



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Efecto de las condiciones térmicas de cocción sobre
las propiedades viscoelásticas de almidón de maíz
ceroso nativo y modificado químicamente**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO DE ALIMENTOS

P R E S E N T A

FERNANDO REYES SÁNCHEZ



MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

| | |
|---------------|-------------------------------------|
| Presidente | Hermilo Leal Lara |
| Vocal | María del Rocío Santillana Hinojosa |
| Secretario | Alberto Tecante Coronel |
| 1er. Suplente | Arturo Navarro Ocaña |
| 2º. Suplente | Karla Mercedes Díaz Gutiérrez |

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 313
Departamento de Alimentos y Biotecnología
Facultad de Química - Conjunto "E"

Asesor del tema
Dr. Alberto Tecante Coronel

Supervisor técnico
I. A. Mariana Ramírez Gilly

Sustentante
Fernando Reyes Sánchez

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a su Facultad de Química por la oportunidad invaluable de formarme como profesionalista.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Alberto Tecante Coronel, por todo lo que me ha enseñado, por sus consejos, disponibilidad, pero sobre todo por la oportunidad tan grande que me ha brindado.

A la Ingeniera en Alimentos Mariana Ramírez Gilly, por su apoyo técnico en las pruebas reológicas y sus excelentes consejos.

Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima por las facilidades brindadas para la caracterización del tamaño de partícula y de manera muy especial al M. en I. Gabriel Jaramillo Soto, ambos del Laboratorio 324 de Polímeros del Departamento de Ingeniería Química, Edificio "D" Facultad de Química, por su apoyo técnico en la utilización del equipo Malvern Mastersizer 2000, (Malvern Instruments, Ltd, UK).

DEDICATORIAS

A mis padres:

Francisco Reyes Monroy y Guadalupe Sánchez Chavarria.

Gracias por darme la vida, por poder coincidir en esta vida con ustedes pero sobre todo por el amor y confianza que en mí depositaron, y por que siempre me mostraron el camino correcto para ser lo que ahora soy.

A mis hermanos:

Por que a lo largo de este camino siempre estuvieron en mi mente como un aliciente para siempre salir adelante.

A mis segundos padres:

Ezequiel Crispin Cervantes y Ofelia Carrillo Zumaya.

Quienes nunca dudaron en tenderme una mano a lo largo de este camino, que Dios los bendiga

A Laura Crispin Carrillo:

Gracias por estar conmigo y a mi lado siempre luchando, ya que dicen que detrás de cada hombre hay una gran mujer. Te amo

ÍNDICE

| | |
|--|-----|
| ÍNDICE DE CUADROS Y FIGURAS | III |
| NOMENCLATURA | V |
| RESUMEN | VI |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| CAPÍTULO 1 GENERALIDADES | |
| 1.1 Almidón | 2 |
| 1.2 Gelatinización | 3 |
| 1.3 Retrogradación | 4 |
| 1.4 Hinchamiento del almidón | 5 |
| 1.5 Almidones modificados | 6 |
| 1.6 Modificación química | 7 |
| 1.7 Propiedades viscoelásticas | 8 |
| 1.8 Reología | 9 |
| 1.8.1 Conceptos Básicos | 9 |
| 1.8.2 Viscoelasticidad | 10 |
| 1.8.3 Pruebas de cizalla oscilatoria | 11 |
| 1.9 Hipótesis y objetivos | 14 |
| 1.9.1 Hipótesis | 14 |
| 1.9.2 Objetivo general | 14 |
| 1.9.3 Objetivos particulares | 14 |
| CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS | |
| 2.1 Materiales | 15 |
| 2.2 Preparación de las pastas | 15 |
| 2.3 Microscopia óptica | 16 |
| 2.4 Determinaciones reológicas | 16 |
| 2.5 Distribución y tamaño de partícula | 17 |
| CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN | |
| 3.1 Almidón ceroso nativo | 19 |
| 3.1.1 Microscopia óptica | 19 |
| 3.1.2 Comportamiento viscoelástico | 21 |
| 3.2 Almidón ceroso modificado químicamente | 28 |

| | |
|--|----|
| 3.2.1 Microscopia óptica | 28 |
| 3.2.2 Comportamiento viscoelástico | 30 |
| 3.3 Comparación entre ambos tipos de almidón | 36 |
| CONCLUSIONES | 44 |
| REFERENCIAS | 46 |
| ANEXO A Zonas de viscoelasticidad lineal | 50 |

ÍNDICE DE CUADROS Y FIGURAS

CUADROS

- 3.1 Diámetros medianos, $D[v,0.5]$, y poder de hinchamiento de pastas de almidón para los diferentes tratamientos térmicos. 38

FIGURAS

- 1.1 Estructura de la amilosa. 2
- 1.2 Estructura de la amilopectina. 3
- 1.3 Flujo de cizalla o corte entre placas paralelas. 10
- 1.4 Movimiento oscilatorio 11
- 1.5 Respuesta del esfuerzo de un sólido ideal, un líquido newtoniano y un fluido viscoelástico. 12
- 2.1 Tanques de acero inoxidable utilizados para la preparación de pastas de almidón. En el tanque izquierdo (0.4 L de capacidad) se prepararon las pastas a 75, 80, 85, 90 y 92 °C. En el tanque derecho (0.5 L de capacidad) se prepararon las pastas a 120 °C. 16
- 2.2 Equipo Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Ltd, UK). 17
- 3.1 Evolución del hinchamiento de almidón de maíz ceroso nativo a 3% y 4% para diferentes temperaturas de tratamiento térmico. (a) Gránulos secos no hinchados; (b) gránulos secos bajo luz polarizada. Las barras negras representan 50 μm . 20
- 3.2 Espectros dinámicos de pastas de almidón de maíz ceroso nativo 3% cocidas a las temperaturas indicadas. G' (símbolos llenos), G'' (símbolos vacíos). 23
- 3.3 Variación de la $\tan \delta$ con la frecuencia de pastas de almidón de maíz ceroso nativo 3%. 24
- 3.4 Viscosidad compleja (η^*) de pastas de almidón de maíz ceroso nativo 3%. 25
- 3.5 Espectros dinámicos de pastas de almidón de maíz ceroso nativo 4%, cocidas a las temperaturas indicadas. G' (símbolos llenos), G'' (símbolos vacíos). 26
- 3.6 Variación de la $\tan \delta$ con la frecuencia de pastas de almidón de maíz ceroso nativo 4%. 27
- 3.7 Viscosidad compleja (η^*) de pastas de almidón de maíz ceroso nativo 4%. 27
- 3.8 Evolución del hinchamiento de almidón de maíz ceroso modificado químicamente a 3 y 4% para las diferentes temperaturas de cocción. (a) Gránulos secos no hinchados; (b) gránulos secos bajo luz polarizada. Las barras representan 50 μm . 29
- 3.9 Espectros dinámicos de pastas de almidón de maíz ceroso modificado químicamente a 3% cocidas a las temperaturas indicadas. G' (símbolos llenos), G'' (símbolos vacíos). 31
- 3.10 Variación de la $\tan \delta$ con la frecuencia de pastas de almidón de maíz ceroso modificado químicamente a 3%. 32

| | | |
|------|--|----|
| 3.11 | Viscosidad compleja (η^*) de pastas de almidón de maíz ceroso modificado químicamente a 3%. | 32 |
| 3.12 | Espectros dinámicos de pastas de almidón de maíz ceroso modificado químicamente a 4%, cocidas a las temperaturas indicadas. G' (símbolos llenos), G'' (símbolos vacíos). | 33 |
| 3.13 | Variación de la $\tan \delta$ con la frecuencia de pastas de almidón de maíz ceroso modificado químicamente a 4%. | 35 |
| 3.14 | Viscosidad compleja (η^*) de pasta de almidón de maíz ceroso modificado químicamente al 4%. | 35 |
| 3.15 | Evolución del hinchamiento de almidón de maíz ceroso nativo y modificado químicamente a 4%, a 75, 90 y 120 °C. Las barras representan 50 μm . | 37 |
| 3.16 | Distribución de volumen de pastas de almidón ceroso nativo a 4%; 4A (sin cocción, 20 °C), 4B (75 °C), 4C (90 °C) y 4D (120 °C). | 38 |
| 3.17 | Distribución de volumen de pastas de almidón ceroso modificado químicamente a 4%; 4A (sin cocción 20 °C), 4B (75 °C), 4C (90 °C) y 4D (120 °C). | 39 |
| 3.18 | Distribuciones de volumen para las pastas de almidón ceroso nativo (WMS) y modificado químicamente (CWMS), a las diferentes temperaturas de cocción. | 40 |
| 3.19 | Espectros dinámicos de pastas de almidón ceroso nativo (AMCN) (símbolos negros), y modificado químicamente (AMCMQ) (símbolos azules), a 4%. 75 °C (círculos), 90 °C (triángulos), 120 °C (cuadros). G' (símbolos llenos), G'' (símbolos vacíos). | 41 |
| 3.20 | Variación de la $\tan \delta$ con la frecuencia de pastas de almidón ceroso nativo (AMCN) (símbolos negros) y modificado químicamente (AMCMQ) (símbolos azules) a 4%. Temperatura de cocción: 75 °C (círculos), 90 °C (triángulos) y 120 °C (cuadros). | 42 |
| 3.21 | Viscosidad compleja (η^*) de pastas de almidón ceroso nativo (símbolos negros) y modificado químicamente (símbolos azules) al 4%; temperatura de cocción: 75 °C (círculos), 90 °C (triángulos) y 120 °C (cuadros). | 43 |
| A-1 | Barrido de deformación a 25 °C de la pasta de almidón ceroso nativo 4%. | 50 |
| A-1 | Barrido de deformación a 25 °C de una pasta de almidón ceroso modificado químicamente 4%. | 51 |

NOMENCLATURA

| | | |
|---------------|-----------------------------|--------------|
| γ | Deformación | Adimensional |
| η^* | Viscosidad compleja | Pa-s |
| ω | Frecuencia de oscilación | rad/s |
| $\tan \delta$ | Tangente del ángulo de fase | Adimensional |
| G' | Módulo de almacenamiento | Pa |
| G'' | Módulo de pérdida | Pa |

RESUMEN

El objetivo de este estudio fue evaluar el efecto que diferentes condiciones de tratamiento térmico tienen sobre el estado físico de pastas de almidón de maíz ceroso nativo (AMCN) y modificado químicamente (AMCMQ), así como su respuesta macroscópica expresada a través del comportamiento reológico. Se examinó el comportamiento viscoelástico a 25 °C y la morfología, de pastas de ambos almidones por separado en concentraciones de 3 y 4% masa, por medio de cizalla oscilatoria de baja amplitud y microscopía óptica, respectivamente. También se examinó la distribución de tamaños de algunas pastas por dispersión láser. Las pastas se prepararon a temperaturas de cocción de 75, 80, 85, 90, 92 y 120 °C con una cinética de calentamiento y enfriamiento de 1.5 °C/min y un tiempo de mantenimiento isotérmico de 10 min, bajo agitación mecánica constante de 250 rpm. Las observaciones al microscopio muestran que las pastas de AMCN son muy sensibles a la temperatura de tratamiento y tienen poca resistencia térmica. El comportamiento viscoelástico de las pastas con 3% de almidón mostró que al aumentar la temperatura de cocción los módulos de almacenamiento, G' , y de pérdida, G'' , disminuyeron y el comportamiento viscoso predominó sobre el elástico. En las pastas con 4% de almidón los tratamientos térmicos no afectaron visiblemente su comportamiento reológico ya que los módulos G' y G'' fueron semejantes para las diferentes temperaturas de cocción. Las pastas de este tipo de almidón pueden describirse como sistemas coloidales en los cuales coexisten gránulos hinchados y desintegrados inmersos en una solución macromolecular de amilopectina.

Las pastas de AMCMQ fueron muy resistentes a los diferentes tratamientos térmicos. El comportamiento viscoelástico de las pastas con 3% mostró que al aumentar la temperatura de cocción, los módulos G' y G'' aumentaron y el comportamiento elástico predominó sobre el viscoso. En las pastas con 4% los tratamientos térmicos no afectaron visiblemente su comportamiento reológico, ya que para todas las temperaturas estudiadas el comportamiento y valor de G' y G'' fue semejante entre sí. Las pastas de este tipo de almidón pueden describirse como suspensiones concentradas de partículas deformables y elásticas suspendidas en una solución macromolecular de amilopectina.

La comparación del tamaño de partícula y distribución de tamaños entre AMCN y AMCMQ a 4% y a 75, 90 y 120 °C evidenció claras diferencias entre ambos y confirmó el comportamiento ante los diferentes tratamientos térmicos.

INTRODUCCIÓN

La literatura científica sobre almidón es bastante amplia, es quizá el polisacárido estudiado con mayor profundidad, sobretodo en aspectos relacionados con su estructura y propiedades fisicoquímicas. El fenómeno de gelatinización y las propiedades de las pastas de almidón han sido motivo de estudio desde épocas remotas debido a que dichas propiedades inciden directamente en las propiedades funcionales de los almidones. Sin embargo, la naturaleza de los cambios generados durante la gelatinización y cocción de almidones así como el efecto de factores intrínsecos como peso molecular y estructura, y extrínsecos como las condiciones de preparación, naturaleza del medio, temperatura, pH y concentración de almidón, requieren de más estudios que conduzcan al entendimiento del efecto de los distintos factores sobre la gelatinización y las propiedades resultantes de las pastas de almidón.

El almidón se ha catalogado como el polisacárido más barato y más abundante en la mayoría de los países del mundo, lo que lo hace sumamente atractivo como materia prima. Actualmente el mercado de almidones es muy vasto, se comercializan desde almidones nativos de cereales (maíz, trigo, arroz), almidones de tubérculos (papa), de raíces (tapioca) y de leguminosas hasta almidones modificados por medios físicos, químicos o enzimáticos. Existen varios factores que determinan la elección de almidones, tanto nativos como modificados, los cuales incluyen disponibilidad, costo, eficiencia en el proceso y características del producto al cual se adiciona.

El almidón es el polisacárido más usado en la manufactura de alimentos debido a su capacidad para impartir una gama más amplia de consistencias así como mejoras en el procesamiento y almacenamiento. Se utiliza principalmente para espesar alimentos fluidos como sopas y alimentos infantiles o para dar consistencia tipo gel a productos como rellenos de pastelería, postres y confitería en general, pero las concentraciones recomendadas son relativamente altas (10-20%) y por ello pueden impartir sabores harinosos no deseables en algunos alimentos. El uso de tales sistemas se ha hecho de manera predominantemente empírica y el efecto de los factores que intervienen en sus propiedades físicas, principalmente lo referente a sus propiedades reológicas, no ha sido totalmente esclarecido.

GENERALIDADES

1.1 Almidón

El almidón es el carbohidrato de reserva de los vegetales en los que se acumula en forma de gránulos que pueden estar localizados en la semilla (granos de cereal), en la raíz y tubérculo (tapioca y papa), en el tallo (sago), y en la fruta (plátano), ya sea en forma de esferas, elipsoides, polígonos, plaquetas o tubos irregulares. Como tal, el almidón es un material de reserva que sostiene el crecimiento inicial de la planta. El almidón se compone de dos tipos de moléculas de polisacárido, una lineal, amilosa, y otra ramificada, amilopectina. La amilosa es el producto de la condensación de D-glucopiranosas por medio de enlaces glucosídicos α -(1-4), que establecen largas cadenas lineales con 200 a 2500 unidades y pesos moleculares hasta de un millón de g/mol.

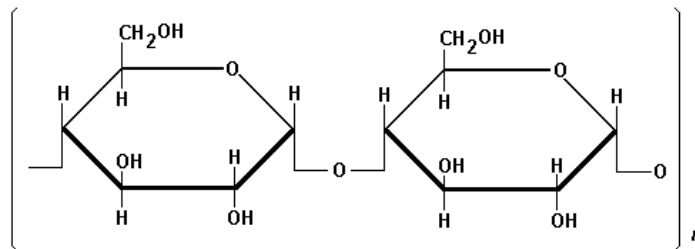


Figura 1.1 Estructura de la amilosa.

La amilopectina se diferencia de la amilosa porque contiene ramificaciones que le dan una forma molecular similar a la de un árbol en el que las ramas están unidas al tronco central, semejante a la amilosa, por enlaces α -(1-6) localizados cada 15 a 20 unidades lineales de glucosa con uniones α -(1-4). Su peso molecular es muy alto ya que algunas fracciones llegan a alcanzar hasta 200 millones de g/mol.

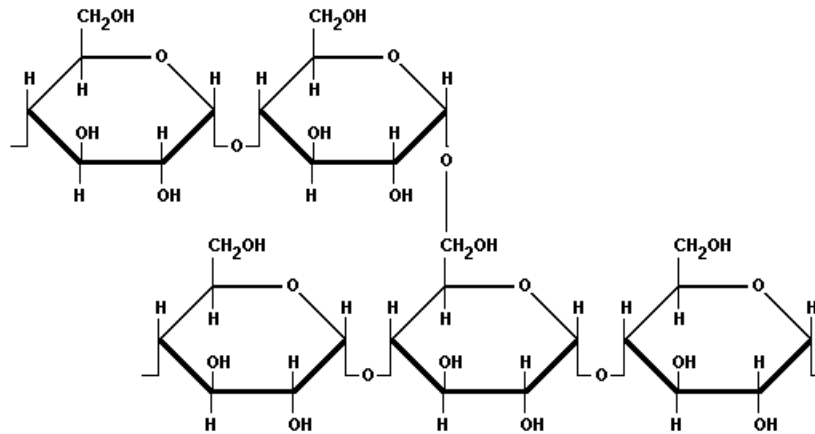


Figura 1.2 Estructura de la amilopectina.

En términos generales los almidones contienen 17 a 27% de amilosa y el resto de amilopectina. Algunos cereales como el maíz, el sorgo y el arroz tienen variedades llamadas "céreas" o "cerosas" que están constituidas casi únicamente por amilopectina (\approx 99%) y hay otras que tienen hasta 90% de amilosa. La concentración relativa de estos dos polímeros está regida por factores genéticos típicos de cada cereal.

1.2 Gelatinización

Cuando una suspensión acuosa de almidón se calienta, el ordenamiento cristalino presente en el gránulo se pierde irreversiblemente en un intervalo de temperatura denominado temperatura de gelatinización (Eliasson, 1986). Durante la gelatinización los gránulos absorben agua del medio incrementando su volumen hasta varias veces su tamaño inicial mientras que una gran parte de la amilosa y una menor proporción de la amilopectina migran hacia la fase acuosa generando un incremento sustancial en la viscosidad del sistema o la formación de un gel, dependiendo del tipo de almidón y de las condiciones de preparación tales como temperatura, pH, concentración y cizalla. Por lo tanto, la fusión de las zonas cristalinas dentro del gránulo de almidón y la disolución de su organización estructural son las bases de la gelatinización.

El termino gelatinización involucra una serie de eventos que ocurren cuando el almidón se calienta en presencia de agua. La gelatinización ocurre siempre sobre un intervalo de temperatura y no sobre un valor puntual. Cuando los gránulos de almidón se colocan en agua, una pequeña cantidad de ésta es absorbida y si la temperatura se incrementa se producen cambios irreversibles: pérdida de birrefringencia y de cristalinidad, transiciones endotérmicas, cambios en la morfología del gránulo, hinchamiento de éste y disolución de material intragranular (Eliasson y Gudmundsson, 1996).

1.3 Retrogradación

Al final del fenómeno de gelatinización se genera una pasta en la que existen cadenas de amilosa de bajo peso molecular altamente hidratadas que rodean a los agregados, también hidratados, de los restos de los gránulos. Con el hinchamiento de la amilosa contenida en los gránulos, tales como el de maíz, algunas de las moléculas más pequeñas de amilosa se disuelven y son conducidas fuera del gránulo para asociarse y precipitar si la concentración de almidón es baja, o formar un gel si la concentración es de aproximadamente 1%.

Las pastas de maíz ceroso, constituido básicamente por moléculas de amilopectina pueden permanecer fluidas y claras sin llegar a formar un gel debido a que la asociación de las moléculas de amilopectina disueltas es fuertemente inhibida por su estructura altamente ramificada. De esta forma la amilopectina tiende a ser soluble, formando disoluciones que no gelifican bajo condiciones normales. El término retrogradación como se aplica al almidón, significa el regreso del estado solvatado, disperso, amorfo a una condición insoluble agregada o cristalina y puede tener los siguientes efectos en las pastas o dispersión de almidón (Swinkels, 1985):

- Incremento en la viscosidad.
- Desarrollo de opacidad y turbidez.
- Formación de capa insoluble sobre la superficie de pastas calientes.
- Precipitación de partículas de almidón insoluble.
- Formación de geles.
- Sinéresis de la pasta.

1.4 Hinchamiento del almidón

El hinchamiento es una medida de la cantidad de agua absorbida por los gránulos de almidón, la cual es función de la temperatura. Los almidones de papa y de cereales cerosos muestran valores de hinchamiento mayores que los almidones de cereales normales o de leguminosas y mayor porcentaje de material en solución. La bibliografía referente a pastas de almidón ha mostrado evidencias concretas de que los patrones de hinchamiento y solubilidad están fuertemente influenciados por la composición del gránulo (almidones cerosos, normales y altos en amilosa) y por sus características de rigidez (almidones modificados y nativos). Para el caso concreto de almidones de maíz no ceroso la presencia de amilosa en el interior del gránulo le proporciona a éste rigidez y restringe su hinchamiento, lo que explica los valores menores de hinchamiento y solubilidad de almidones nativos normales comparados con las variedades cerosas, básicamente compuestos por amilopectina.

Para el caso concreto de almidón de maíz ceroso no modificado, el hinchamiento inicial durante la hidratación a temperatura ambiente se lleva a cabo de manera radial incrementando el diámetro del gránulo hasta en 80% con respecto al inicial. Sin embargo, durante el calentamiento cuando la temperatura es cercana a 65 °C, el gránulo puede incrementar su diámetro original hasta en 200%. En esta etapa se ha observado la destrucción del arreglo estructural de los gránulos, así como que los almidones no cerosos y los modificados químicamente siguen un patrón similar de hinchamiento (Atkin et al., 1998a, 1998b).

Estudios de distribución de tamaño de partícula apoyados en observaciones al microscopio (Da Silva et al., 1997) encontraron resultados similares del hinchamiento granular de almidones de maíz en función de la presencia o no de modificaciones químicas en su estructura. Las determinaciones con almidón de maíz nativo no modificado mostraron un hinchamiento gradual y progresivo conforme avanza la gelatinización, mientras que el almidón de maíz ceroso entrecruzado mostró un hinchamiento súbito llegando a un máximo en su hinchamiento y prosiguió con poco cambio al incrementarse el tiempo de cocimiento. La cinética de tratamiento térmico rige el hinchamiento del gránulo pero el cizallamiento también suele ser un factor importante, ya que tratamientos severos pueden causar fragmentación temprana de los gránulos (Loh, 1992).

En relación con las condiciones de cizallamiento durante la gelatinización, existen evidencias de la fragmentación de los gránulos hinchados por tratamientos térmicos severos (120-150 °C), principalmente en el caso de almidones de cereales cerosos, cuyos gránulos son muy propensos a romperse debido a su alta capacidad de hinchamiento y, por ende, baja capacidad de deformación al disminuir la concentración de sólidos de almidón dentro del gránulo (Tester y Morrison, 1990 ; Loh 1992 ; Ziegler et al., 1993 ; Atkin et al., 1998a).

La capacidad de deformación de los gránulos hinchados se considera un factor predominante al incrementarse la concentración de las pastas de almidón. Esta capacidad está muy asociada con el hinchamiento del gránulo ya que mayores hinchamientos resultan en una disminución de la concentración interna, principalmente de amilosa en el gránulo, de tal forma que los gránulos resultantes son más sensibles a deformarse y a fracturarse (Doublier, 1987).

1.5 Almidones modificados

Existen varios mutantes de granos, cuyo endospermo es clasificado como modificado o anormal, que han sido seleccionados por programas de fitomejoramiento. Los más populares son los denominados granos cerosos, cuyo endospermo está constituido casi exclusivamente por moléculas de amilopectina. Las variedades cerosas aparentemente se originaron en China. El uso comercial de estos almidones empezó a practicarse a partir de la segunda guerra mundial. La ausencia de amilosa ocasiona que estos almidones se coloreen de rojo con soluciones de yodo, en lugar de azul típico en almidones normales, y tienen propiedades contrastantes cuando son sujetos a tratamiento térmico en exceso de agua ya que empiezan a formar una pasta o a subir su viscosidad más rápidamente que los almidones normales. Sin embargo, forman geles más débiles dado que son menos propensos a retrogradar. Esto es debido a que la cadena ramificada de amilopectina tiene menos oportunidad de interactuar con otras moléculas una vez que el almidón gelatinizado es gradualmente enfriado. El resultado final es que los almidones cerosos forman un gel débil, traslúcido y además son menos propensos al efecto de sinéresis, es decir, a la liberación de agua debido a la retrogradación.

1.6 Modificación química

Los almidones modificados se manufacturan para abastecer mercados que deseen que las propiedades fisicoquímicas satisfagan la funcionalidad deseada. Los procesos de modificación van encaminados a cambiar las características e integridad del gránulo de almidón, por consiguiente para alterar sus propiedades de gelatinización, cocimiento, retrogradación y gelificación. Las modificaciones químicas pueden ser hidrolíticas, oxidativas, esterificantes y eterificantes. Los métodos más comunes son los de geles delgados por acidificación, oxidación y blanqueo, interacción o cruzamiento molecular y sustitución química o derivación (Serna, 2001).

Los métodos empleados en la modificación de almidones son:

1. Entrecruzamiento. El entrecruzamiento supone la reacción de los grupos hidroxilo con reactivos bi o poli funcionales. Los más frecuentemente utilizados para formar enlaces éster con los grupos hidroxilo son el oxiclورو de fósforo, el anhídrido del ácido adípico/acético, trimetafosfato o epiclورhidrina. Los almidones entrecruzados son más resistentes a la hidrólisis ácida y a las tensiones de cizalla, ofrecen mayor tolerancia al calor y requieren temperaturas más elevadas para la hidratación de los gránulos.
2. Sustitución química o derivación. La reacción a la que se someten supone la incorporación de grupos monofuncionales, como hidroxipropilo, fosfato y acetilo. La adición de estos grupos funcionales interfiere o inclusive inhibe la asociación de las moléculas de amilosa gelatinizada (retrogradación) permitiendo al almidón permanecer hidratado formando disoluciones limpias y estables.
3. Acidificación. La hidrólisis ácida rompe limitadamente al azar, las moléculas de almidón y permite obtener un almidón modificado que forma disoluciones menos viscosas, se hidrata a temperatura baja, ofrece escasa resistencia al calor y mantiene mejor la estructura del gel (menor tendencia a la sinéresis).
4. Oxidación/blanqueo. El blanqueo se realiza con compuestos oxidantes empleados en baja concentración. El hipoclorito sódico es el reactivo más utilizado, otros

compuestos empleados son el peróxido de hidrógeno, ácido peracético, persulfato de amonio y permanganato de potasio. Todos los compuestos tienen la propiedad de oxidar pigmentos de xantófilas y carotenos. El tratamiento oxidante, además de servir como blanqueador, es muy efectivo para reducir cuentas bacterianas y de levaduras, al igual que los almidones modificados con ácidos, los oxidados tienen un menor pico de gelatinización, pero generalmente muestran menor viscosidad que los modificados con ácido una vez que retrogradan.

En muchas ocasiones, la modificación consiste en la combinación de algunos de los métodos mencionados anteriormente. El objetivo es modificar las propiedades de viscosidad y las propiedades de los geles resultantes así como las propiedades de retrogradación y afinidad por agua.

1.7 Propiedades viscoelásticas

Las propiedades viscoelásticas de las pastas y geles de almidón se han estudiado bajo el modelo de sistemas compuestos, *composites*, sugerido por Ott y Hester (Ott y Hester, 1965 citado en Eliasson, 1986), es decir una red de amilosa reforzada con partículas hinchadas de almidón. En la caracterización viscoelástica de pastas y geles de almidón es frecuente el uso de cizalla oscilatoria de baja amplitud. El comportamiento de los módulos dinámicos (G' , G'' , G^*), así como el ángulo de pérdida ($\tan \delta$) han proporcionado información del carácter elástico de estos sistemas (Evans y Haisman, 1979; Alloncle y Doublier, 1991; Evans y Lips, 1992; Eidam y Kulicke, 1995; Abdulmola et al., 1996b; Tecante y Doublier, 1999), lo cual ha sido asociado con la presencia de partículas deformables en suspensión (gránulos hinchados, fragmentos de gránulos hinchados, gránulos no hinchados)

En la década de los ochenta comenzaron a surgir estudios reológicos bien fundamentados de suspensiones de almidón nativo principalmente de maíz, trigo y papa. Básicamente se determinaron los cambios en la viscosidad de las suspensiones de almidón durante el calentamiento y el efecto de diferentes tratamientos térmicos sobre la viscosidad de las pastas resultantes (Evans y Haisman 1979; Doublier 1981, Bagley y Christianson 1982, Doublier et al., 1987).

En estudios posteriores se evaluó la dependencia de las propiedades de flujo y las características de hinchamiento y solubilidad de las pastas de almidón con las condiciones de preparación, específicamente la velocidad de calentamiento y la magnitud de la agitación (Doublier 1987; Doublier et al., 1987). El porcentaje de material disuelto al final de la preparación, así como el hinchamiento del gránulo, son mayores cuando se utilizan velocidades de calentamiento altas (Doublier 1987). La agitación es un factor importante principalmente cuando se trabaja con gránulos susceptibles a romperse, como almidones cerosos o de papa, con altos valores de hinchamiento.

Los trabajos realizados con almidón de maíz ceroso nativo y entrecruzado (Abdulmola et al., 1996a; Abdulmola et al., 1996b; Da Silva et al., 1997; Mohammed et al.; 1998; Tecante y Doublier, 1999), donde el efecto de la amilosa en un medio continuo se ha descartado y las condiciones de preparación se controlaron para evitar o minimizar el rompimiento de los gránulos, mostraron espectros dinámicos típicos de un material con predominante carácter elástico, es decir, con $G' > G''$ y poca dependencia de los módulos con la frecuencia aun a concentraciones de 2 y 3% masa que producen fracciones volumen de gránulos hinchados de aproximadamente 0.35 a 0.55, respectivamente.

1.8 Reología

1.8.1 Conceptos Básicos

La reología se define como la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia y usa los principios de la mecánica de medios continuos. La utilización de la reología en el análisis y caracterización del comportamiento de productos alimenticios cuando se les aplica una fuerza es relativamente reciente; para alimentos líquidos se inicia en 1960 y los primeros estudios sobre reología de sólidos son posteriores a 1970. Algunas de las principales causas son la variedad y complejidad en la composición y estructura de los alimentos y la dificultad en adaptar y utilizar ecuaciones matemáticas para explicar diferentes comportamientos reológicos. La reología moderna, además de los comportamientos elástico y viscoso, estudia también sistemas complejos que presentan simultáneamente propiedades elásticas y viscosas, es decir, sustancias viscoelásticas.

Los fluidos pueden ser estudiados sujetándolos a una cizalla continua a velocidad constante. Lo anterior puede llevarse a cabo usando dos placas paralelas con un fluido en el espacio entre ellas. La placa inferior está fija y la placa superior se mueve a una velocidad constante, u , la cual puede ser considerada como un incremento en el cambio de posición dividida por un pequeño periodo de tiempo, $\delta L/\delta t$. Se requiere una fuerza por unidad de área en la placa para que el movimiento resulte en un esfuerzo de cizalla en la placa superior (Figura 1.3). El flujo resultante es de cizalla simple estacionaria para el cual la velocidad de cizalla queda definida como la velocidad de cambio de la deformación.

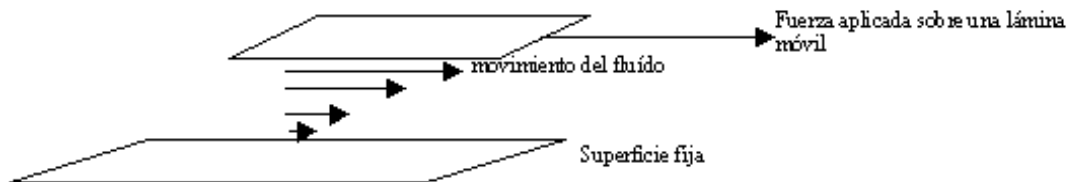


Figura 1.3 Flujo de cizalla o corte entre placas paralelas.

1.8.2 Viscoelasticidad

En los productos viscoelásticos los componentes elástico y viscoso se manifiestan simultáneamente bajo las condiciones operacionales y sus características varían desde líquidos viscosos con propiedades elásticas hasta las de los sólidos elásticos con propiedades viscosas. La viscoelasticidad lineal ocurre cuando la deformación que sufren los materiales es suficientemente pequeña para que éstos no modifiquen significativamente su estructura. Una característica del comportamiento lineal es que las propiedades reológicas evaluadas son independientes de la magnitud de la deformación o el esfuerzo aplicado y las relaciones entre el esfuerzo, la deformación y su dependencia con el tiempo son descritas generalmente por ecuaciones diferenciales lineales. Estas constantes representan funciones materiales propias de cada sustancia tal como la viscosidad y el módulo elástico y no se modifican cuando cambian variables como la deformación o la velocidad de cizalla (Barnes et al., 1989).

1.8.3 Pruebas de cizalla oscilatoria

Las pruebas dinámicas son el método más común para estudiar el comportamiento viscoelástico de los alimentos y son útiles en una variedad de aplicaciones incluyendo la evaluación de la dureza de geles, examen de la gelatinización de almidones, observación de la coagulación de las proteínas o desnaturalización, desarrollo de textura en productos cárnicos y de panadería, pruebas de vida media, entre otras. En los métodos dinámicos el material se somete a un esfuerzo o una deformación oscilatoria sinusoidal a una frecuencia, ω (rad/s), y una amplitud de onda determinada, γ_0 , que son transmitidas a través del material. La magnitud y el tiempo de movimiento de la transmisión dependen de la naturaleza de la sustancia estudiada, generalmente se emplean geometrías de platos paralelos, cono-plato o cilindros concéntricos.



Figura 1.4 Movimiento oscilatorio

Son llamadas pruebas oscilatorias de baja amplitud, debido a que se emplean pequeñas deformaciones con el fin de mantener un comportamiento viscoelástico lineal que se observa cuando la deformación que sufren los materiales es suficientemente pequeña para que éstos no modifiquen significativamente su estructura y proporcionan información a tiempos cortos de observación (0.1 a 100 s) y las ecuaciones diferenciales que relacionan el esfuerzo con la deformación son lineales. Las dos variables que se controlan en este tipo de mediciones son la frecuencia, ω , y la máxima amplitud de la deformación γ_0 . Las respuestas que se miden son el esfuerzo sinusoidal, σ , el cual es medido y correlacionado con la deformación resultante y la viscosidad y las propiedades elásticas en la muestra son determinadas simultáneamente por la mayoría de los reómetros. Este experimento también se realiza de manera inversa, es decir, se aplica un esfuerzo sinusoidal y se mide

la deformación. En cada caso, las funciones materiales medidas son las mismas. El esfuerzo de cizalla producido por la deformación sinusoidal que puede ser escrito como:

$$\sigma = G' \gamma + (G'' / \omega) \dot{\gamma} \quad (1.1)$$

en la cual están las funciones materiales: Módulo de almacenamiento, G' y módulo de pérdida, G'' . Ambos módulos son funciones de la frecuencia y pueden ser expresados en términos del cociente entre la amplitud en fase y fuera de fase:

$$G' = [\sigma_0 / \gamma_0] \cos(\delta) \quad \text{y} \quad G'' = [\sigma_0 / \gamma_0] \sin(\delta) \quad (1.2)$$

Para un sólido perfectamente elástico (liga), toda la energía es almacenada, $G'' = 0$ y el esfuerzo y la deformación están en fase. En contraste, para un líquido puramente viscoso (agua) (no elástico) toda la energía es disipada en forma de calor, $G' = 0$ y el esfuerzo y la deformación se encuentran fuera de fase exactamente 90° (Figura 1.4).

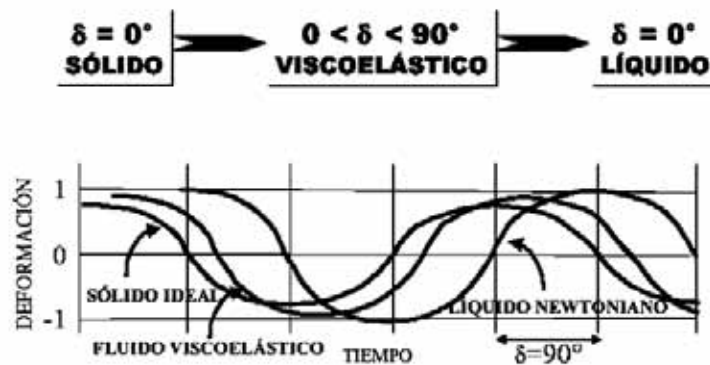


Figura 1.5 Respuesta del esfuerzo de un sólido ideal, un líquido newtoniano y un fluido viscoelástico.

Otra función importante empleada para describir el comportamiento viscoelástico es la tangente del ángulo de fase, llamada tangente de delta, la cual es también una función de la frecuencia:

$$\tan \delta = G'' / G' \quad (1.3)$$

Este parámetro adimensional es una relación entre la energía disipada y la energía almacenada en cada ciclo de deformación. El valor de delta indica la tendencia del comportamiento del material. Para un comportamiento completamente elástico el valor de delta es cero y para un comportamiento completamente viscoso, delta vale 90° . Por lo tanto materiales con tangentes de delta con tendencia a cero tendrán un comportamiento reológico donde predomina el componente elástico y viceversa.

1.9 Hipótesis y objetivos

1.9.1 Hipótesis

Los gránulos de almidón ceroso nativo poseen gran capacidad de hinchamiento pero son más susceptibles a romperse ya sea por cizallamiento o calentamiento o una combinación de ambos. Entonces si se les somete a regímenes de temperatura elevada manteniendo la agitación constante, a mayor temperatura habrá mayor ruptura de los gránulos y esto resultará en pastas con menor viscosidad y viscoelasticidad. El almidón ceroso modificado químicamente tiene alta capacidad de hinchamiento y resistencia a tratamientos térmicos con menor rompimiento de los gránulos. Por ello si es sometido a los mismos tratamientos térmicos que el almidón ceroso nativo, las pastas resultantes serán más viscosas y con una mayor viscoelasticidad. Todo ello permitirá plantear y elegir el tipo de almidón más adecuado de acuerdo con las condiciones de calentamiento.

1.9.2 Objetivo general

Mediante el uso de técnicas de microscopia de luz, reología y difracción láser determinar el efecto que diferentes condiciones de tratamiento térmico tienen sobre el estado físico de pastas de almidón de maíz ceroso, nativo y modificado químicamente, y de qué manera dicho estado afecta su comportamiento viscoelástico para a partir del conocimiento de este comportamiento disponer de información que permita seleccionar de manera más adecuada el tipo de almidón y las condiciones de preparación para una aplicación particular en alimentos.

1.9.3 Objetivos particulares

- Determinar el efecto de la temperatura sobre el estado físico de pastas de almidón de maíz ceroso nativo y modificado químicamente (\approx 99% amilopectina) para determinar su resistencia térmica.
- Determinar el comportamiento viscoelástico de pastas de almidón de maíz ceroso nativo y modificado químicamente (\approx 99% amilopectina) para conocer de qué manera la resistencia térmica afecta o modifica el comportamiento reológico.

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

En este trabajo se utilizó almidón de maíz ceroso nativo (Waxy N° 1, Staley 7350 lote SGDF7104A; A. E. Staley, USA) con humedad de $10.36 \pm 0.27\%$ y almidón de maíz ceroso entrecruzado adipato y estabilizado acetato (Clearam® CH10, lote 688521; Roquette Frères, Lestrem, France) con humedad de $11.04 \pm 0.027\%$ (Método AACC 44-15a) compuestos prácticamente por amilopectina (99%). Se escogieron estos almidones para simplificar la composición de las pastas al eliminar la presencia de amilosa en la fase acuosa.

2.2 Preparación de pastas de almidón

Se prepararon pastas de almidón, 3 y 4% masa, utilizando dos recipientes de acero inoxidable, enchaquetados y provistos de agitación mecánica de diseño propio, según se muestran en la Figura 2.1, uno de los cuales se utilizó para la preparación de las pastas a 75, 80, 85, 90 y 92 °C y el otro para las pastas a 120 °C, ya que fue necesario presurizar para alcanzar dicha temperatura, manteniendo una presión manométrica constante de 18.5 psi (127.6 kPa). Se pesó la cantidad apropiada de almidón, considerando la humedad del polvo y se adicionó la cantidad correspondiente de agua desionizada evitando la formación de grumos y la sedimentación del almidón. La suspensión obtenida se agitó a 250 rpm durante 10 minutos a 25 °C previo al calentamiento, el cual se efectuó en un baño circulador programable (Polystat®, Cole Parmer, EUA) usando agua para las temperaturas 75, 80, 85, 90 y 92 °C, y aceite mineral (Nujol) para 120 °C. El calentamiento de las suspensiones de almidón se realizó gradualmente (1.5 °C/min) desde una temperatura de 25 °C hasta la temperatura deseada agitando a 250 rpm. Al llegar a la temperatura máxima de cocción, ésta se mantuvo constante durante 10 minutos (tiempo de sostenimiento) sin interrumpir la agitación. Las pastas obtenidas se enfriaron a 25 °C para las determinaciones reológicas, observaciones al microscopio, tamaño de partícula y distribución de tamaños.



Figura 2.1. Tanques de acero inoxidable utilizados para la preparación de las pastas de almidón. En el tanque izquierdo (0.4 L de capacidad) se prepararon las pastas a 75, 80, 85, 90 y 92 °C. En el tanque derecho (0.5 L de capacidad) se prepararon las pastas a 120 °C.

2.3 Microscopia óptica

Las pastas de almidón preparadas como se describe en la Sección 2.2 se observaron a temperatura ambiente (25 °C) en un microscopio óptico (OLYMPUS BX45, Japan) provisto de una cámara fotográfica digital (CCD), con la finalidad de comparar el grado de hinchamiento y la resistencia térmica de los gránulos a las diferentes temperaturas de cocción. Para ello se hicieron diluciones 1/10 con agua desionizada. Se colocó una gota de la dilución en un portaobjeto, se añadió una gota de Lugol (Sigma Chemicals, USA) y se observó al microscopio. En cada caso no transcurrieron más de 10 minutos entre la preparación de la muestra y la observación al microscopio.

2.4 Determinaciones reológicas

Se realizaron pruebas reológicas dinámicas a 25 °C utilizando un reómetro de deformación controlada ARES-RFS III (Advanced Rheometric Expansion System–Rheometric Fluids Spectrometer, TA Instruments, USA) mediante un régimen de cizalla oscilatoria de baja amplitud utilizando una geometría de cilindros concéntricos de doble pared (double wall Couette) con un diámetro interior de la copa de 27.95 mm, diámetro

interior del cilindro interno de 29.5 mm, diámetro exterior del cilindro externo de 32.0 mm, diámetro exterior de la copa de 34 mm y un espacio axial superior de 1.00 mm. Previo a la obtención de los espectros dinámicos, se determinó la zona de viscoelasticidad lineal a través de un barrido de deformación a una frecuencia de oscilación de 1.0 rad/s para 75, 80, 85, 90 y 92 °C, mientras que para 120 °C la frecuencia fue 6.28 rad/s, y deformaciones entre 1.5 y 10%. Una vez determinado el límite de viscoelasticidad lineal se hicieron barridos de frecuencia en la zona lineal con una variación de frecuencia desde 0.1 hasta 100 rad/s. Las pruebas se realizaron por triplicado.

2.5 Tamaño de partícula y distribución de tamaños

El tamaño de partícula se determinó a temperatura ambiente por medio de difracción láser (Malvern Mastersizer 2000, Malvern Instruments, Ltd, UK) en una celda de Fourier de 300 mm (intervalo de tamaño de partícula de 0.020 a 2000.0 μm) (Figura 2.2).



Figura 2.2. Equipo Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Ltd, UK)

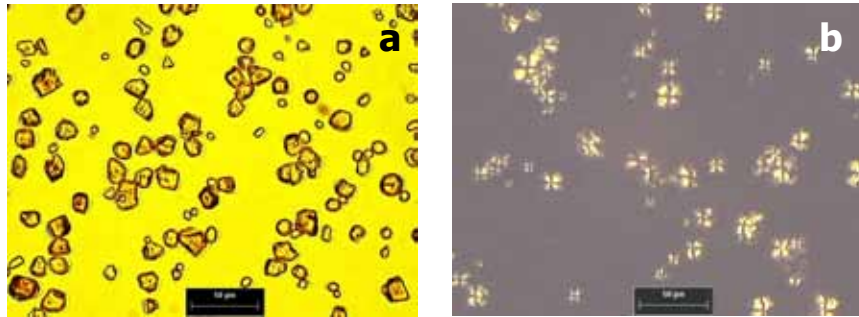
Aproximadamente 25 mL de cada muestra de almidón ceroso nativo se adicionaron directamente a la unidad de dispersión a 20 °C, mientras que las muestras de almidón ceroso modificado químicamente se diluyeron primero (1/10) con agua desionizada a la misma temperatura y luego aproximadamente 10 mL de dilución se dispersaron en la unidad de dispersión (10/800 mL) para ser medidos en la celda. El instrumento produce una distribución de volumen como medición fundamental, así como diferentes diámetros medios, $D[4,3]$ (Herdan), $D[3,2]$ (Sauter), y diámetros medianos, $D[v, 0.1]$, $D[v, 0.5]$,

$D[v, 0.9]$. Sin embargo, es también posible obtener una distribución de número y un diámetro medio número $D[1,0]$. Estas cantidades son las transformaciones numéricas de pequeños ángulos de difracción usando la teoría de Mie la cual asume partículas esféricas (Malvern Instruments Ltd., 2000). En este trabajo el diámetro mediano, $D[v, 0.5]$, que representa el tamaño en el que 50% de partículas en volumen son más pequeñas y 50% son más grandes, fue elegido simplemente para comparar con datos de la literatura (Ziegler et al., 1993; Tecante y Doublier, 1999). La difracción láser requiere en los medios diferentes índices de refracción. Usamos 1.5295 y 1.3300 como el índice de refracción de almidón y de la fase líquida, respectivamente, con 0.1 de absorción para partículas de almidón. Estas cifras han probado dar resultados reproducibles y consistentes en materiales amiláceos (Loisel et al., 1997; Tecante y Doublier, 1999).

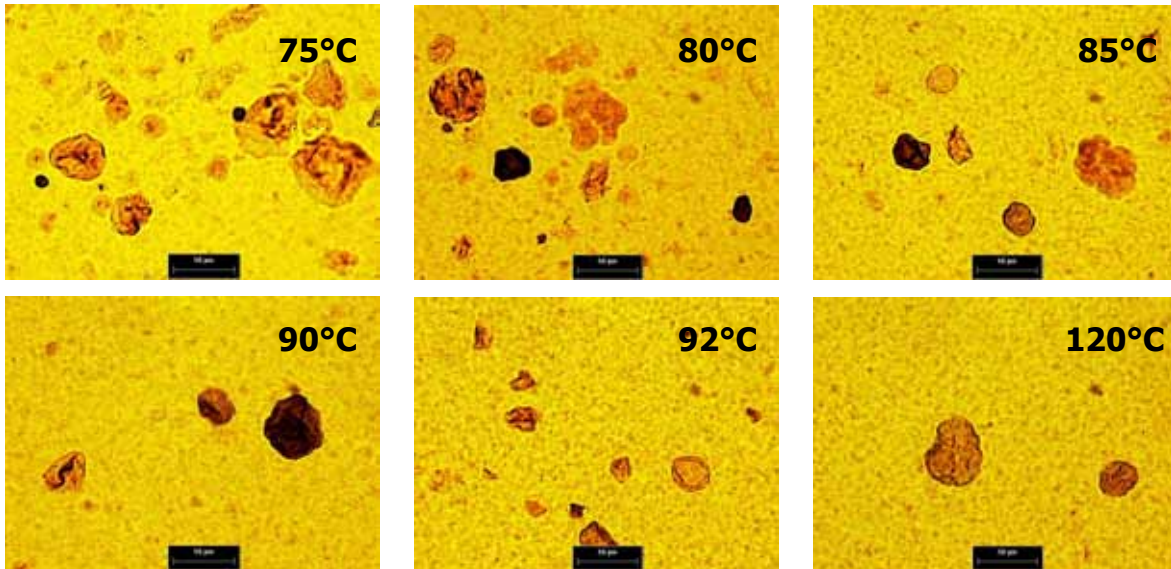
RESULTADOS Y DISCUSIÓN**3.1 Almidón de maíz ceroso nativo****3.1.1 Microscopia óptica**

Existen evidencias de la alta capacidad de hinchamiento que tienen los gránulos de almidón de maíz ceroso nativo y la sensibilidad o resistencia dependiendo de la cinética de calentamiento y condiciones de cizallamiento durante la cocción. Las pruebas con las pastas de almidón bajo las condiciones de tratamiento térmico ya descritas confirmaron lo anterior. Las observaciones al microscopio óptico evidenciaron la fragilidad de los gránulos de almidón ceroso nativo.

La Figura 3.1 muestra los gránulos de almidón de maíz ceroso nativo sin tratamiento alguno en polvo (Fig. 3.1a) y bajo luz polarizada (Fig. 3.1b), observándose su estructura original y la típica cruz de malta relacionada con el orden cristalino, respectivamente. También se muestra la evolución del hinchamiento en función de la temperatura de tratamiento térmico para concentraciones de 3 y 4%. A 75 °C para ambas concentraciones se aprecian gránulos hinchados, turgentes, pero también algunos menos hinchados e incluso algunos reventados. Por su forma, los gránulos pueden clasificarse como partículas subredondeadas de alta esfericidad (Rawle, 2000). Conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico, el hinchamiento, deterioro y ruptura de los gránulos ocurre de manera gradual y progresiva, hasta que finalmente a 120 °C el número de gránulos hinchados disminuye de manera notable. A esta temperatura se aprecia claramente cómo hay material polimérico disuelto para ambas concentraciones. Se ha reportado (Rodríguez-Hernández, 2004) que en pastas con 3 y 4% preparadas a 75 °C la solubilidad es aproximadamente 15 y 25%, respectivamente, con hinchamientos respectivos de 48 y 57 g/g de almidón seco. Esto muestra que los gránulos de este tipo de almidón son sensibles al tratamiento térmico y que una cantidad significativa se disuelve en la fase continua. Dada la composición del almidón de maíz ceroso nativo, el material polimérico disuelto es esencialmente amilopectina.



Almidón de maíz ceroso nativo 3%



Almidón de maíz ceroso nativo 4%

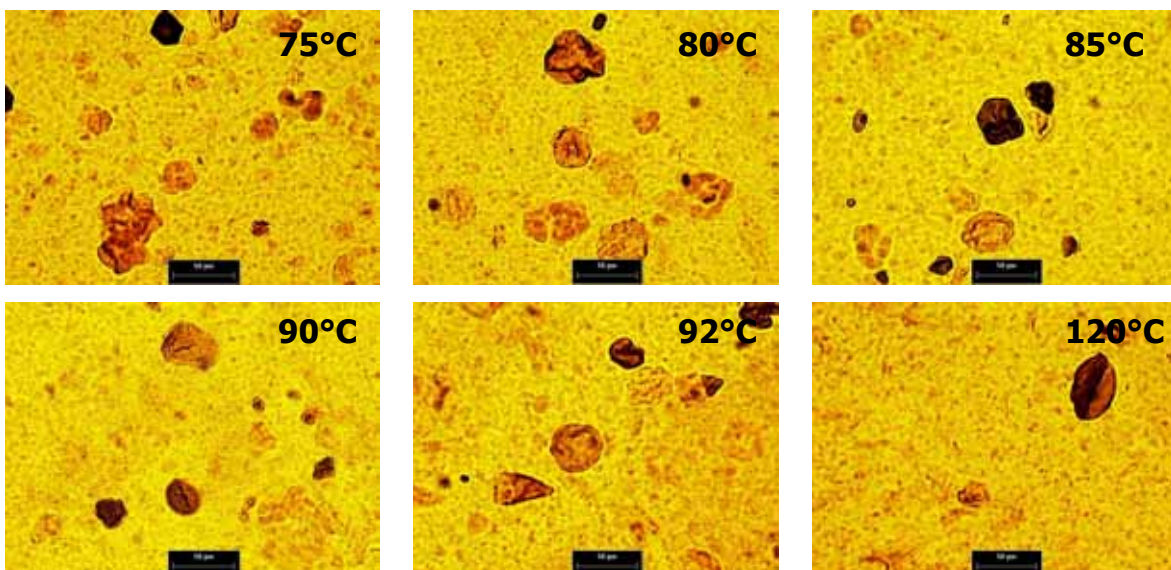


Figura 3.1 Evolución del hinchamiento de almidón de maíz ceroso nativo a 3 y 4% para diferentes temperaturas de tratamiento térmico. (a) Gránulos secos no hinchados; (b) gránulos secos bajo luz polarizada. Las barras negras representan 50 µm.

3.1.2 Comportamiento viscoelástico

La Figura 3.2 muestra el comportamiento viscoelástico de las pastas de almidón de maíz ceroso nativo 3% sometida a diferentes temperaturas de cocción (75, 80, 85, 90, 92 y 120 ° C). Tanto el módulo de almacenamiento, G' , como el módulo de pérdida, G'' , dependen de la frecuencia en todo el intervalo para todas las temperaturas. A 75 °C, el comportamiento es característico de una suspensión semidiluida dado que G' es superior a G'' en todo el intervalo de frecuencia. Al aumentar la temperatura de tratamiento térmico los módulos disminuyen, haciéndose más pronunciado este comportamiento conforme aumenta la temperatura. A 80 y 85 °C, G' es aproximadamente igual a G'' a bajas frecuencias y ambos módulos divergen a altas frecuencias, pero aún con G' superior a G'' . A 90, 92 y 120 °C los módulos se cruzan aproximadamente a 1.8 rad/s, 6.5 rad/s y 28 rad/s, respectivamente, observándose que G' es inferior a G'' para frecuencias menores que las mencionadas y con G' mayor que G'' a frecuencias mayores que las mencionadas. A 120 °C el predominio de G'' sobre G' se extiende sobre un mayor intervalo de frecuencias. El efecto del tratamiento térmico se ve claramente reflejado en el comportamiento reológico, ya que la presencia de cruces entre los módulos está relacionada con la gelatinización, la cual concluye a 84.4 °C para este tipo de almidón (Tester et al., 2000). Por ello a partir de 90 °C el hinchamiento y deterioro de los gránulos de almidón son cada vez más pronunciados, ya que conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico la fragmentación del gránulo y la disolución de almidón es mayor, lo que resulta en cruzamientos entre los módulos. Esto está apoyado por las observaciones al microscopio mostradas en la Figura 3.1.

La Figura 3.3 corresponde a la variación con la frecuencia de la $\tan \delta$ para los diferentes tratamientos térmicos. La tangente del ángulo de fase indica el carácter elástico-viscoso de las pastas de almidón. La pasta cocida a 75 °C muestra un mayor carácter elástico que aquellas cocidas desde 80 hasta 120 °C, lo que revela que al haber menor integridad de los gránulos (120 °C) la pasta se va haciendo más fluida. Por otra parte se observa poca o nula dependencia de la $\tan \delta$ sobre todo a bajas frecuencias lo cual es característico de geles o de suspensiones concentradas. Sin embargo, el comportamiento no es característico y propio de un gel fuerte ya que a altas frecuencias hay una pequeña dependencia y el ángulo de fase es muy grande ($> 10^\circ$) para

considerarlo incluso un gel débil (Desde el punto de vista reológico un gel se define como una red tridimensional que no fluye, lo que significa un material con propiedades mas de sólido que de liquido. En este sentido usamos el término gel "fuerte" para designar una estructura tridimensional que no se colapsa debido a su peso los cuales responden como sólido para cualquier deformación , mientras que para el termino gel "débil" se utiliza para designar a soluciones de biopolímeros rígidos, estas soluciones responden como sólidos para deformaciones pequeñas pero fluyen cuando la deformación aumenta).

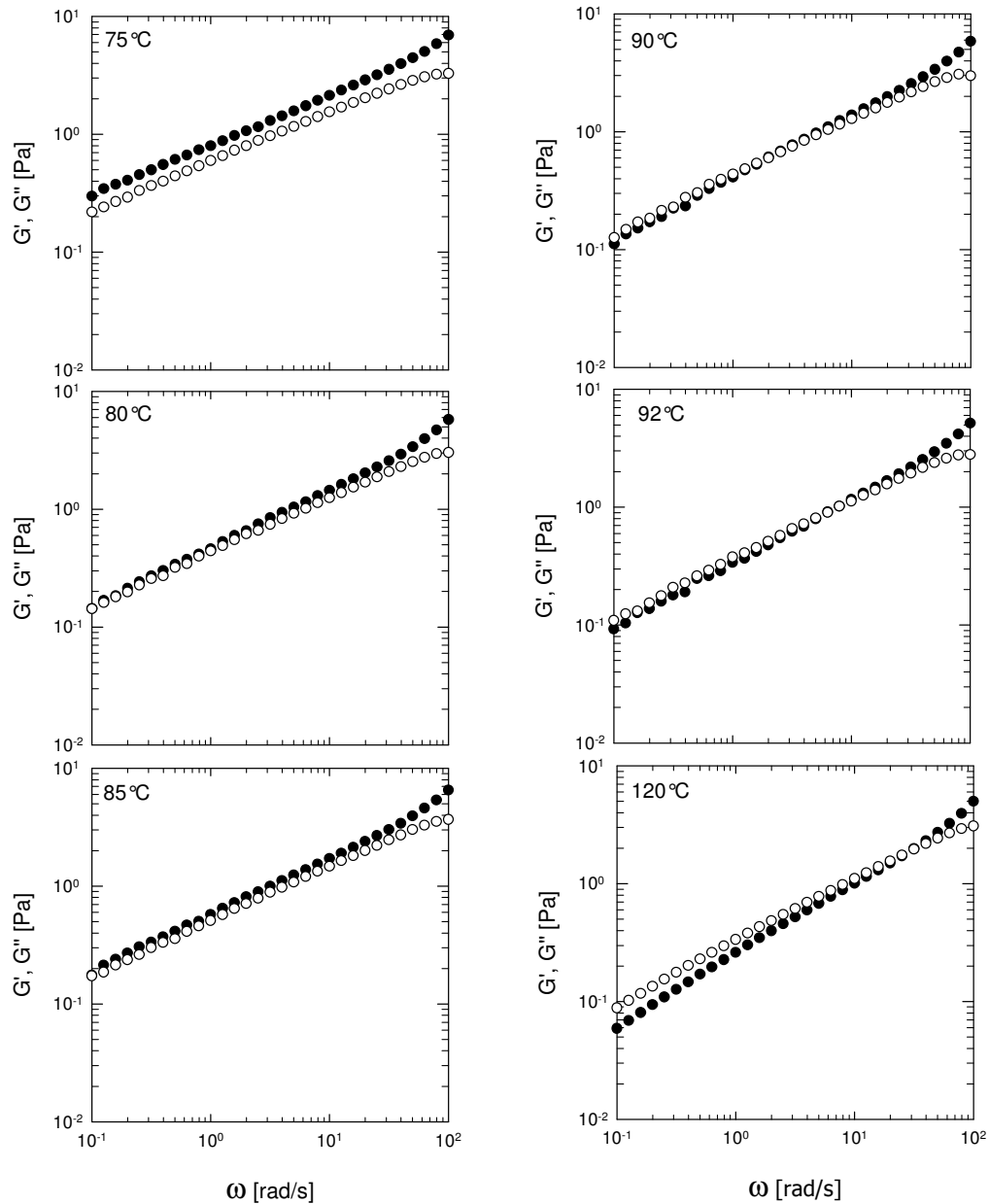


Figura 3.2 Espectros dinámicos de pastas de almidón de maíz ceroso nativo 3% cocidas a las temperaturas indicadas. G' (símbolos llenos), G'' (símbolos vacíos).

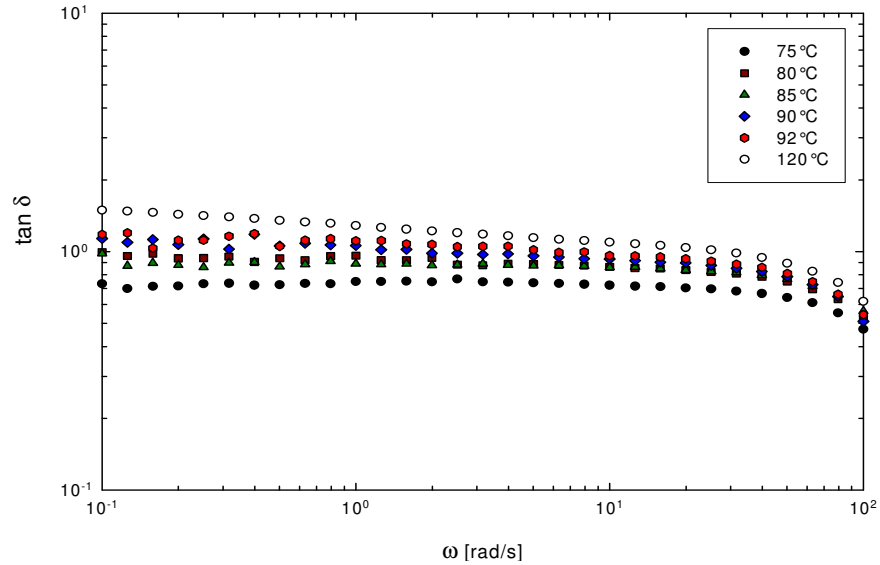


Figura 3.3 Variación de la $\tan \delta$ con la frecuencia de pastas de almidón de maíz ceroso nativo 3%.

De acuerdo con la Figura 3.4, la viscosidad compleja, η^* , disminuye con la frecuencia y también con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico. Esto se debe a que al ser la pasta más fluida por la fragmentación de los gránulos y la disolución de almidón, su resistencia al flujo es menor. La disminución de esta resistencia es prácticamente la misma para cada intervalo de temperatura. El comportamiento de las pastas es característico de un material no-newtoniano, ya que la viscosidad disminuye al aumentar la frecuencia.

La Figura 3.5 corresponde al comportamiento viscoelástico de las pastas de almidón de maíz ceroso nativo 4% obtenidas a las diferentes temperaturas de cocción. Tanto el módulo de almacenamiento, G' , como el módulo de pérdida, G'' , dependen de la frecuencia en todo el intervalo y para todas las temperaturas. Asimismo, el comportamiento sigue siendo característico de una suspensión semidiluida, ya que G' es superior a G'' en todo el intervalo de frecuencia, pero con mayor cantidad de sólidos suspendidos ya que no se observan cruzamientos ni traslapes entre los módulos como en el caso de las pastas con 3%. Esto es particularmente cierto para todas las temperaturas excepto para 120 °C. Además no se observa una disminución pronunciada de ambos módulos en relación con el tratamiento térmico aplicado a excepción del comportamiento de la pasta obtenida a 120 °C, la cual muestra módulos muy similares, pero con G' ligeramente mayor que G'' . Esto es congruente con el estado físico del sistema a 120 °C.

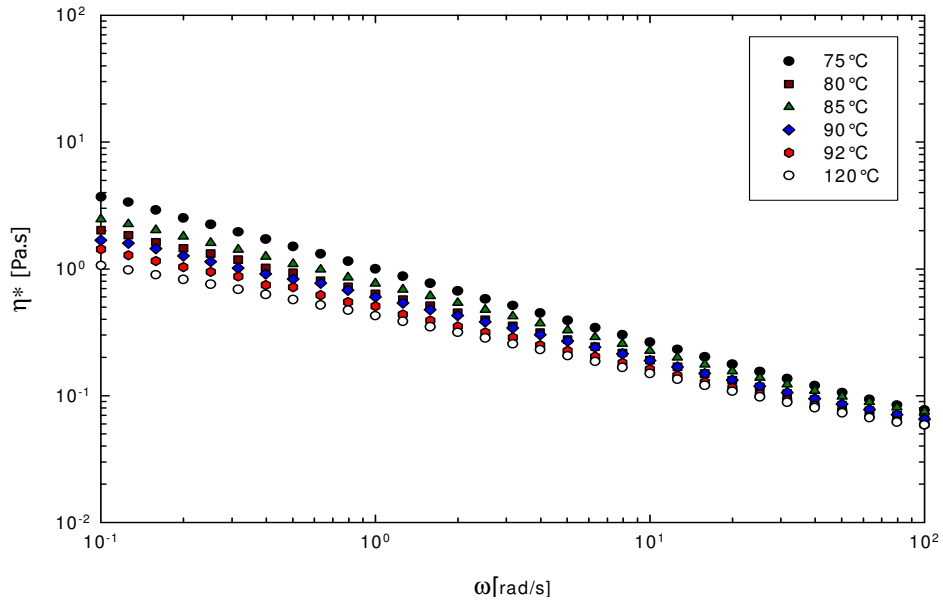


Figura 3.4 Viscosidad compleja (η^*) de pastas de almidón de maíz ceroso nativo 3%.

Lo anterior se corrobora al observar la Figura 3.6 que corresponde a la variación de la $\tan \delta$ con la frecuencia. Aquí no se aprecia una diferencia entre los valores obtenidos para los diferentes tratamientos térmicos, pero sí para 120 °C en donde los valores de la $\tan \delta$ son superiores al resto de las temperaturas. Esto indica un mayor carácter viscoso o fluido que elástico debido a la gran fragmentación y disolución. Este mismo efecto se reafirma en la Figura 3.7, en la cual la viscosidad compleja para los tratamientos a 75, 80, 85, 90 y 92 °C se empalma mostrando que el efecto del tratamiento térmico sobre el comportamiento viscoelástico es mínimo y que a 120 °C existe una mayor afectación de la integridad de los gránulos lo cual hace a la pasta más fluida.

Comparando las concentraciones de almidón de 3 y 4% masa, a esta última concentración se produjeron módulos mayores. No obstante que la cinética de calentamiento y las condiciones de preparación de las pastas promueven la desintegración de los gránulos, su comportamiento viscoelástico conserva los rasgos característicos de suspensiones semidiluidas de almidón ya que G' es superior a G'' , es decir, el carácter elástico predomina sobre el viscoso. Este predominio depende de la concentración de almidón y no es muy intenso.

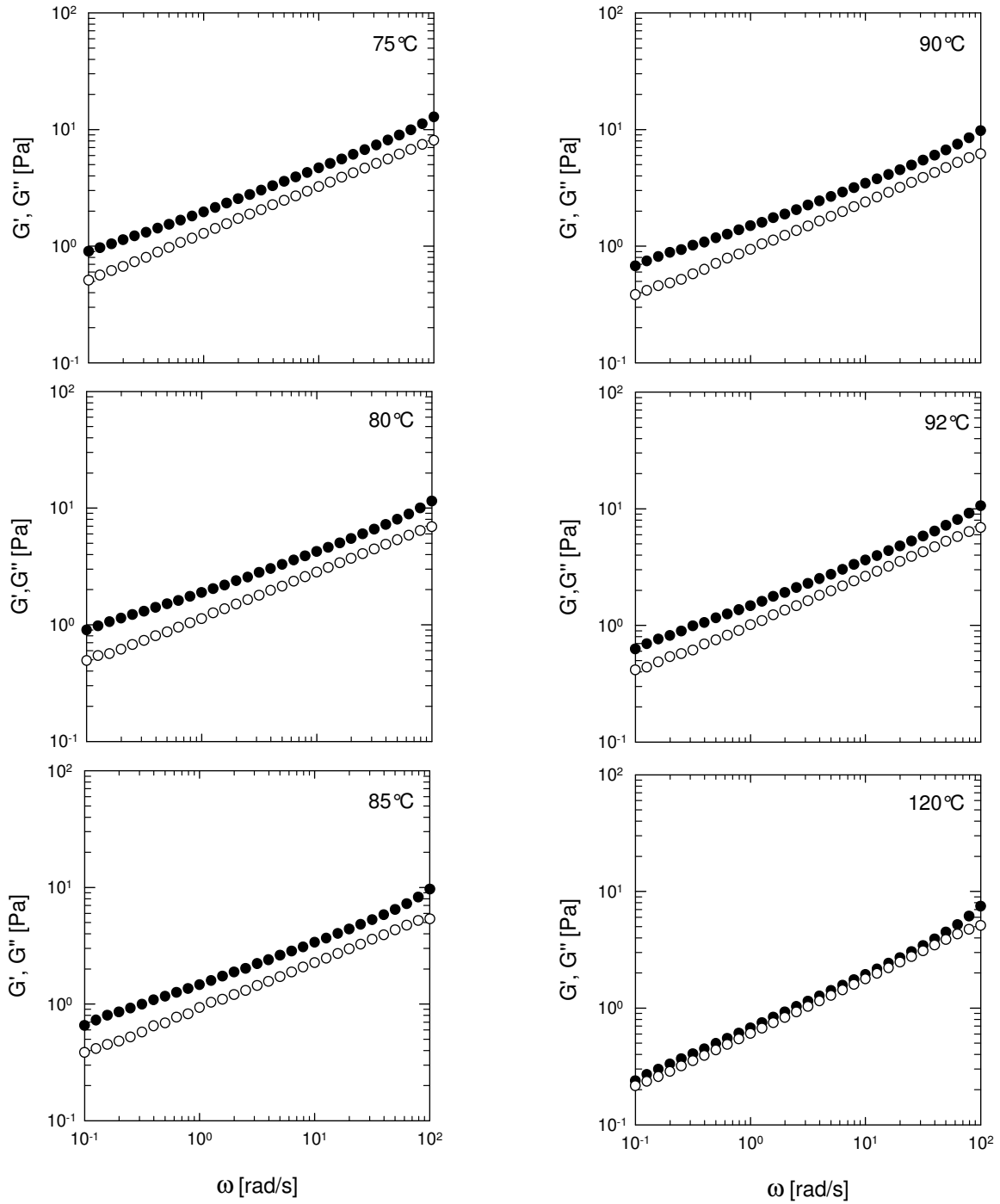


Figura 3.5 Espectros dinámicos de pastas de almidón de maíz ceroso nativo 4%, cocidas a las temperaturas indicadas. G' (símbolos llenos), G'' (símbolos vacíos).

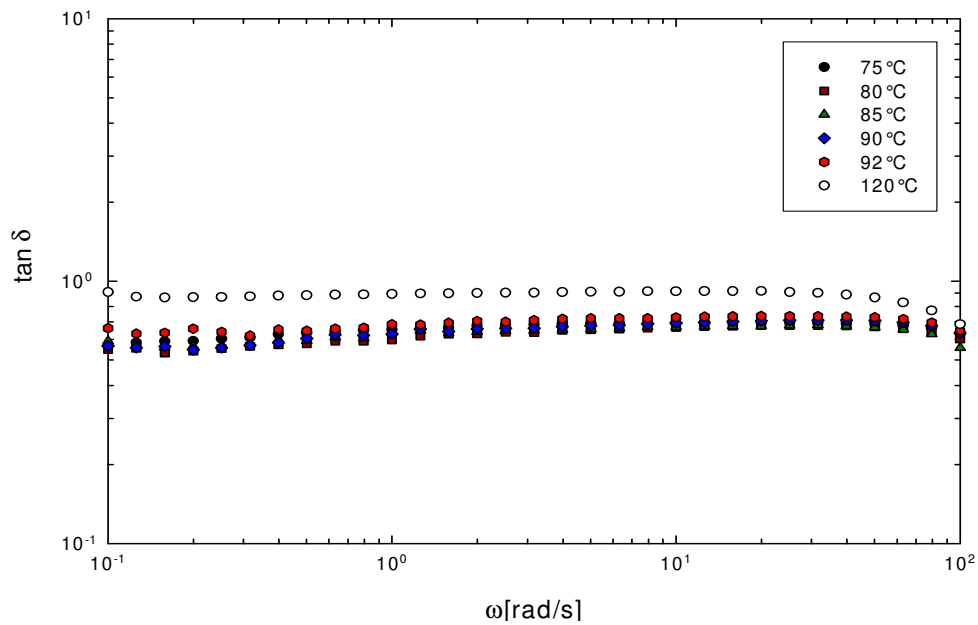


Figura 3.6 Variación de la $\tan \delta$ con la frecuencia de pastas de almidón de maíz ceroso nativo 4%.

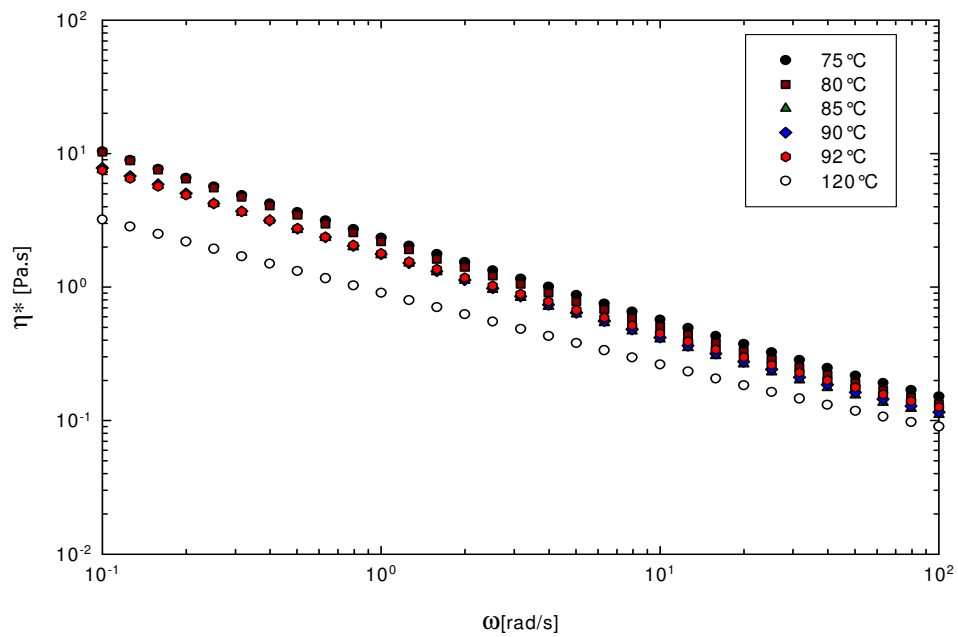


Figura 3.7 Viscosidad compleja (η^*) de pastas de almidón de maíz ceroso nativo 4%.

El punto de cruce observado a 90, 92 y 120 °C para 3% es reflejo de que los gránulos se hinchan con mayor libertad y que las condiciones térmicas y de agitación empleadas propician su fragmentación, presentando por ende un mayor predominio de la fase acuosa en la cual los gránulos desintegrados están embebidos en almidón disuelto. Por ello al estar la fase acuosa menos concentrada el punto de cruce se desplaza hacia bajas frecuencias (0.1 rad/s) como ocurre a 85 °C y 3% en donde G' es igual a G'' , mientras que para altas frecuencias G' es superior a G'' . A 4%, G' es superior a G'' en todo el intervalo de frecuencia y para todas las temperaturas excepto 120 °C. A esta última temperatura ambos módulos son muy cercanos pero G' sigue siendo ligeramente superior a G'' . Esto muestra que el comportamiento dinámico para esta concentración está dado por los gránulos hinchados suspendidos en un medio acuoso con una mayor cantidad de almidón disuelto.

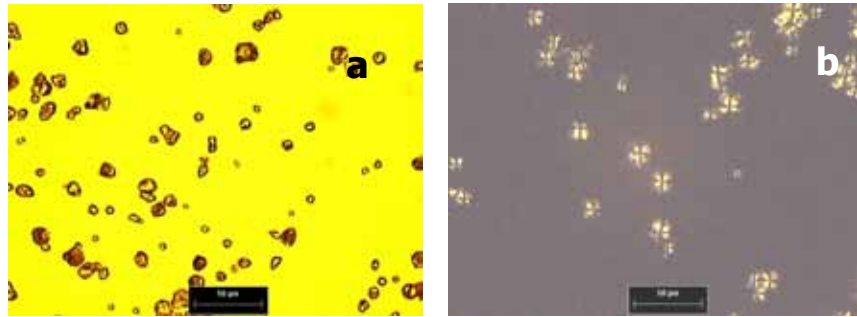
Por otra parte, la $\tan \delta$ en función de la frecuencia y la η^* de las pastas con 3 y 4% ponen en evidencia su carácter viscoelástico y la disminución de su carácter elástico conforme se incrementa la temperatura de cocción. Este efecto es más evidente en las pastas cocidas a 120 °C. A pesar de que el incremento en la concentración de almidón produjo valores mayores de G' , predomina el carácter elástico sobre el viscoso a 4% denotando así una mayor estabilidad térmica para esta concentración que para 3%.

3.2 Almidón de maíz ceroso modificado químicamente

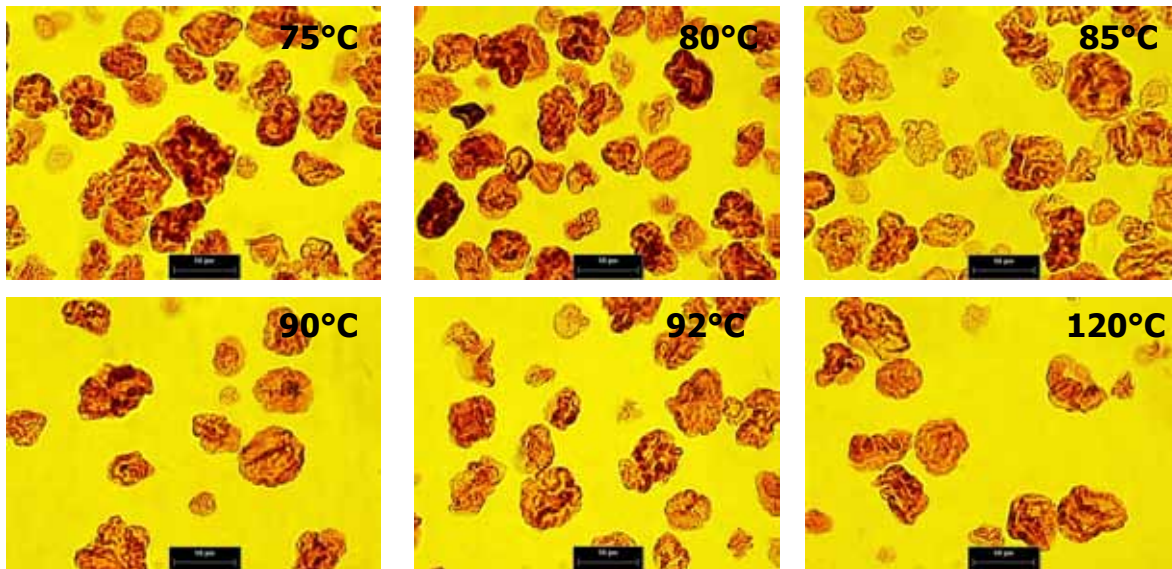
3.2.1 Microscopia óptica

Los gránulos de almidón de maíz modificado químicamente se caracterizan por su alta capacidad de hinchamiento y resistencia a tratamientos térmicos. Las pruebas con las pastas de almidón 3 y 4% preparadas bajo las condiciones descritas confirmaron lo anterior.

La Figura 3.8 muestra los gránulos sin tratamiento alguno, en polvo (Fig. 3.8a) y bajo luz polarizada (Fig. 3.8b) en la que se aprecia la clásica cruz de malta relacionada con el orden cristalino. También se muestra la evolución del hinchamiento granular en función del tratamiento térmico para concentraciones de 3 y 4%.



Almidón ceroso modificado químicamente 3%



Almidón ceroso modificado químicamente 4%

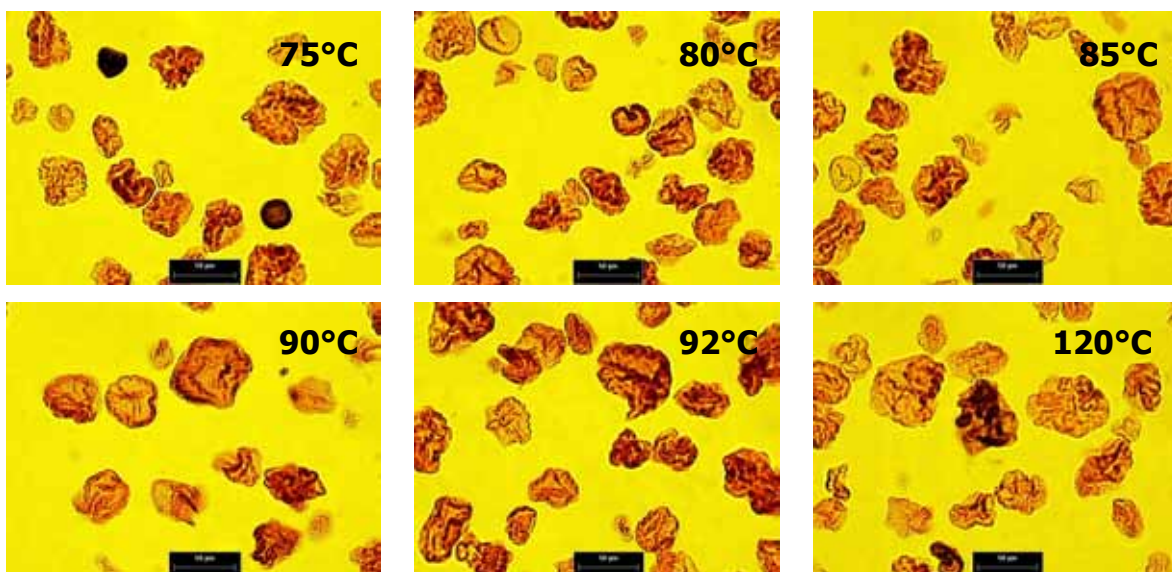


Figura 3.8 Evolución del hinchamiento de almidón de maíz ceroso modificado químicamente a 3 y 4% para las diferentes temperaturas de cocción. (a) Gránulos secos no hinchados; (b) gránulos secos bajo luz polarizada. Las barras representan 50 μm .

A 75 °C, tanto a 3 como a 4%, los gránulos se aprecian hinchados prácticamente de manera uniforme, turgentes y sin fragmentación. Los gránulos tienen una forma subredondeada de alta esfericidad (Rawle, 2000). Conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico el hinchamiento es súbito y parece alcanzar un máximo con cambios poco apreciables aun a 120 °C. Los gránulos permanecen prácticamente íntegros sin material disuelto que se incorpore a la fase acuosa. Este comportamiento concuerda con la baja solubilidad de este tipo de almidón, la cual es inferior a 2%, y menor hinchamiento que el nativo, 26 g/g almidón seco, para gránulos cocidos a 94 °C (Tecante y Doublier, 1999).

3.2.2 Comportamiento viscoelástico

La Figura 3.9 muestra el comportamiento viscoelástico para las pastas de este tipo de almidón a 3% cocido a diferentes temperaturas (75, 80, 85, 90, 92 y 120 °C). Todas muestran un comportamiento similar al de un sólido elástico principalmente a bajas frecuencias con G' superior a G'' y G' casi independiente de la frecuencia sobre todo el intervalo. El módulo G'' muestra una mayor dependencia con la frecuencia lo que en su conjunto denota un carácter más sólido que líquido (Nayouf et al., 2003; Tecante y Doublier, 1999).

Al observar la Figura 3.10 correspondiente a la variación de la $\tan \delta$ con la frecuencia se aprecia una diferencia para 75 °C cuyos valores de $\tan \delta$ son superiores a los del resto (80, 85, 90, 92 y 120°C). Esto puede ser atribuido al menor grado de hinchamiento de los gránulos que produce también pastas con menor viscosidad según se aprecia en la Figura 3.11.

Al analizar la Figura 3.12 la cual muestra el comportamiento de los módulos dinámicos para las pastas con 4% de almidón cocido a las diferentes temperaturas, se observa nuevamente un comportamiento similar al de un sólido elástico principalmente a bajas frecuencias con G' superior a G'' y G' prácticamente independiente de la frecuencia en todo el intervalo. También se nota que el módulo de pérdida, G'' , aumenta regularmente con la frecuencia, lo que denota un carácter más elástico que viscoso. Estos resultados coinciden con los reportados por otros autores para este tipo de almidón (Nayouf et al., 2003; Tecante y Doublier, 1999).

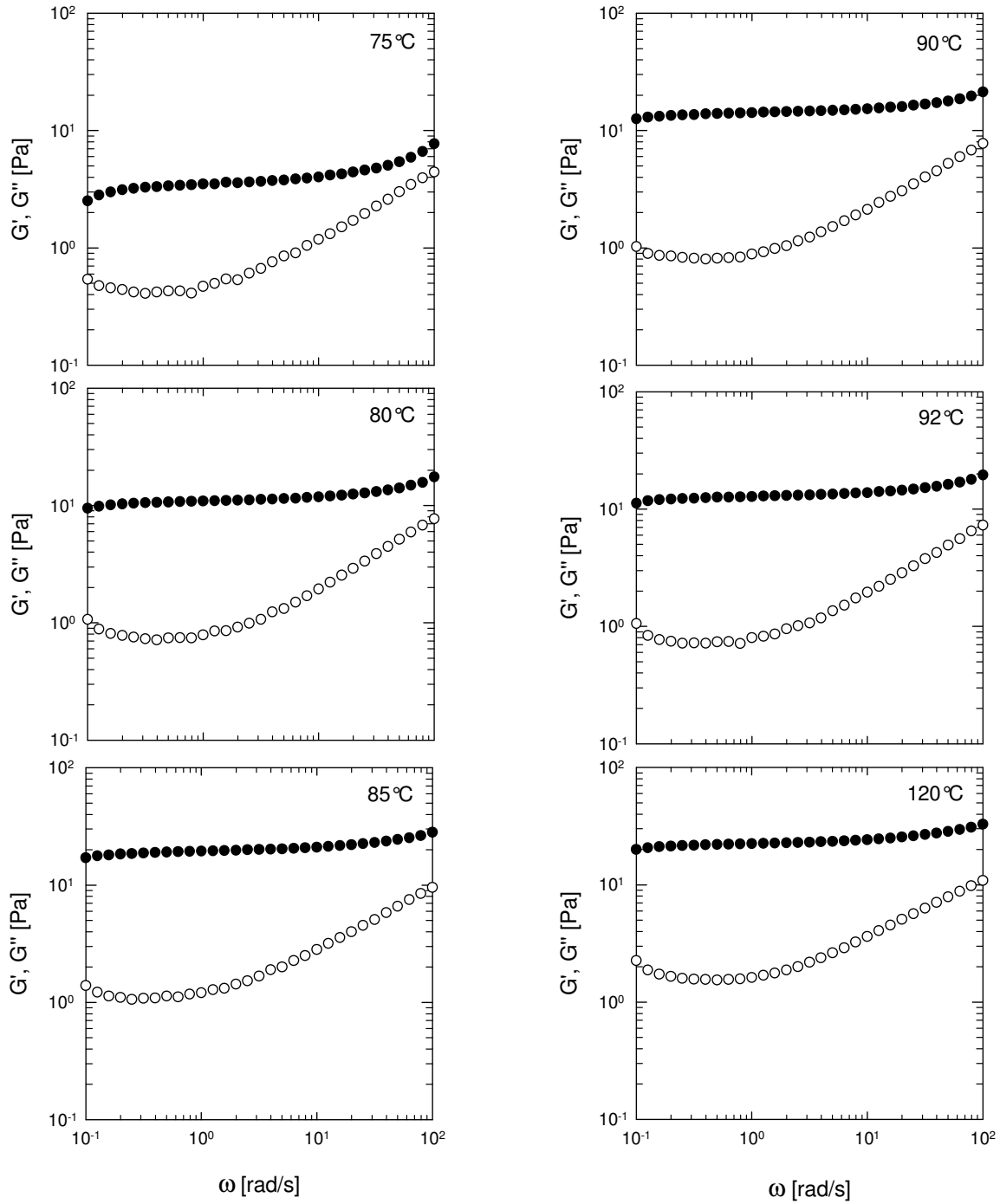


Figura 3.9. Espectros dinámicos de pastas de almidón de maíz ceroso modificado químicamente a 3% cocidas a las temperaturas indicadas. G' (símbolos llenos), G'' (símbolos vacíos).

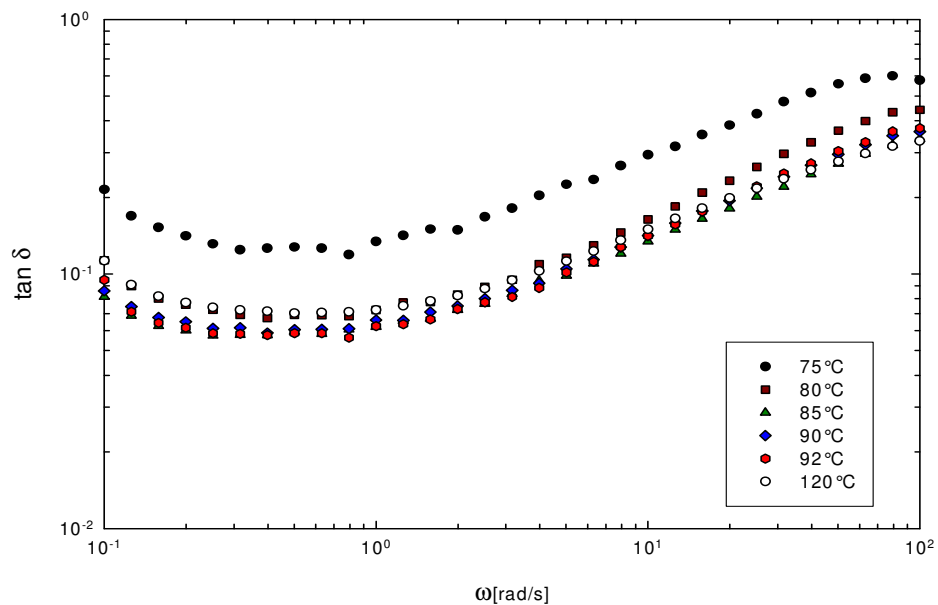


Figura 3.10 Variación de la $\tan \delta$ con la frecuencia de pastas de almidón de maíz ceroso modificado químicamente a 3%.

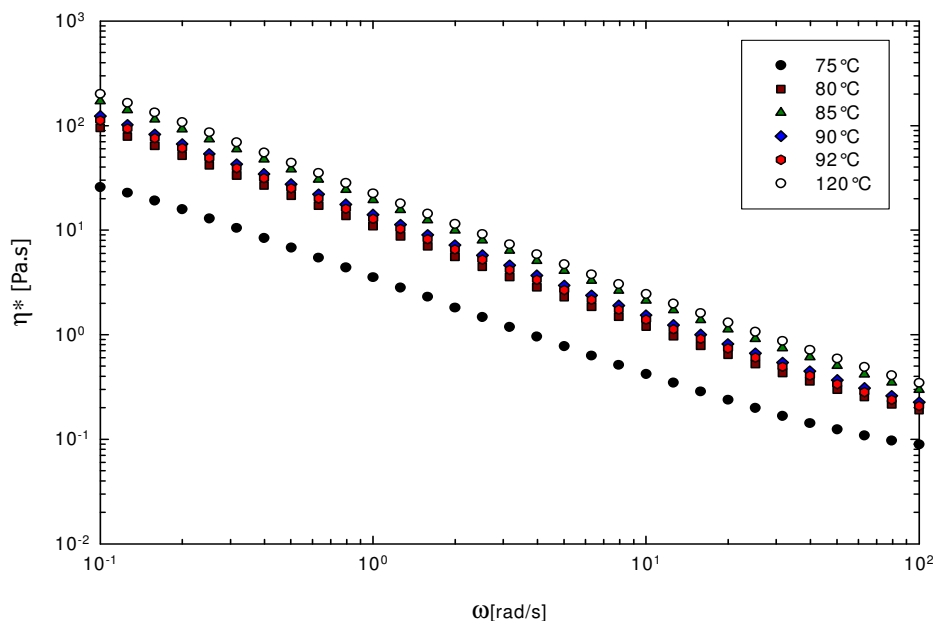


Figura 3.11 Viscosidad compleja (η^*) de pastas de almidón de maíz ceroso modificado químicamente a 3%.

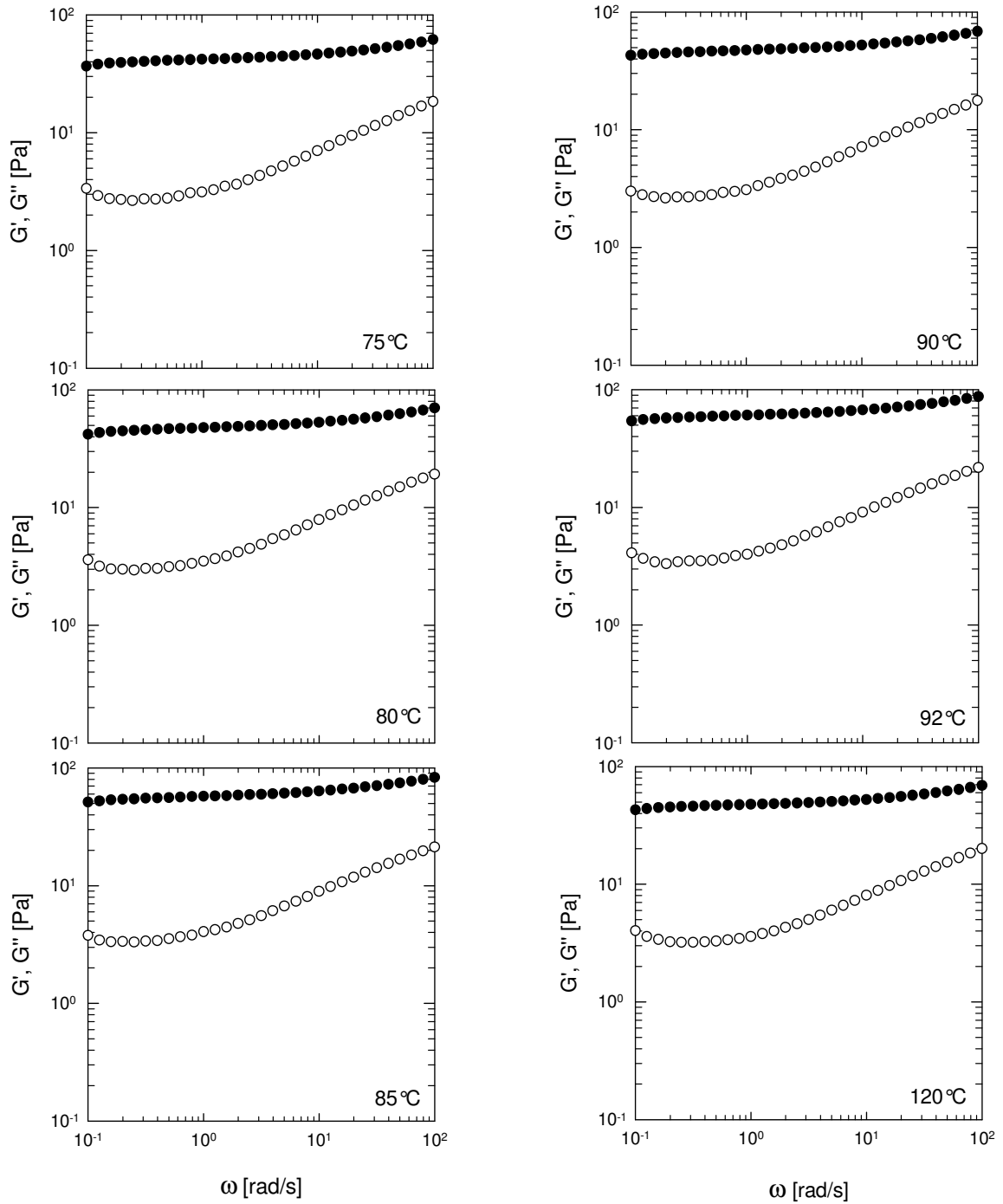


Fig. 3.12 Espectros dinámicos de pastas de almidón de maíz ceroso modificado químicamente a 4%, cocidas a las temperaturas indicadas. G' (símbolos llenos), G'' (símbolos vacíos).

Lo anterior se corrobora al observar la Figura 3.13 que corresponde a la variación de la $\tan \delta$ con la frecuencia. Se aprecia poca diferencia entre los valores de la $\tan \delta$ de los diferentes tratamientos térmicos empleados, mostrando así que el efecto de la temperatura sobre el comportamiento viscoelástico es mínimo. Lo mismo ocurre con la viscosidad compleja la cual fue prácticamente la misma para las diferentes temperaturas (Figura 3.14). El comportamiento en todos los casos es nonewtoniano con la viscosidad disminuyendo con el aumento de la frecuencia.

Estas tendencias indican en su conjunto la presencia de un sistema "estructurado" en el cual existe un empaquetamiento de gránulos hinchados de almidón que son el factor determinante que gobierna el comportamiento viscoelástico característico de pastas en las cuales la fracción volumen de gránulos hinchados es casi cercana a la unidad (Nayouf et al., 2003; Tecante & Doublier, 1999).

Para las concentraciones empleadas de 3 y 4% se observa que los módulos G' y G'' son más grandes a 4%, lo que puede atribuirse a un simple efecto de concentración. Para ambas concentraciones se observa el predominio del carácter elástico sobre el viscoso lo cual puede ser atribuido a los gránulos hinchados. Sin embargo, a 3% la $\tan \delta$ es ligeramente mayor que a 4% principalmente a altas frecuencias. Cabe resaltar que la concentración juega un papel importante en las propiedades viscoelásticas y que a pesar de la severidad del tratamiento térmico, a 3% hay más libertad del gránulo para hincharse dentro de la fase acuosa que a 4%, lo cual coincide con las observaciones al microscopio.

3.3 Comparación entre ambos tipos de almidón

Con base en los resultados obtenidos para los dos tipos de almidón se decidió realizar una comparación para las temperaturas de 75, 90 y 120 °C a 4%, ya que a estas condiciones y concentración se aprecian mejor las diferencias de comportamiento ante el tratamiento térmico. Aunado a esto se realizaron determinaciones de tamaño de partícula y distribución de tamaños con el fin de evaluar los cambios provocados en los gránulos de almidón antes y después del tratamiento termomecánico y así disponer de más evidencias para entender el comportamiento viscoelástico de las pastas de almidón.

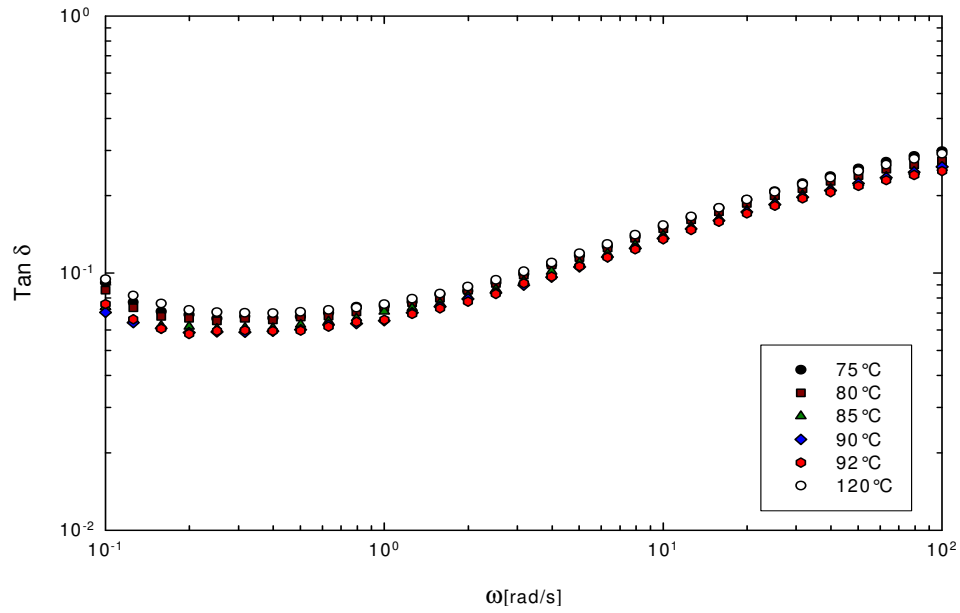


Figura 3.13 Variación de la $\tan \delta$ con la frecuencia de pastas de almidón de maíz ceroso modificado químicamente a 4%.

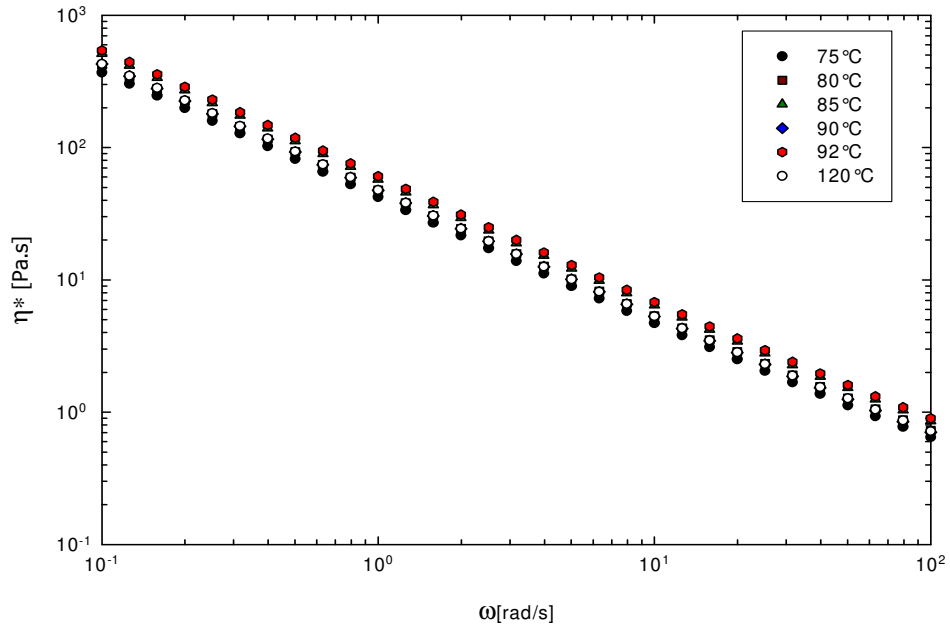
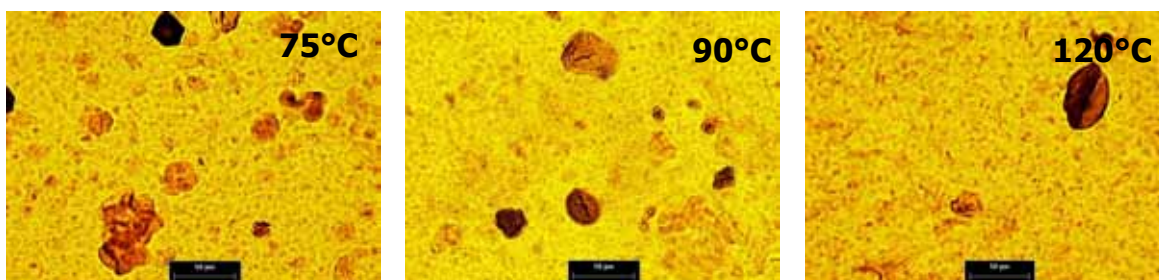


Figura 3.14. Viscosidad compleja (η^*) vs ω de pasta de almidón de maíz ceroso modificado químicamente al 4%.

La microscopia óptica de los dos tipos de almidón examinados en este trabajo puso en evidencia la fragilidad del almidón ceroso nativo frente al modificado químicamente. Al observar las fotografías (Figura 3.15) se aprecia cómo a 75 °C los gránulos de almidón ceroso nativo están muy hinchados, turgentes y algunos reventados, mientras que a 90 °C el número de gránulos hinchados disminuye y predominan los restos de gránulos fragmentados llamados "starch ghosts" (Rodríguez-Hernández, 2004) los cuales liberan almidón al medio acuoso. Finalmente a 120 °C sólo se observan prácticamente fragmentos y algunos gránulos aún intactos pero muy hinchados, con buena parte del material disuelto en la fase acuosa. En la misma figura se observa también el almidón ceroso modificado químicamente el cual a 75 °C deja ver gránulos poco hinchados e hinchados sin reventarse, mientras que a 90 y 120 °C se aprecian gránulos muy hinchados y turgentes casi en igual proporción sin presencia de reventados y sin disolución apreciable de almidón en la fase acuosa, evidenciando así que la modificación química de este almidón le confiere mayor resistencia frente al tratamiento termomecánico aplicado.

Almidón ceroso nativo 4%



Almidón ceroso modificado químicamente 4%

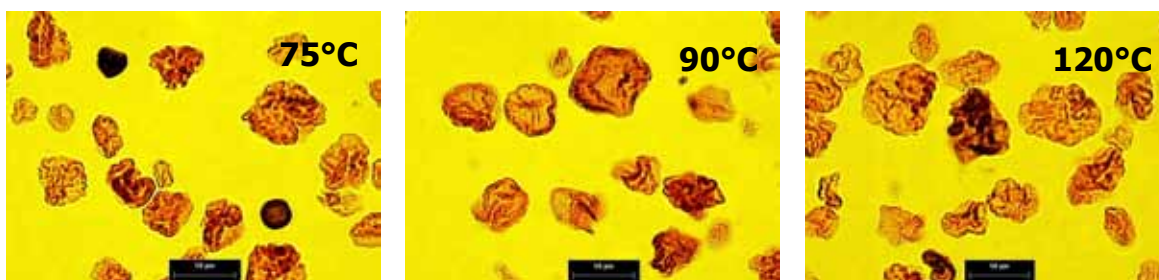


Figura 3.15 Evolución del hinchamiento de almidón de maíz ceroso nativo y modificado químicamente a 4%, a 75, 90 y 120 °C. Las barras representan 50 μ m.

Los resultados de difracción láser son expresados como el diámetro mediano y distribución en volumen. El Cuadro 1 muestra los diámetros medianos 50%, $D[v,0.5]$, y el poder de hinchamiento definido como $(D_{max}/D_i)^3$, donde D_{max} es el diámetro máximo y D_i es el diámetro inicial, para las pastas de almidón a 4%. En el mismo Cuadro también se muestran los valores para el almidón sin cocción (20°C), con un diámetro de 15.22 μm y 17.79 μm , para almidón nativo y modificado químicamente, respectivamente. Se ha reportado (Loisel et al., 2006) un diámetro de 15.7 μm para almidón de maíz ceroso (WMS, Waxilys 200) y 18.6 μm para este mismo tipo de almidón (Clearam® CH10) (Tecante y Doublier, 1999). Los valores de $D[v,0.5]$ y el poder de hinchamiento obtenidos para las pastas a 75, 90 y 120 °C aumentaron con la temperatura de tratamiento térmico siendo más notable dicho aumento para el almidón modificado químicamente, el cual aumentó su tamaño y volumen de 20°C a 75 °C de manera drástica (a más del doble), mientras que el almidón ceroso nativo muestra tamaños y volúmenes inferiores lo cual denota su menor resistencia frente al tratamiento térmico. Estos resultados coinciden con los reportados en la literatura para estos tipos de almidones y con lo observado al microscopio.

Cuadro 3.1. Diámetros medianos, $D[v,0.5]$, y poder de hinchamiento de pastas de almidón para los diferentes tratamientos térmicos.

| Temperatura (°C) | $D[v,0.5]$ (μm) | | Poder de hinchamiento $(D_{max}/D_i)^3$ | |
|------------------|------------------------------|-------|--|-------|
| | AMCN | AMCMQ | AMCN | AMCMQ |
| 20 | 15.22 | 17.79 | 1 | 1 |
| 75 | 21.76 | 38.51 | 2.92 | 10.14 |
| 90 | 33.26 | 40.43 | 10.43 | 11.73 |
| 120 | 37.00 | 43.38 | 14.36 | 14.49 |

AMCN = almidón ceroso nativo 4%.

AMCMQ = almidón ceroso modificado químicamente 4%.

La Figura 3.16 muestra las distribuciones de volumen para las pastas de almidón ceroso nativo a 4%, sin cocción (curva 4A), el cual presenta una distribución de tamaño entre 5 a 40 μm con una fracción menor de partículas más pequeñas que 3 μm . A 75 °C la distribución (curva 4B) es bastante amplia con valores desde 3 hasta 80 μm lo cual indica una gran heterogeneidad en el tamaño de los gránulos que coincide con lo observado al microscopio. A 90 y 120 °C, curvas 4C y 4D respectivamente, las distribuciones son muy similares en aspecto y forma e indican mayor hinchamiento de los gránulos que a 75 °C,

pero también son amplias lo cual puede estar relacionado con deterioro y fragmentación de los gránulos dependiendo del tratamiento térmico empleado.

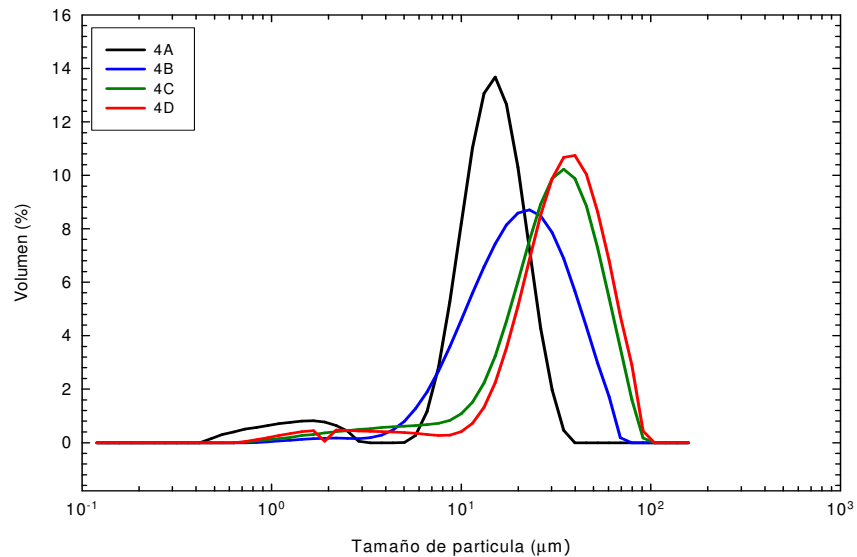


Figura 3.16 Distribución de volumen de pastas de almidón ceroso nativo a 4%; 4A (sin cocción, 20 °C), 4B (75 °C), 4C (90 °C) y 4D (120 °C)

La Figura 3.17 muestra las distribuciones de volumen para las pastas a 4%. El almidón ceroso modificado químicamente sin cocción (curva 4A), presenta una distribución de tamaño relativamente amplia de 5 a 50 μm con una menor fracción de partículas pequeñas menores de 4 μm . Las distribuciones para 75, 90 y 120 °C, curvas 4B, 4C y 4D, respectivamente, fueron muy similares en aspecto y forma corroborando que el efecto del tratamiento térmico sobre el hinchamiento del gránulo es mínimo, lo cual coincide con lo observado al microscopio. Este mismo tipo de comportamiento fue observado por Nayouf et al., (2003), para este mismo tipo de almidón (Clearam® CH10) aunque con tratamientos térmicos a temperaturas de 90, 110, 124 y 130 °C.

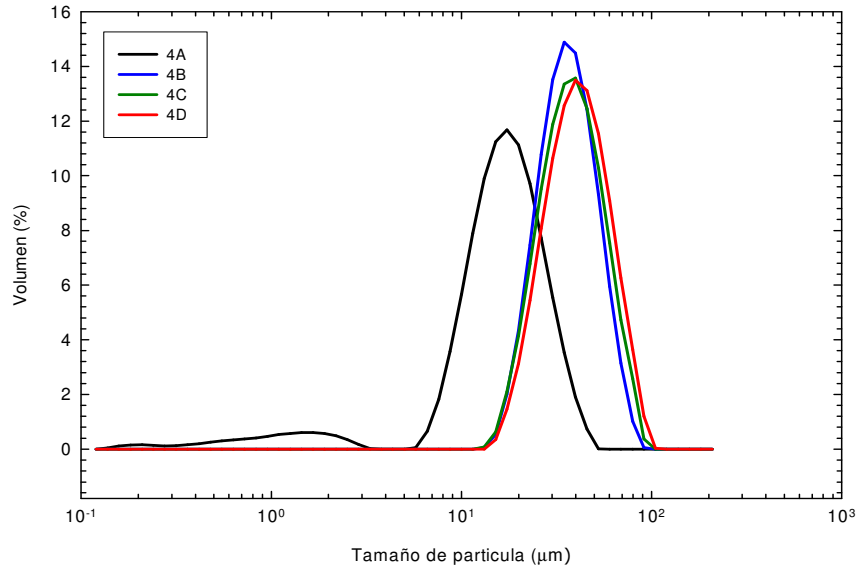


Figura 3.17 Distribución de volumen de pastas de almidón ceroso modificado químicamente a 4%; 4A (sin cocción 20 °C), 4B (75 °C), 4C (90 °C) y 4D (120 °C).

En la Figura 3.18 se compara la distribución de volumen para los almidones a las diferentes temperaturas. A 20 °C (sin cocción) se observan distribuciones muy semejantes entre ambos almidones pero ligeramente mayor y más ancha para el almidón nativo que para el modificado químicamente. En ambos casos se observa una pequeña fracción de gránulos menores de 3 a 4 μm, que es ligeramente mayor para el almidón ceroso nativo. A 75 °C se observa una amplia diferencia entre los almidones siendo mayor la fracción volumen para el almidón modificado químicamente con una distribución más estrecha en comparación con la del almidón ceroso nativo, cuya distribución es más amplia y de menor fracción volumétrica. Esto indica una mayor heterogeneidad en el tamaño y volumen de los gránulos de almidón ceroso nativo. A 90 y 120 °C se observa poco cambio en la altura y la amplitud de la distribución para ambas temperaturas y almidones. Sin embargo, estos cambios son mínimos y más apreciables para el almidón ceroso nativo el cual a 90 y 120 °C presenta una fracción de gránulos por debajo de 10 μm lo cual podría ser asociado con la presencia de gránulos poco hinchados o fragmentos muy pequeños de gránulos. En el caso del almidón ceroso modificado químicamente, no hay cambio alguno en la amplitud y sólo se aprecia un cambio mínimo en la altura de la distribución, ya que a 90 °C ésta es más alta que la de 120 °C. Tales diferencias denotan mayor estabilidad térmica para este almidón en comparación con el ceroso nativo.

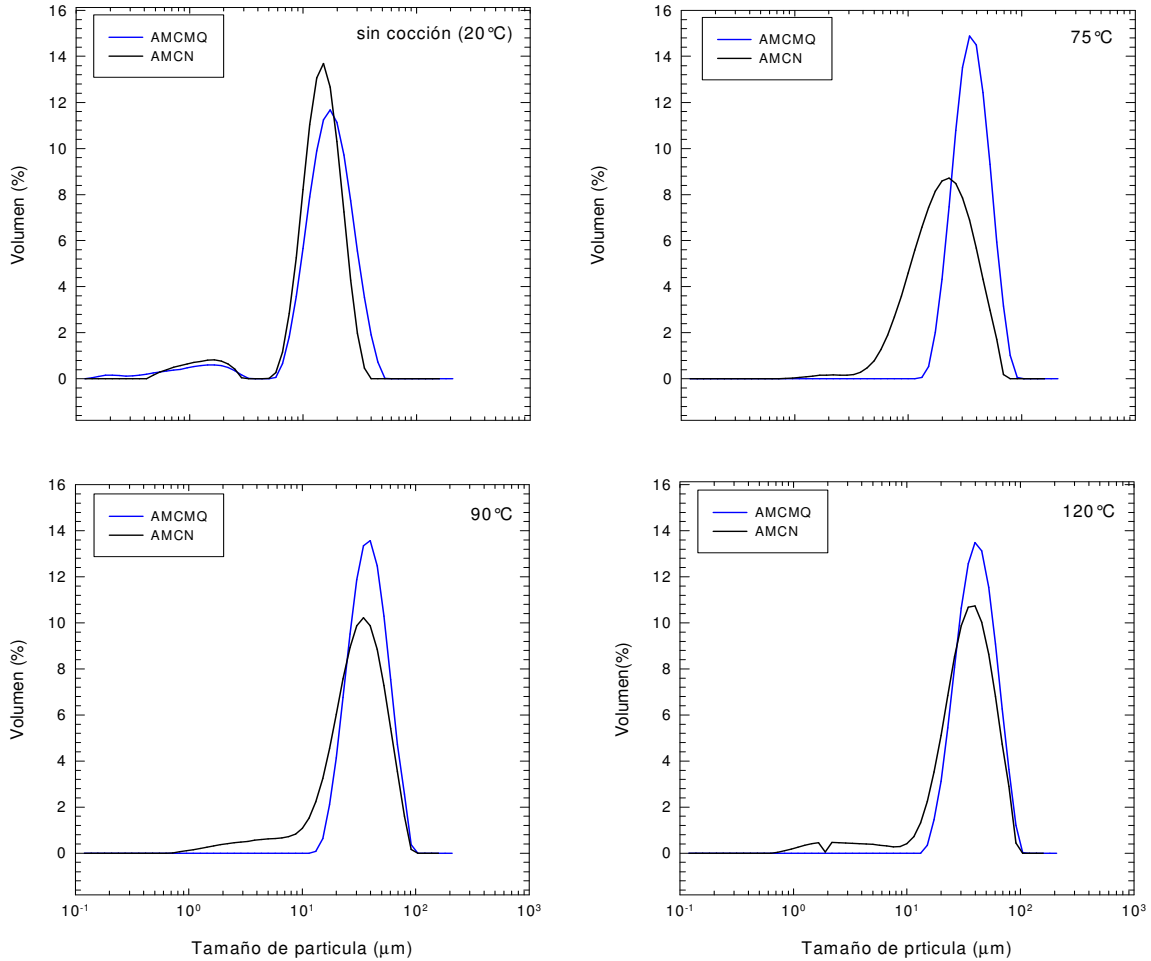


Figura 3.18 Distribuciones de volumen para las pastas de almidón ceroso nativo (AMCN) y modificado químicamente (AMCMQ), a las diferentes temperaturas de cocción.

La Figura 3.19 muestra los espectros dinámicos para los dos tipos de almidones a 75, 90 y 120 °C. Para el almidón ceroso nativo, G' y G'' dependen de la frecuencia y G' es superior a G'' en todo el intervalo de frecuencia, lo que denota un comportamiento de suspensión semidiluida. Con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico los módulos decaen, lo que pone de manifiesto la pérdida del carácter elástico con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico. Por otra parte para el almidón ceroso modificado químicamente se puede apreciar que G' es superior a G'' en todo el intervalo de frecuencia y que G' es casi independiente de la frecuencia, lo cual es característico de un comportamiento tipo sólido sobre todo a bajas frecuencias. También puede apreciarse que G'' aumenta gradualmente con el aumento de frecuencia con poca diferencia entre los módulos sin existir grandes diferencias entre ellos y que a 90 y 120 °C las curvas se

traslapan confirmándose que el efecto térmico sobre el comportamiento viscoelástico es mínimo para este tipo de almidón.

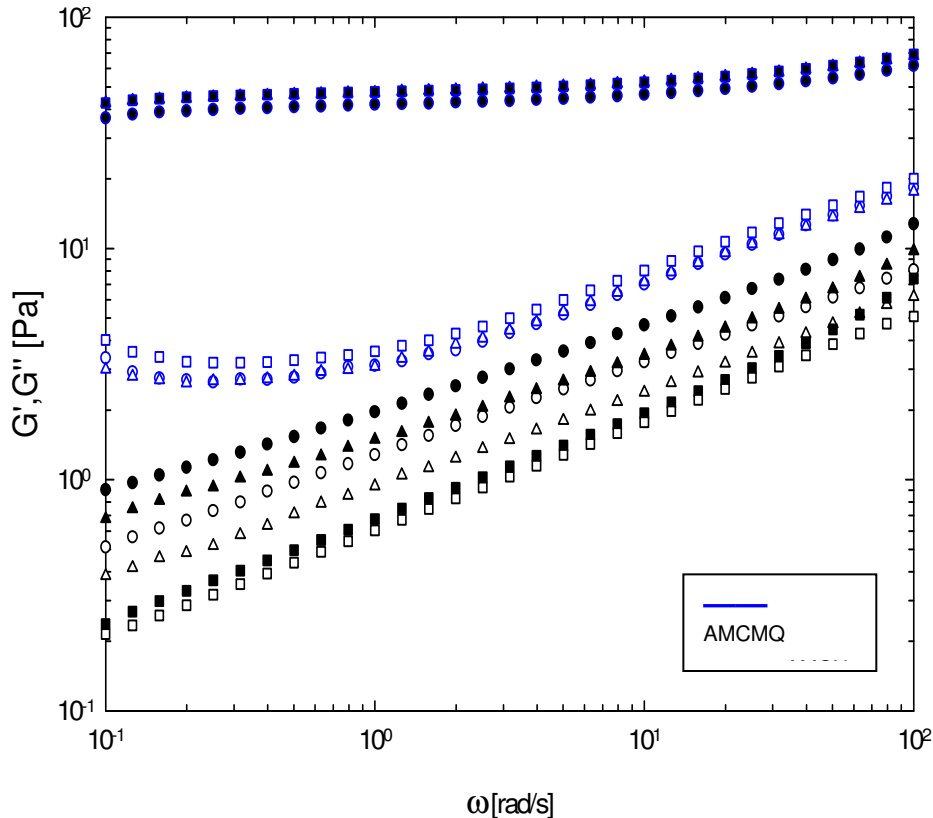


Figura 3.19 Espectros dinámicos de pastas de almidón ceroso nativo (AMCN) (símbolos negros), y modificado químicamente (AMCMQ) (símbolos azules), a 4%. 75 °C (círculos), 90 °C (triángulos), 120 °C (cuadros). G' (símbolos llenos), G'' (símbolos vacíos).

La Figura 3.20 muestra los valores de $\tan \delta$ para los almidones. Se observa claramente que el almidón ceroso nativo presenta un carácter más viscoso que el almidón ceroso modificado químicamente, ya que a 75, 90 y 120 °C los valores son mayores a mayor temperatura, mientras que en el modificado químicamente las curvas prácticamente se traslapan, poniendo de manifiesto lo observado al microscopio y el tamaño de partícula. Se aprecia que la resistencia térmica e integridad del gránulo es mayor para este tipo de almidón debido a su modificación química. Esto trae como consecuencia pastas con un mayor comportamiento elástico que viscoso. En la práctica esto significa menor capacidad de flujo y mayor "cuerpo" o consistencia.

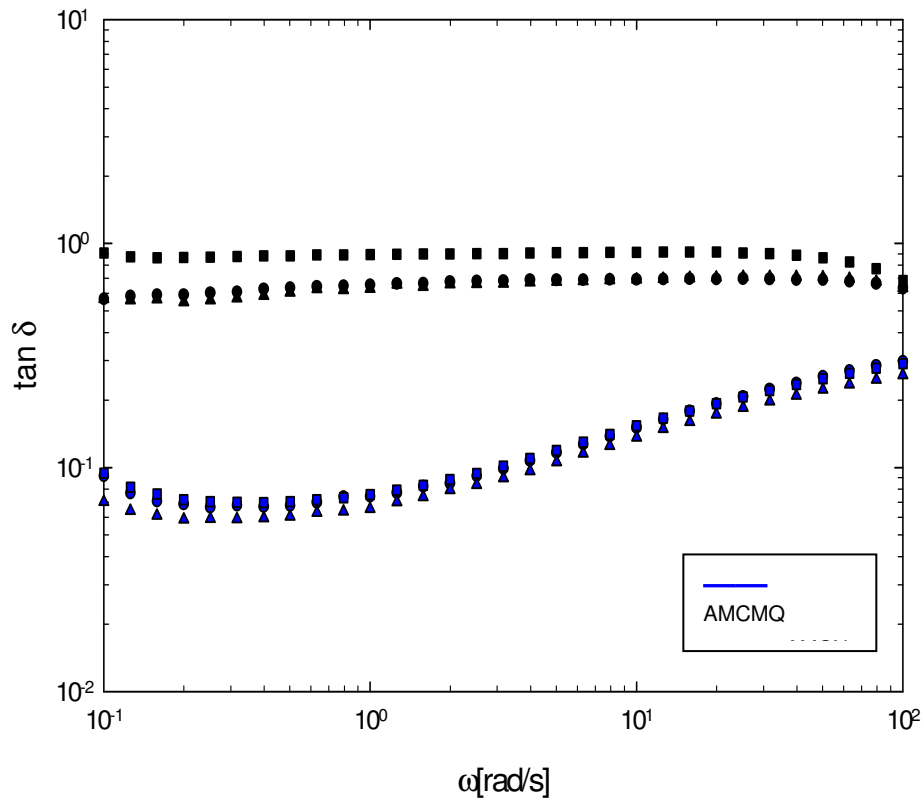


Figura 3.20 Variación de la $\tan \delta$ con la frecuencia de pastas de almidón ceroso nativo (AMCN) (símbolos negros) y modificado químicamente (AMCMQ) (símbolos azules) a 4%. Temperatura de cocción: 75 °C (círculos), 90 °C (triángulos) y 120 °C (cuadros).

Finalmente la Figura 3.21 correspondiente a la viscosidad compleja, deja ver que el almidón ceroso nativo tiene menores viscosidades sobre todo a 120 °C, condición en la cual la integridad de los gránulos es prácticamente nula. En el modificado químicamente la viscosidad es mayor debido a que la integridad del gránulo permanece prácticamente intacta aun a 120 °C, confiriéndole por ende mayor resistencia al flujo para las diferentes temperaturas ya que las curvas se traslapan.

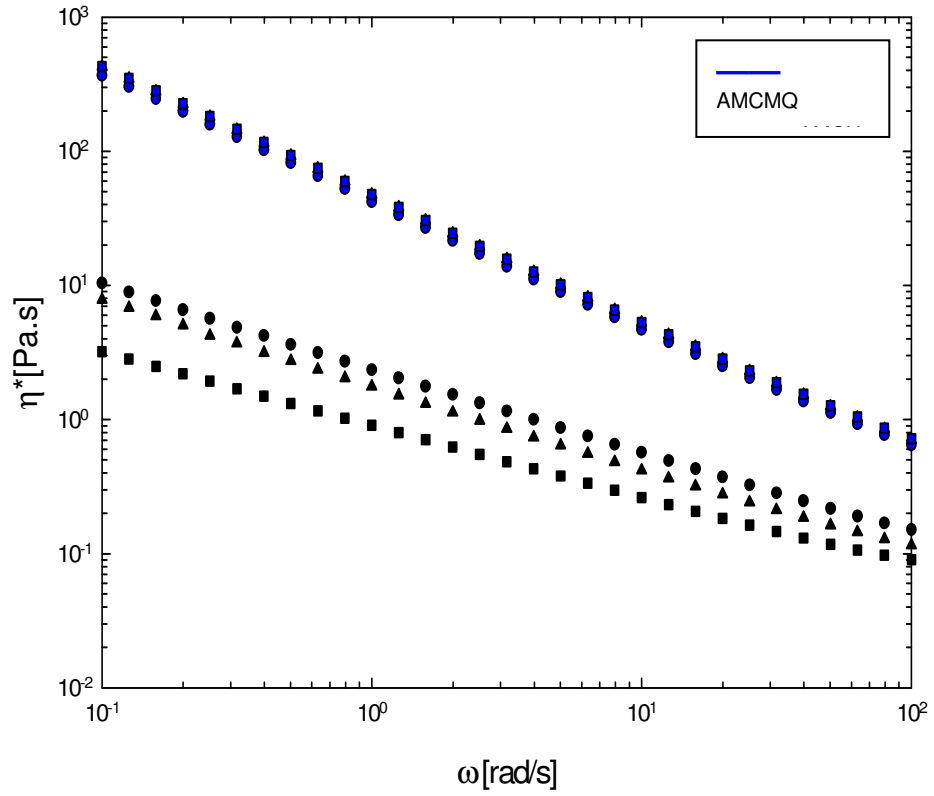


Figura 3.21. Viscosidad compleja (η^*) vs ω de pastas de almidón ceroso nativo (símbolos negros) y modificado químicamente (símbolos azules) al 4%; temperatura de cocción: 75 °C (círculos), 90 °C (triángulos) y 120 °C (cuadros).

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados mostrados, los gránulos de almidón ceroso nativo, poseen gran capacidad de hinchamiento pero son más susceptibles de romperse por calentamiento dando como resultado menores viscosidades al someterlos a las diferentes condiciones de calentamiento y agitación constante. A mayor temperatura de cocción menor viscosidad y mayor ruptura de gránulos. Esto se reflejó en su comportamiento reológico el cual se modifica. Sin embargo, a 3% dicho comportamiento se ve más afectado que a 4%, ya que los módulos G' y G'' son menores y su carácter elástico es menor.

Los gránulos de almidón ceroso modificado químicamente poseen una mayor capacidad de hinchamiento con respecto al ceroso nativo, con bajo, casi nulo rompimiento aun a altas temperaturas de calentamiento, lo que resulta en viscosidades mayores que el almidón ceroso nativo al someterlos a las diferentes condiciones de calentamiento y agitación constante. A mayor temperatura, mayor hinchamiento con poca influencia sobre la viscosidad. El comportamiento reológico se afecta muy poco, sin embargo a 3% dicho comportamiento se afecta más que a 4% debido a que los módulos G' y G'' son menores. No obstante, su carácter elástico no se ve afectado a excepción de 75 °C.

En cuanto a la concentración de las pastas de almidón de maíz ceroso nativo, aquellas con 3% presentan una apariencia física fluida a 75 °C pero conforme aumenta el tratamiento térmico, las pastas van presentando una apariencia tipo gel débil debido al dominio de fragmentos de gránulos embebidos en material polimérico en disolución. Este mismo comportamiento se observó en las pastas de almidón 4% pero de una manera menos pronunciada.

Para el almidón ceroso modificado químicamente las pastas a 3% presentan una apariencia física poco fluida a 75 °C, pero conforme avanza el tratamiento térmico las pastas van presentando una apariencia tipo gel fuerte, lo cual se debe al gran hinchamiento sin rompimiento ni fragmentación de los gránulos, así como a la alta deformabilidad de éstos. Este mismo comportamiento se observó en las pastas a 4% pero de una manera más pronunciada.

El hinchamiento, que es una medida de la cantidad de agua absorbida por los gránulos de almidón, está en función del tratamiento térmico aplicado y del tipo de almidón.

Los resultados también prueban la fuerte influencia del gránulo (concentración, tamaño y distribución) en la reología del sistema y la fragilidad del gránulo de acuerdo con el tipo de almidón empleado.

También se pudo comprobar que las pastas de almidón ceroso modificado químicamente tienen mayores propiedades elásticas aun a altas temperaturas, presión y agitación constante, mientras que las pastas de almidón ceroso nativo tiene un carácter viscoso mayor que aumenta cuando las condiciones del tratamiento térmico son más severas (120 °C), poniendo de manifiesto su desventaja para ser utilizado en procesos industriales en los cuales se usan altas temperaturas (>100 °C).

REFERENCIAS

AACC (1983). Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists, 10th Edition, the American Association of Cereal Chemists.

Abdulmola, N.A., Hember, M.W.N., Richardson, R.K. y Morris, E.R. (1996a) Application of polymer blending laws to starch-gelatin composites. *Carbohydrate Polymers*, 31, 53-63.

Abdulmola, N.A., Hember, M.W.N., Richardson, R.K. y Morris, E.R. (1996b) Effect of xanthan on the small-deformation rheology of crosslinked and uncrosslinked waxy maize starch. *Carbohydrate Polymers*, 31, 65-78.

Atkin, N.J., Abeysekera, R.M., Cheng, S.L. y Robards, A.W. (1998a). An experimentally-based predictive model for the separation of amylopectin subunits during starch gelatinization. *Carbohydrate Polymers*, 36, 173-192.

Atkin, N.J., Abeysekera, R.M., Cheng, S.L. y Robards, A.W. (1998b). The events leading to the formation of ghost remnants from the starch granule surface and the contribution of the granule surface to the gelatinization endotherm. *Carbohydrate Polymers*, 36, 193-204.

Bagley, E.B. y Christianson, D.D. (1982). Swelling capacity of starch and its relationship to suspension viscosity-effect of cooking time, temperature and concentration. *Journal of Texture Studies*, 13, 115-126.

Barnes, H.A., Hutton, J.F. y Walters, K. (1989) An Introduction to Rheology. Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

Da Silva, P.M.S., Oliveira, J.C. y Rao, M.A. (1997). Granule size distribution and rheological behavior of heated modified waxy and unmodified maize starch dispersions. *Journal of Texture Studies*, 28, 123-138.

Doublier, J.L. (1981). Rheological studies on starch-flow behaviour of wheat starch pastes, *Starch/Stärke*, 33, 416-420.

Doublier, J.L.(1987). A rheological comparison of wheat, maize, faba bean and smooth pea starches. *Journal of Cereal Science*, 5, 247-262.

Eliasson, A.C. (1986). Viscoelastic behaviour during the gelatinization of starch. 1. Comparison of wheat, maize, potato and waxy-barley starches. *Journal of Texture Studies*, 17, 253-265.

Evans, I.D y Haisman, D.R. (1979). Rheology of gelatinised starch suspensions. *Journal of Texture Studies*, 10, 347-370.

Loh, J. (1992). The effect of shear rate and strain on the pasting behavior of food starches, *Journal of Food Engineering*, 16, 75-89.

Loisel, C. Maache-Rezzoug, Z., Esneault, C. y Doublier, J.L. (2006). Effect of hydrothermal treatment on the physical and rheological properties of maize starches. *Journal of Food Engineering*, 73, 45-54.

Malvern Instruments Ltd., 2000. Mastersizer 2000E Operators Guide. Malvern Instrumets, Ltd.: Malvern , England.

Rao, M.A., Okechukwu, P., Da Silva, P.M.S. y Oliveira, J.C. (1997). Rheological behavior of heated starch dispersions in excess water: role of starch granule. *Carbohydrate Polymers*, 33, 273-283.

Nayouf, M., Loisel, C. y Doublier, J.L. (2003). Effect of thermomechanical treatment on the rheological properties of crosslinked waxy corn starch. *Journal of Food Engineering*, 59, 209-219.

Nguyen, Q.D., Camilla, T.B. Jensen, M. y Kristensen, G. (1998). Experimental and modelling studies of the flow properties of maize and waxy maize starch pastes. *Chemical Engineering Journal*, 70, 165-171.

Rawle, A. (2000). Basic principles of particle size analysis. Technical Paper, Malvern Instruments, Ltd. UK, 1-8.

Rodríguez Hernández, A.I. (2004). Reología y estructura de mezclas formadas por los polisacáridos almidón de maíz ceroso y gelana. Tesis Doctoral. Facultad de Química. UNAM.

Serna Saldívar S.R.O. (2001) Química, Almacenamiento e Industrialización de los Cereales. A. G. T. Editor, S. A. México. D. F.

Sosa Herrera, M.G. (2002). Flujo estacionario y viscoelasticidad de sistemas formados por almidón de maíz ceroso modificado químicamente y gelana. Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM.

Steffe, J. F. (1996). Rheological Methods in Food Process Engineering. Freeman Press, 2a. Edición, USA.

Swinkels, J.J.M. (1985). Sources of Starch, its Chemistry and Physics. En *Starch Conversion Technology* (eds. Van Beynum, G.M.A. y Ruelo, J.A.) Marcel Dekker, Inc. Nueva York, 15-46.

Tecante, A., y Doublier, J.L. (1999). Steady flow and viscoelastic behavior of crosslinked waxy corn starch- κ -carrageenan pastes and gels. *Carbohydrate Polymers*, 40, 221-231.

Tester, R.F. y Morrison, W.R. (1990). Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. *Cereal Chemistry*, 67, 551-557.

Tester, R.F., Debon, S.J.J. y Sommerville, M.D. (2000). Annealing of maize starch. *Carbohydrate Polymers*, 42, 287-299.

Wong, D.S.W. (1995) Química de los Alimentos: Mecanismos y teoría. Editorial Acribia, S.A., Zaragoza (España).

Ziegler, G.R., Thompson, D.B., Casasnovas, J. (1993). Dynamic measurement of starch granule swelling during gelatinization. *Cereal Chemistry*, 70, 247-251.

ZONAS DE VISCOELASTICIDAD LINEAL

BARRIDOS DE DEFORMACIÓN

Barridos de deformación para las pastas de almidón a fin de determinar la zona de viscoelasticidad lineal, en el cual se hicieron los barridos de frecuencia.

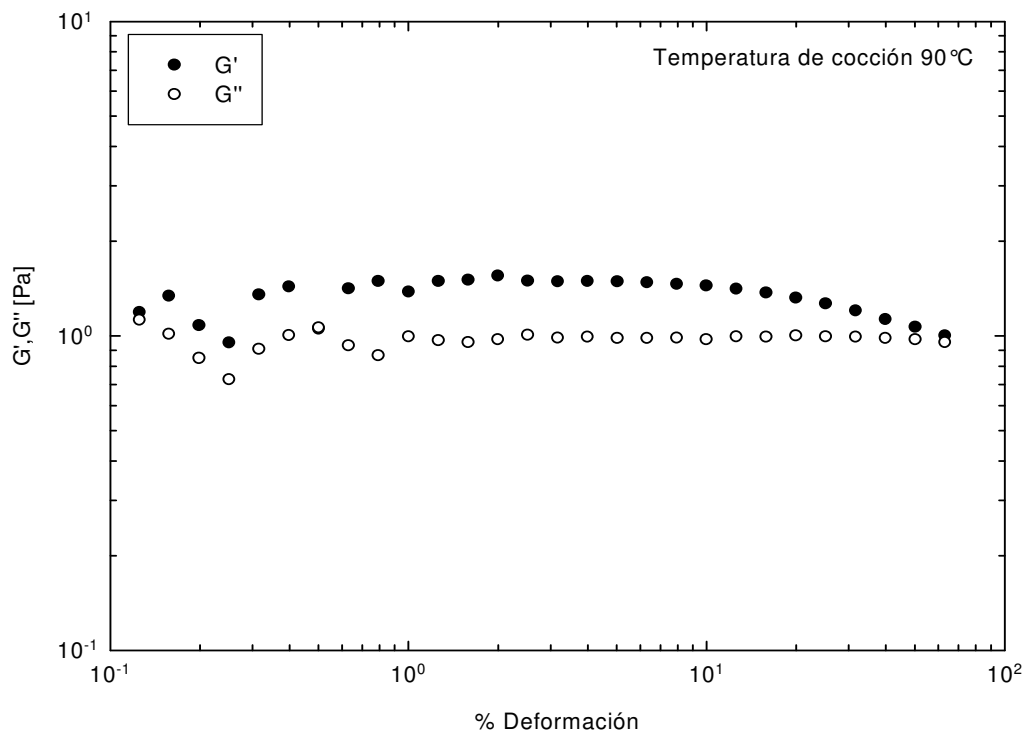


Figura A.1 Barrido de deformación a 25 °C de la pasta de almidón ceroso nativo 4%.

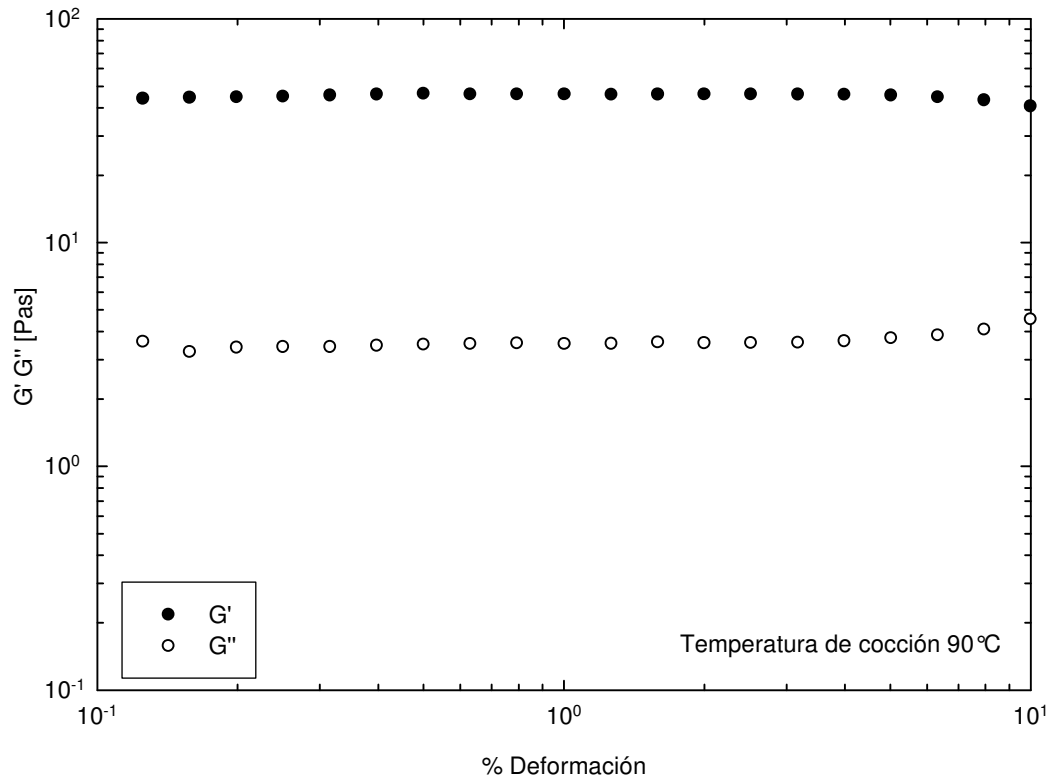


Figura A.2 Barrido de deformación a 25 °C de una pasta de almidón ceroso modificado químicamente 4%.