information on ingredients

3.1. Substance

Name	Product identifier	%
2,5-Furandione, dihydro-3-(octenyl)-	(CAS No) 26680-54-6	90 - 100

3.2. Mixture

Not applicable

SECTION 4: First aid measures

4.1. Description of first aid measures

- First-aid measures general : If exposed or concerned, get medical attention/advice. Show this safety data sheet to the doctor in attendance. Wash contaminated clothing before re-use. Never give anything to an unconscious person.
- First-aid measures after inhalation : IF INHALED: Remove to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing. Get medical attention if breathing is affected. If breathing is difficult, supply oxygen.
- First-aid measures after skin contact : IF ON SKIN (or clothing): Remove affected clothing and wash all exposed skin with water for at least 15 minutes. If irritation develops or persists, get medical attention.
- First-aid measures after eye contact : IF IN EYES: Immediately flush with plenty of water for at least 15 minutes. Remove contact lenses if present and easy to do so. If pain, blinking, or irritation develops or persists, get medical attention. Continue rinsing.
- First-aid measures after ingestion : IF SWALLOWED: rinse mouth thoroughly. Do not induce vomiting without advice from poison control center or medical professional. Get medical attention if you feel unwell.

4.2. Most important symptoms and effects, both acute and delayed

- Symptoms/injuries : Harmful if swallowed. Harmful in contact with skin. Causes skin irritation. Causes serious eye irritation. May cause an allergic skin reaction.
- Symptoms/injuries after inhalation : May cause respiratory irritation.
- Symptoms/injuries after skin contact : Causes skin irritation. May cause an allergic skin reaction. Harmful in contact with skin.
- Symptoms/injuries after eye contact : Causes serious eye irritation.
- Symptoms/injuries after ingestion : Harmful if swallowed.

4.3. Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

No additional information available

SECTION 5: Firefighting measures

5.1. Extinguishing media

- Suitable extinguishing media : Water spray. Foam. Carbon dioxide.
- Unsuitable extinguishing media : Water jet.

5.2. Special hazards arising from the substance or mixture

- Fire hazard : If involved in a fire, product will burn.
- Explosion hazard : No data available.
- Reactivity : No data available.

5.3. Advice for firefighters

- Firefighting instructions : Use cold water spray to cool fire-exposed containers to minimize risk of rupture. Do not dispose of fire-fighting water in the environment. Dispose of in accordance with relevant local regulations. Prevent human exposure to fire, fumes, smoke and products of combustion.
- Protection during firefighting : Do not enter fire area without proper protective equipment, including respiratory protection.
- Other information : Carbon dioxide and carbon monoxide may form by combustion. In contact with hot water may form phthalic acid.

SECTION 6: Accidental release measures

6.1. Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

- General measures : Evacuate area. Keep upwind. Ventilate area. Spill should be handled by trained clean-up crews properly equipped with respiratory equipment and full chemical protective gear (see Section 8).

6.1.1. For non-emergency personnel

- Protective equipment : Wear Protective equipment as described in Section 8.
- Emergency procedures : Evacuate unnecessary personnel.

6.1.2. For emergency responders

- Protective equipment : For further information refer to section 8: "Exposure controls/personal protection".

6.2. Environmental precautions

Notify authorities if product enters sewers or public waters. Prevent entry to sewers and public waters. Avoid release to the environment.

09/15/2015

Octenylsuccinic Anhydride, OSA

2/1

Octenylsuccinic Anhydride, OSA

Safety Data Sheet

Prepared according to Federal Register / Vol. 77, No. 58 / Monday, March 26, 2012 / Rules and Regulations

6.3. Methods and material for containment and cleaning up

- For containment : Contain any spills with dikes or absorbents to prevent migration and entry into sewers or streams.
- Methods for cleaning up : Soak up spills with inert solids, such as clay or diatomaceous earth as soon as possible. Place in a suitable container for disposal in accordance with the waste regulations (see Section 13).

6.4. Reference to other sections

See Sections 8 and 13.

SECTION 7: Handling and storage

7.1. Precautions for safe handling

- Precautions for safe handling : Wear personal protective equipment. Do not handle until all safety precautions have been read and understood. Ensure good ventilation of the work station. Do not breathe mist, vapours, gas. Avoid contact with skin and eyes. Keep away from sources of ignition - No smoking.

7.2. Conditions for safe storage, including any incompatibilities

- Storage conditions : Do not store in heat or direct sunlight. Keep only in the original container. Keep container tightly closed. Keep in a bonded area.

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

8.1. Control parameters

2,5-Furandione, dihydro-3-(octenyl)- (26680-54-6)	
Remark (ACGIH)	OELs not established
Remark (OSHA)	OELs not established

8.2. Exposure controls

- Appropriate engineering controls : Provide adequate general and local exhaust ventilation. Use process enclosures, local exhaust ventilation, or other engineering controls to control airborne levels below recommended exposure limits. Use explosion-proof equipment with flammable materials. Ensure adequate ventilation, especially in confined areas.

- Personal protective equipment : Gloves. Protective goggles. Protective clothing.



- Hand protection : Use gloves chemically resistant to this material when prolonged or repeated contact could occur. Gloves should be classified under Standard EN 374 or ASTM F 1296. Suggested glove materials are: Neoprene, Nitrile/butadiene rubber, Polyethylene, Ethyl vinyl alcohol laminate, PVC or vinyl.
- Eye protection : Wear eye protection, including chemical splash goggles and a face shield when possibility exists for eye contact due to spraying liquid or airborne particles.
- Skin and body protection : Wear long sleeves, and chemically impervious PPE/coveralls to minimize bodily exposure.
- Respiratory protection : Use NIOSH-approved dust/particulate respirator. Where vapor, mist, or dust exceed PELs or other applicable OELs, use NIOSH-approved respiratory protective equipment.

SECTION 9: Physical and chemical properties

9.1. Information on basic physical and chemical properties

- Physical state : Liquid
- Color : Light yellow.
- Odor : Mild.
- Odor Threshold : No data available
- pH : No data available
- Relative evaporation rate (butylacetate=1) : No data available
- Melting point : 8 - 12 °C (46 - 54 °F)
- Freezing point : No data available
- Boiling point : 179 - 183 °C @ 9 mm Hg (354 - 361 °F)
- Flash point : 163 °C (325 °F) PMCC, ASTM D93
- Auto-ignition temperature : No data available
- Decomposition temperature : > 220 °C (428 °F)
- Flammability (solid, gas) : No data available
- Vapour pressure : < 1 mm Hg @ 20 °C (68 °F) ASTM D5191

ANEXO E.

FICHA TÉCNICA HIDRÓXIDO DE SODIO

Fichas Internacionales de Seguridad Química			
HIDRÓXIDO DE SODIO			ICSC: 0360 Mayo 2010
CAS: 1310-73-2 NU: 1823 CE Índice Anexo I: 011-002-00-6 CE / EINECS: 215-185-5	Sosa cáustica Hidrato de sodio Sosa NaOH Masa molecular: 40.0		
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible. El contacto con la humedad o con el agua, puede generar calor suficiente para provocar la ignición de materiales combustibles.	NO poner en contacto con el agua.	En caso de incendio en el entorno: usar un medio de extinción adecuado.
EXPLOSIÓN	Riesgo de incendio y explosión en contacto con: (ver Peligros Químicos).	NO poner en contacto con materiales incompatibles. (Ver Peligros Químicos).	
EXPOSICIÓN		¡EVITAR LA DISPERSIÓN DEL POLVO! ¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MÉDICO EN TODOS LOS CASOS!
Inhalación	Tos. Dolor de garganta. Sensación de quemazón. Jadeo.	Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Proporcionar asistencia médica.
Piel	Enrojecimiento. Dolor. Graves quemaduras cutáneas. Ampollas.	Guantes de protección. Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar la piel con agua abundante o ducharse durante 15 minutos como mínimo. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor. Visión borrosa. Quemaduras graves.	Pantalla facial o protección ocular combinada con protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión	Dolor abdominal. Quemaduras en la boca y la garganta. Sensación de quemazón en la garganta y el pecho. Náuseas. Vómitos. Shock o colapso.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca. NO provocar el vómito. Dar a beber un vaso pequeño de agua, pocos minutos después de la ingestión. Proporcionar asistencia médica inmediatamente.
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
Protección personal: traje de protección química, incluyendo equipo autónomo de respiración. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente. Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente de plástico. Recoger cuidadosamente el residuo y trasladarlo a continuación a un lugar seguro.		No transportar con alimentos y piensos. Clasificación UE Símbolo: C R: 35 S: (1/2)-26-37/39-45 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 8 Grupo de Envasado NU: II Clasificación GHS Peligro Nocivo en caso de ingestión. Provoca graves quemaduras en la piel y lesiones oculares. Puede provocar irritación respiratoria.	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
Código NFPA: H3; F0; R1		Separado de alimentos y piensos, ácidos fuertes y metales. Almacenar en el recipiente original. Mantener en lugar seco. Bien cerrado. Almacenar en un área sin acceso a desagües o alcantarillas.	
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2010			
			
VÉASE INFORMACIÓN IMPORTANTE AL DORSO			

Fichas Internacionales de Seguridad Química

HIDRÓXIDO DE SODIO		ICSC: 0360
DATOS IMPORTANTES		
<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO Sólido blanco e higroscópico, en diversas formas</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS La disolución en agua es una base fuerte que reacciona violentamente con ácidos y es corrosiva con metales tales como: aluminio, estaño, plomo y cinc, formando gas combustible (hidrógeno - ver FISQ:0001). Reacciona con sales de amonio produciendo amoniaco, originando peligro de incendio. El contacto con la humedad o con el agua genera calor. (Ver Notas).</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV: 2 mg/m³ (Valor techo) (ACGIH 2010). MAK: 1lb (no establecido pero hay datos disponibles) (DFG 2009).</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN Efectos locales graves</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN Puede alcanzarse rápidamente una concentración nociva de partículas suspendidas en el aire cuando se dispersa.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN La sustancia es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosivo por ingestión.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis.</p>	
PROPIEDADES FÍSICAS		
<p>Punto de ebullición: 1388°C Punto de fusión: 318°C Densidad: 2.1 g/cm³</p> <p>Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 109 (muy elevada).</p>		
DATOS AMBIENTALES		
<p>Esta sustancia puede ser peligrosa para el medio ambiente. Debe prestarse atención especial a los organismos acuáticos.</p>		
NOTAS		
<p>El valor límite de exposición laboral aplicable no debe ser superado en ningún momento por la exposición en el trabajo. NO verter NUNCA agua sobre esta sustancia; cuando se deba disolver o diluir, añadirla al agua siempre lentamente. Otro nº NU: NU1824 Disolución de hidróxido de sodio, clasificación de peligro 8, grupo de envasado II-III.</p>		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
<p>Límites de exposición profesional (INSHT 2011): VLA-EC: 2 mg/m³</p>		
<p>NOTA LEGAL Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de los requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.</p>		
<small>© IPCS, CE 2010</small>		

ANEXO F.

ARTÍCULO DE REVISIÓN

Se presenta un estado del arte realizado al inicio del desarrollo del trabajo de grado en busca del vacío teórico. Es publicado en la revista Investigaciones vol 11. De la Universidad de América.

**Emulsión tipo Pickering – base almidón como agente emulsificante -
Artículo de revision**

Pickering type emulsion- based on starch like emulsifying agent - Review

Claudio Raúl Bernal Bustos*

Ana María Páez Álvarez**

Lina Hernández***

Lina Muñoz***

Resumen

Este artículo de revisión da a conocer una alternativa natural respecto a los agentes emulsificantes convencionales utilizados en los productos cosméticos; mostrando un estado del arte que con ayuda de los operadores booleanos y tesauros se logra la construcción de frases claves que permiten enfatizar y centrar la búsqueda de la información en las bases de datos utilizadas, las cuales fueron proporcionadas por la universidad de América. Como resultado de ello se elaboraron tres matrices conceptuales que proporcionan información concluyente de las propiedades que debe tener un almidón para ser escogido como emulsificante, junto con las modificaciones químicas que le proporcionan un carácter anfílico a dicha molécula, para finalmente encontrar las condiciones de elaboración de una emulsión Pickering.

Palabras clave:

Almidón, emulsión Pickering, modificación y quinua.

Abstract

This review article discloses a natural alternative to conventional emulsifying agents used in cosmetic products; showing a state of the art that with the help of Boolean operators and thesaurus, the construction of key phrases was achieved that allowed to emphasize and center the search of the information in the databases used, which were

* Docente investigador, estudiante Doctorado (ED) Avances en Ciencias y Biotecnología Alimentaria, director del Centro de Bioprospección e Ingeniería Química Aplicada al Estudio de Biomoléculas e Industria (BIQA), Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia. claudio.bernal@investigadores.uamerica.edu.co

** Estudiante Programa Ingeniería Química, co-investigador Centro BIQA-Almidones funcionalizados (AL), Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia. ana.paez@estudiantes.uamerica.edu.co

*** Estudiante Programa Ingeniería Química, semillero Centro BIQA-AL, Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia.