UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

"ESTUDIO DE LA VISCOSIDAD APARENTE EN SUSPENSIONES AGUA-ALMIDÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA"

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
Q. NATALIA RINCÓN LONDOÑO

TUTOR PRINCIPAL
Dr. MARIO ENRIQUE RODRÍGUEZ GARCÍA
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dra. MIRIAM ROCÍO ESTÉVEZ GONZÁLEZ
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

Dr. IVÁN SANATAMARÍA HOLEK
UNIDAD MULTIDISCIPLINARIA DE DOCENCIA E INVESTIGACIÓN DE JURIQUILLA

MÉXICO D.F., AGOSTO, 2015

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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.

"Las personas que menos imaginamos son las que

hacen cosas inimaginables"

Alan Turing

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Posgrado en Ciencias E Ingeniería de Materiales por lo oportunidad que me brindaron de realizar mi maestría.

Agradezco especialmente al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico brindado durante el periodo de mis estudios (acuerdo de beca nacional, No. 293329).

Agradezco al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) por bríndame las instalaciones en las cuales realice todo mi trabajo.

Agradezco a la M. en I.Q. Alicia del Real López y a M. en C. A. Carmen Peza Ledesma por su prestación de servicio y apoyo en la realización de las imágenes de SEM en el laboratorio de microscopia del CFATA.

Agradezco al Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz y a la Dra. Beatriz Marcela Millán Malo por su colaboración en la prestación de servicio para realizar las Difracciones de Rayos X de las muestras en el laboratorio de Difracción Rayos X del CFATA .

Agradezco al Dr. José de Jesús Pérez Bueno del CIDETEQ por facilitarme el uso del liofilizador, el cual fue de gran importancia para el desarrollo del estudio.

Agradezco al Dr. Eduardo Morales Sánchez y a la M. en C. Cecilia Guadalupe Sánchez Cortes del Centro de Investigación en Ciencias Aplicadas y Tecnología Avanzada del IPN por su colaboración en la medición de los termogramas (DSC).

Agradezco al Dr. Iván Santamaría Holek y a la Dra. Miriam Rocío Estévez González por ser parte de mi comité tutor, por sus aportes y comentarios en la realización de este trabajo.

Especialmente quiero gradecer al Dr. Mario Enrique Rodríguez García por ser mi tutor y más por ser mi guía y acompañante en este camino hacia un logro más. Gracias por enamorarme de la academia.

Quiero dar gracias a todas las personas que de una u otra forma me ayudaron y apoyaron emocionalmente durante el caminar hacia un logro más. Gracias por enseñarme grandes cosas y vivir tantas experiencias junto a ustedes.

Gradezco a mi Madre y a mi familia por todo el apoyo brindado, los amo mucho.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN 10
ABSTRACT 11
GLOSARIO 12
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN 14
CAPÍTULO 2: JUSTIFICACIÓN 18
CAPÍTULO 3: OBJETIVOS 19
3.1 Objetivo general 19
3.2 Objetivos específicos. 19
CAPÍTULO 4: MARCO TEÓRICO 20
4.1 Maíz. 20
4.1.1 Estructura del maíz. 20
4.1.2 Composición química del grano de maíz. 21
4.1.3 Uso del maíz. 23
4.2 Almidón. 23
4.3 Biosíntesis del almidón. 24
4.4 Composición molecular de los gránulos de almidón 24
4.4.1 Amilosa. 24
4.4.2 Amilopectina. 26
4.5 Estructura y morfología del gránulo. 27
4.6 Organización molecular de la estructura cristalina. 29
4.7 Cambios en el almidón durante un tratamiento hidrotérmicos. 30
4.7.1 Gelatinización. 30
4.7.2 Pastificación. 30
4.7.3 Retrogradación. 30
4.7.4 Gelificación. 31

4.7.5 Sinéresis.....31
4.8 Perfil de viscosidad aparente.....31
4.8.1 Temperatura de pasta.....31
4.8.2 Pico de viscosidad.....32
4.8.3 Breakdown.....32
4.8.4 Setback.....33
4.9 Viscosidad aparente.....33
4.9.1 Flujo independiente del tiempo.....34
4.9.1.1Pseudoplástico.....35
4.9.1.2 Dilatante.....35
4.9.2 Flujo dependiente del tiempo (estado no estacionario).....36
4.9.2.1 Tixotrópico.....36
4.9.2.2 Reopéctico.....36
4.10 Instrumentos reologícos para fluidos.....36
CAPÍTULO 5: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....38
5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....38
5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DCS).....41
5.3 Difracción de Rayos X en polvos (DRX).....43
5.3.1 Tubos de Rayos X.....43
5.3.2 Espectro de la radiación de un tubo de Rayos X.....44
5.3.3 Interacción entra la materia y la radiación X.....45
5.3.4 Ecuación de Bragg.....46
CAPÍTULO 6: MATERIALES Y MÉTODOS.....49
6.1 Materiales.....49
6.2 Químico proximal.....49
6.3 Medición del perfil de viscosidad.....49
6.4 Microscopia electrónica de barrido (siglas en ingles SEM).....54
6.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (siglas en ingles DSC).....54

6.6 Difracción de Rayos X. 54
CAPÍTULO 7: RESULTADOS Y DISCUSIONES 56
7.1 Analizador rápido de viscosidad (RVA siglas en inglés). 56
7.2 Químico proximal. 63
7.3 Perfiles de viscosidad usando diferentes velocidades angulares. 63
7.4 Análisis de SEM, Difracción de Rayos X y DSC para los almidones aislados. 65
7.5 Análisis de SEM, Difracción de Rayos X y DSC durante el perfil de viscosidad del almidón de maíz. 67
7.6 Análisis de SEM, Difracción de Rayos X y DSC durante el perfil de viscosidad del almidón de maíz rico en amilopectina. 76
7.7 Análisis de SEM, Difracción de Rayos X y DSC durante el perfil de viscosidad del almidón de rico en amilosa. 83
7.8 Relación entre los perfiles de viscosidad y los cambios morfológicos: Redefinición de algunos parámetros del perfil de viscosidad. 89
CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES 94
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del grano de maíz 20
Figura 2. Ubicación de los enlaces α(1-4) y α(1-6) 25
Figura 3. A. Estructura de la molécula de amilosa y B. estructura helicoidal de la amilosa 25
Figura 4. Estructura de la molécula de amilopectina 26
Figura 5. Estructura de la molécula de amilopectina dentro del gránulo de almidón..... 27
Figura 6. A. Estructura interna del crecimiento de anillos del gránulo de almidón, B. Modelo del crecimiento de anillos y C. Modelo de distribución de cadenas. 28
Figura 7. A. Empaquetamiento de la doble hélice en tipo A para la amilosa, B. Empaquetamiento de la doble hélice en tipo B para la amilosa, C. Patrón de difracción de rayos X para el tipo A y B. 29
Figura 8. Perfil de viscosidad típico e información obtenida. 32
Figura 9. Comportamiento de líquidos no newtoniano independientes del tiempo. 34
Figura 10. Comportamiento de líquidos no newtoniano dependientes del tiempo. 35
Figura 11. Instrumentos utilizados para medir viscosidad 37
Figura 12. Componentes del microscopio electrónico de barrido. 39
Figura 13. Profundidad de los electrones emitidos con respecto a la superficie de la muestra 39
Figura 14. Emisiones elásticas e inelásticas en microscopía electrónica de barrido. A. electrones secundarios, B. Electrones retrodispersos, CDE. Rayos X y FGH. Electrones Auger. 40
Figura 15. Representación gráfica de la celda del equipo de DSC. 42
Figura 16. A. Tubo de Rayos X, B. Gerenación caracteristica de Rayos X..... 44
Figura 17. A. Interferencia constrictiva, B. Interferencia destructiva 45
Figura 18. Grafica general del equipo de Rayos X 46
Figura 19. Difracción de rayos x por los planos de átomos A-A' y B-B'. 48
Figura 20. A. Perfil de viscosidad característico de la suspensión agua-almidón de maíz. B y C. Primera y segunda derivada del perfil de viscosidad usado para determinar los puntos críticos..... 51
Figura 21. A, Perfil de viscosidad característico de la suspensión agua-amilopectina. B y C, Primera y segunda derivada del perfil de viscosidad correspondiente a la amilopectina. D, Perfil de viscosidad característico de la suspensión agua-amilosa. E y F, Primera y segunda derivada del perfil de viscosidad correspondiente a la amilosa. 53

Figura 22. Representación gráfica de un viscosímetro de impeler. 56
Figura 23. A. Característica del perfil de viscosidad para el almidón Newport a diferente velocidades angulares (160 a 226 rpm), B. Primera derivada de los valores del pico de viscosidad vs rpm, C. Representación esquemática de los fluidos bajo agitación para Fr<1, Fr=1, Fr>1 respectivamente..... 64
Figura 24. Imágenes de microscopia electrónica de barrido de los almidones aislados. A y B almidones de maíz, C y D almidones de maíz ricos en amilopectina, E y F almidones de maíz ricos en amilopectina. 66
Figura 25. A, B y C termogramas del almidón de maíz, amilopectina y amilosa; D, E y F muestra sus patrones de difracción de rayos X respectivamente. 68
Figura 26. Imágenes de SEM de los cambios morfológicos para la región I (punto 1, 2, 3 y 4) del perfil de viscosidad del almidón de maíz. 70
Figura 27. Imágenes de SEM de los cambios morfológicos sufrido durante la región II (puntos 5 y 6) y la región III (puntos 7,8 y 9) para el perfil de viscosidad del almidón de maíz..... 71
Figura 30. Imágenes de SEM de los cambios morfológicos en la región I (puntos 1 al 5) para el perfil de viscosidad de la amilopectina. 78
Figura 31. Imágenes de SEM de los cambios morfológicos para la región II (puntos 6 y 7) y región III (puntos 8 y 9) en el perfil de viscosidad de la amilopectina. 79
Figura 34. Imágenes de SEM de los cambios morfológicos para la región I (puntos 1, 2 y 3) del perfil de viscosidad de la amilosa. 84
Figura 35. Imágenes de SEM de los cambios morfológicos para la región II (puntos 4 y 5) y región III (puntos 6 y 7) del perfil de viscosidad de la amilosa. 85
Figura 38. Perfil de viscosidad de la suspensión agua-almidón de maíz y las respectivas imágenes de SEM para los puntos seleccionados. 89
Figura 39. Perfil de viscosidad de la suspensión agua-almidón rico en amilopectina y las respectivas imágenes de SEM para los puntos seleccionados. 90
Figura 40. Perfil de viscosidad de la suspensión agua-almidón rico en amilopectina y las respectivas imágenes de SEM para los puntos seleccionados. 91

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Distribución ponderal de las principales partes del grano de maíz..... 21
Tabla 2. Composición química proximal de las principales partes del grano de maíz..... 22
Tabla 3. Contenido mineral del grano de maíz..... 22
Tabla 4. Tiempos de medición de cada punto para la amilopectina y la amilosa..... 52

RESUMEN

En este trabajo se estudió la evolución del perfil de viscosidad como función del tiempo y de la temperatura para suspensiones agua-almidón de maíz en tres casos: almidón normal, almidón rico en amilopectina y en almidón rico en amilosa. El objetivo fue distinguir los efectos de la cantidad de amilopectina y amilosa en los perfiles mencionados; teniendo en cuenta los cambios morfológicos, térmicos y estructurales que sufre el almidón cuando se somete a un tratamiento térmico.

En primer lugar, se propuso un modelo teórico basado en el teorema Pi que permitió, mediante el número de Froude, determinar las condiciones óptimas del experimento en un viscosímetro de paletas. El análisis de los perfiles de viscosidad que se obtuvieron se realizaron teniendo en cuenta los puntos críticos de la curva viscosidad versus tiempo, los cuales están relacionados con los cambios fisicoquímicos y estructurales del sistema. Posteriormente se tomaron muestras en los puntos seleccionados durante cada perfil de viscosidad, estas muestras fueron liofilizadas y analizadas. A su vez, se encontró que los perfiles de viscosidad son distintos para los tres casos debido a que cada almidón sufrió cambios estructurales, microestructurales y morfológicos diferentes durante los mismos protocolos experimentales. Los cambios en las propiedades estructurales fueron estudiados mediante difracción de rayos-x (XRD siglas en ingles). Los cambios morfológicos fueron monitoreados usando microscopia electrónica de barrido (SEM siglas en ingles) y las transiciones térmicas fueron estudiadas con calorimetría diferencial de barrido (DSC siglas en ingles).

Este estudio permitió establecer de manera más precisa la correlación entre la viscosidad del sistema y su estructura interna. En particular, se encontró una diversidad de cambios morfológicos y estructurales más rica que la reportada en la literatura, lo cual constituye un avance significativo en la comprensión de los procesos fisicoquímicos que estos sistemas manifiestan durante su procesamiento industrial. Además se muestra evidencia de la no retrogradación de amilopectina y amilosa durante el enfriamiento.

ABSTRACT

In this work was studied the evolution of the viscosity profile as a function of time and temperature for corn starch-water suspension in three cases: normal starch, starch rich in amylopectin, and starch rich in amylose. The objective is distinguish the effects of the ratio amylopectin and amylose in the pasting profiles mentioned; taking into account morphological, thermal and structural changes that starch suffer when it is submitted to a treatment thermal.

In the first place, it was proposed a theoretical model based in the Pi-theorem that allowed, through of the Froude number, determine optimum conditions of the experiment using in an impeller viscometer. The analysis of the obtained viscosity profiles, it was performed taking into account the critical points of the curve viscosity vs time. These are related with the physicochemical and structural changes of the system. Further, it was found that the viscosity profiles are distinct for the three cases due to that each starch suffers structural and morphological changes different during the same experimental protocols. The changes in the structural properties were studied through of X-ray diffraction. The morphological changes were monitored using scanning electron microscopy and thermal transformations were studied with different scanning calorimetry.

This study allowed establish more precisely the correlation between the system viscosity and their internal structure. Particularly, it was found a diversity of morphological and structural changes richer than the reported in the literature, which constitutes a significant advance in the compression of physicochemical processes that these systems manifest during industrial processing. Further, shown evidence of the not retrogradation of amylopectin and amylose during cooling process.

GLOSARIO

Amorfo: Describe un material (o parte del material) que no presenta un ordenamiento periódico.

Estructura cristalina: Un cristal perfecto es un material sólido, cuyos constituyentes son átomos, moléculas o iones que se disponen en un patrón ordenado que se repite y se extiende en las tres dimensiones espaciales.

Semi-cristalino: Describe un material (normalmente un biopolímero) con ambas partes amorfas y cristalinas.

Carozo u olote: Corazón de la mazorca de maíz; pieza que queda tras desgranarla.

Correoso: Tejido que está blando, generalmente a causa de la humedad, y es muy difícil de cortar dada su naturaleza fibrosa.

Grado de polimerización: Indica cuántas unidades repetitivas se encuentran en un polímero. Se suele indicar esta cantidad con una **n** al final de los corchetes que indican la unidad monomérica.

Enlaces glucosídicos: Enlace mediante el cual se unen entre sí dos o más monómeros.

Gel: Red tridimensional continúa de moléculas o partículas que engloban un gran volumen de una fase continúa, de forma similar a como lo hace una esponja.

Cizallamiento: Deformación lateral que se produce al aplicar una fuerza de corte externa. También llamado corte.

Fuerza de cizallamiento: Fuerza interna que desarrolla un cuerpo como respuesta a una fuerza cortante y que es tangencial a la superficie sobre la que actúa. También llamada esfuerzo cortante.

Viscosidad aparente: Resistencia ejercida por un fluido a fluir. Esfuerzo por unidad de área necesario para producir un gradiente de velocidad en un fluido, siendo la constante de proporcionalidad la viscosidad.

Gelatinización: La gelatinización es una fase de transición irreversible donde ocurre un desordenamiento de la estructura cristalina de los gránulos de almidón provocado por un proceso térmico en presencia de agua.

Lixiviación: La lixiviación es un proceso por el cual se extrae uno o varios solutos de un sólido. Difusión de sólidos a la fase líquida.

Viscosidad dinámica: Relación existente entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad. Esta viscosidad recibe también el nombre de viscosidad absoluta.

Viscosidad cinemática: La viscosidad cinemática basta con dividir la viscosidad dinámica por la densidad del fluido.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

El almidón es el carbohidrato más importante en la dieta humana porque está presente principalmente en los cereales, los tubérculos y las frutas. Además, tiene una gran cantidad de aplicaciones en las industrias alimentaria, petrolera, farmacéutica, petroquímica (pinturas), cosmética, papelera, de construcción, de textiles y de explosivos, entre otras (Satin, 2000).

El almidón es una micropartícula compuesta por dos macromoléculas: amilosa y amilopectina. La amilosa tiene una estructura lineal la cual está constituida por unidades de D-glucano unidas mediante enlaces α-(1,4), forman una hélice, cada vuelta de la hélice consta de 6 fragmentos de glucosa. El grado de polimerización (DP) de la amilosa es aproximadamente de 690 a 6340 y el peso molecular es alrededor $1x10^6$ Da (Liu et al., 2009). La amilopectina es un polímero ramificado el cual está compuesto por cadenas lineales con enlaces α-(1,4), también contiene enlaces α-(1,6). La estructura de la amilopectina tiene cadenas cortas que forman una doble hélice. El peso molecular está entre 10^7-10^9 Da. El alto peso molecular y las ramificaciones de la amilopectina, ocasionan que la movilidad de las cadenas decrezca (Hoover et al., 2010).

Dependiendo de la fuente de la que provenga el almidón, así cambiará la proporción de amilosa/amilopectina y sus propiedades fisicoquímicas. Uno de los más importantes aspectos a estudiar en el caso del almidón y productos derivados, es la reología y propiedades de gel. Una de los factores que influye en estas propiedades es la cantidad entre amilosa/amilopectina que contenga el almidón. Las propiedades de gel a menudo se obtienen estudiando un perfil de viscosidad aparente a partir de una suspensión almidón-agua en función del tiempo y la temperatura. El perfil de viscosidad nos provee el comportamiento del desarrollo de la viscosidad de una suspensión de almidón durante un tratamiento térmico hasta la formación de su gel, dando algunas propiedades que posee el gel.

La importancia de caracterizar el perfil de viscosidad de un almidón es que los alimentos que contienen almidón son cocidos en presencia de agua, este proceso conlleva grandes cambios tanto en la estructura como en la morfología del gránulo de almidón. Estos cambios dan propiedades reológicas y texturales al producto. La cocción induce el proceso

de la gelatinización, hinchamiento irreversible y la disrupción del gránulo de almidón, dependiendo de la severidad del tratamiento aplicado (Karim et al., 2000).

Las propiedades del perfil de viscosidad aparente también se estudian en productos como la leche y el chocolate entre otros. Noisuwan et al. (2008) estudiaron el efecto de los productos de proteína de la leche sobre las propiedades reológicas y térmicas de los almidones de arroz y cerosos usando un reómetro con celda de almidones con una velocidad angular de 100 rpm, pero no explica acerca del uso de esta condición de operación en especial la velocidad de giro.

Miller et al. (1973) explicó acerca del porque la viscosidad aparente incrementa en almidón de trigo usando imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). De acuerdo con sus resultados, este proceso ocurre debido a la exudación de los componentes del almidón hacia el exterior del gránulo, formando así una red. Además mostraron que cuando no hay formación de la red no se presenta un incremento en la viscosidad aparente. Sin embargo, el efecto del perfil térmico y del cizallamiento sobre las propiedades fisicoquímicas de una suspensión almidón-agua no fue estudiado.

Wajira et al. (2007) estudiaron el fenómeno de gelatinización de diferentes almidones nativos, usando microscopia electrónica de barrido, calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos X. Además realizaron un seguimiento de transformaciones térmicas y estructurales de una suspensión almidón-agua debido al calentamiento. Las suspensiones fueron calentadas a diferentes temperaturas (35 a 85°C). Acorde a estos resultados, es claro que la gelatinización no es sólo un proceso de transición orden-desorden entre amilosa/amilopectina los cuales se encuentran dispuestos en el interior del gránulo de almidón, sino que puede incluir la exudación de macromoléculas. Sin embargo, no fueron estudiados los perfiles de viscosidad para los diferentes almidones, ni sus cambios morfológicos y estructurales como una función del tiempo durante un perfil de viscosidad.

Dos sistemas comerciales se utilizan con más frecuencia para medir el perfil de viscosidad de los almidones: El primero es el reómetro RVA Newport Scientific mientras que el segundo es el reómetro de Anton Par. Ambos sistemas usan el mismo principio dada por la ecuación de Rushton (1950) en relación al uso del impeler para estudiar las propiedades reologícas de un sistema. La correcta calibración de cualquier impeler de un sistema es la clave para determinar la viscosidad aparente de una muestra. El fundamento básico del impeler de los viscosímetros es que la velocidad de cizallamiento es independiente de las propiedades reológicas del fluido. El sistema experimental es capaz de convertir la lectura

del torque a diferentes velocidades de cizallamiento, ya que esto es una relación entre el esfuerzo cortante/velocidad de cizallamiento (Metz et al., 1979).

Dengate (1984) escribió acerca de las cinco características que usualmente se obtienen con un perfil de viscosidad: (1) pico de viscosidad y la temperatura de viscosidad, (2) la facilidad de cocción, (3) la estabilidad de la pasta o resistencia al breakdown, (4) setback o la viscosidad de pasta fría y (5) estabilidad de la pasta cocida. Adicionalmente menciona que los valores de la viscosidad final pueden indicar la tendencia de retrogradación del almidón o la probabilidad de la tendencia a retrogradar de la amilosa. Sin embargo, estas definiciones solo fueron fenomenológicas más no hubo evidencia de los cambios físicos y morfológicos que toman lugar durante el experimento. La influencia de estos cambios durante el perfil de viscosidad como una función del tiempo y la temperatura no fueron reportados. En la misma línea de investigación, Karim et al. (2007) define el setback como la rapidez de retrogradación de la amilosa lixiviada en la pasta de almidón, pero no hay evidencia de la recristalización.

Durante mucho tiempo, el almidón ha sido usado para controlar la textura y controlar la viscosidad de muchos productos, particularmente en la industria de alimentos a través del comportamiento del gel. Actualmente se presenta la necesidad de hallar matrices tridimensionales con propiedades de liberación controlada para usos en agroquímica y farmacéutica (nanocristales de almidón). Leloup et al. (1992) estudió la estructura característica de los geles de amilosa, donde la amilosa fue extraída de almidón de Chícharo (alberjas en Colombia y guisantes en España). Ellos observaron por medio de microscopia electrónica la formación de una red de filamentos debidos a la asociación de segmentos de cadenas de amilosa, los cuales fueron orientados quedando organizados en una formar cristalina tipo B. Aunque no estudiaron la morfología como tal de los geles de almidón.

Como se mencionó anteriormente, hay un importante número de investigaciones relacionadas con las propiedades del gel que no reportan con suficiente detalle los cambios fisicoquímicos que ocurren durante la medición del perfil de viscosidad, así como no ofrecen una explicación de los cambios morfológicos del sistema (almidón-agua) como resultado de la temperatura y de la fuerza de cizallamiento.

El objetivo de este trabajo fue explicar el perfil de viscosidad de suspensiones almidón de maíz-agua, amilosa-agua y amilopectina-agua basándose en los cambios fisicoquímicos y morfológicos que toman lugar durante la medición del perfil de viscosidad con una fuerza de cizallamiento constante. Para estos experimentos, el almidón Newport fue usado como

muestra de referencia, así como la amilopectina y la amilosa de Sigma Aldrich (almidón rico en amilopectina 75% y almidón rico en amilosa 70%). El número de Froude fue usado para determinar la velocidad angular que debe tener el impeler según su diámetro y así proceder a las mediciones de la viscosidad aparente. Para determinar la velocidad se debe tener en cuenta la condición de Fr=1 lo que asegura que el sistema no sufra precipitación debido a que la fuerza gravitacional y la fuerza centrífuga son iguales garantizando que el sistema se mezclara homogéneamente. Los cambios morfológicos que se dan a lo largo del perfil de viscosidad fueron estudiados usando Microscopia Electrónica de Barrido, los cambios estructurales de las muestras fueron estudiados usando Difracción de Rayos X y con calorimetría diferencial de barrido se estudiaron las transiciones térmicas.

Las muestras liofilizadas tomadas en distintos puntos del perfil de viscosidad versus tiempo fueron estudiadas usando las técnicas antes mencionadas. Dichas muestras fueron seleccionadas en los puntos críticos del perfil, hallados con la primera y segunda derivada.

Este estudio permitió explicar las diferencias en el comportamiento de los perfiles por medio de los cambios morfológicos que experimentan los gránulos de almidón durante un proceso térmico.

CAPÍTULO 2: JUSTIFICACIÓN

Actualmente, en la literatura no existe un consenso sobre la correlación entre la viscosidad de una suspensión de almidón y los cambios estructurales que éste sufre durante la medición del perfil de viscosidad.

Comúnmente, del aumento de la viscosidad se atribuye a cambios estructurales del almidón, donde en una primera etapa sucede la gelatinización en la que tiene lugar una hinchazón irreversible de los gránulos de almidón y la desorganización interna del gránulo de almidón. Posteriormente se produce una disminución de la viscosidad la cual se atribuye, a su vez, a la lixiviación de amilosa. Finalmente, un ligero aumento de la viscosidad es ocasionado por la retrogradación. Sin embargo, en este trabajo se mostrará que algunos de dichos procesos, aunque tienen lugar en la medición del perfil, no son los únicos responsables de su forma. En realidad otros cambios estructurales afectan y determinan dicha forma de manera más importante.

Para la industria es importante saber y controlar las propiedades reológicas finales de los productos alimenticios a base de almidón, pero para esto es necesario tener un mejor conocimiento de la influencia de la temperatura y velocidad de cizallamiento, así como su efecto acoplado sobre el comportamiento reológico de dispersiones de almidón para cada paso del proceso de fabricación.

CAPÍTULO 3: OBJETIVOS

3.1 Objetivo general.

Evaluar el comportamiento del perfil de viscosidad para suspensiones de almidón de maíz en tres casos: almidón normal, almidón rico en amilopectina y almidón rico en amilosa como función del tiempo y la temperatura; a partir de los cambios morfológicos, térmicos y estructurales, con el fin de tener una mejor compresión del comportamiento y realizar un análisis comparativo de las curvas.

3.2 Objetivos específicos.

- Proponer un modelo teórico basado en el teorema Pi teniendo en cuenta las variables implícitas de funcionamiento de un viscosímetro de impeler con un sistema almidón-agua y así determinar las condiciones experimentales para un sistema de suspensión almidón agua.

- Establecer mediante la primera y segunda derivada los puntos críticos que se presentan durante los perfiles de viscosidad a estudiar, para obtener las unidades experimentales en los puntos definidos durante la curva.

- Evaluar los cambios morfológicos, estructurales y térmicos que ocurren en una suspensión de almidón-agua a lo largo de un perfil de viscosidad mediante Microscopia electrónica de barrido, Difracción de rayos X y Calorimetría diferencial de barrido respectivamente.

- Redefinir algunos conceptos que sean utilizado hasta el momento para analizar un perfil de viscosidad según los resultados obtenidos.

CAPÍTULO 4: MARCO TEÓRICO

4.1 Maíz.

4.1.1 Estructura del maíz.

El grano de maíz se denomina en botánica cariópside o cariopsis. El grano contiene la cubierta seminal y la semilla (Figura 1). El grano está constituido por cinco estructuras físicas fundamentales: pericarpio, cáscara, endospermo y germen o pedicelo (tejido inerte en que se unen el grano y el carozo). Un porcentaje general de las partes antes mencionadas del grano de maíz se expone en la Tabla 1.

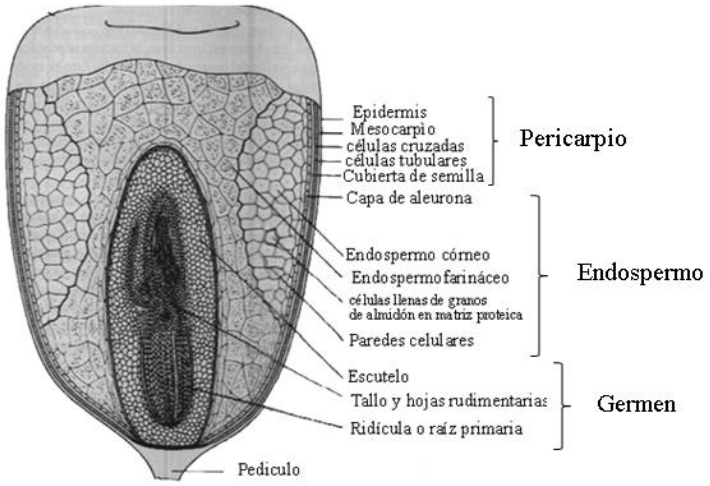


Figura 1: Estructura del grano de maíz

Fuente:http://www.centrodecorredores.com.ar/Maizestructuradelgrano.asp?nom=estructura%20del%20grano.

Pericarpio: Es la parte estructural más externa del grano, excepto en la base la cual está cubierta por la cofia. Los tejidos del pericarpio y la cofia son continuos y forman una cubierta completa para la semilla. El pericarpio es una película cuyo espesor varía de 60 a 80 µm y está formado por un tejido denso correoso cuya composición es 77,7% fibra, 9,1% proteína, 7,3 % almidón, 1% grasa y 4,4% otras sustancias. La función del pericarpio es impedir el ingreso de hongos y bacterias (Muñoz et al., 1999).

Endospermo: Todos los nutrientes derivan de la planta madre hacía el endospermo, el cual funciona de reserva energética además de alimentar al embrión durante la germinación. El endospermo consta de dos regiones: una capa externa la cual está constituida de células continúas de aleurona (gránulos proteicos) que forman el tejido más externo del endospermo y una región interna que posee varias células, de profundidad y medida similar, esta región a la vez consta de dos tipos de endospermo: Endospermo suave o farináceo y endospermo duro o córneo (Kiesselbach y Walker, 1952). Las células del endospermo córneo tienen paredes celulares más delgadas pero una matriz proteínica más gruesa. Dentro del endospermo suave, los gránulos de almidón son grandes y ligeramente organizados en contraste con los pequeños y perfectamente empaquetados en las células del endospermo córneo (Wolf et al., 1952a).

Germen: Se encuentra incrustado en el tejido del endospermo. Posee dos regiones: el eje embrionario y el escutelo. El escutelo está en estrecho contacto con el endospermo y es donde se almacenan los nutrientes que utiliza el grano durante la germinación. Además la porción exterior del germen, una banda delgada del material hialino no celular ocupa el espacio entre el escutelo y el endospermo, este discontinuidad probablemente evita la propagación de grietas en la región del germen del grano (MacMasters, 1962).

Pedículo o pedicelo: Se encuentra en la parte inferior del grano de maíz, se compone de tejido pedicelo. La función del pedicelo es unir el grano al elote (mazorca) (Wolf et al., 1952b).

Estructura	Porcentaje (%)
Pericarpio	5-6
Aleurona	2-3
Endospermo	80-85
Germen	10-12

Tabla 1.Porcentaje de las principales partes del grano de maíz (Fuente: FAO, 2010)

4.1.2 Composición química del grano de maíz.

El grano de maíz tradicional está compuesto por un 70 a 75% de almidón, 8 a 10 % de proteína y de 4 a 5% de aceite, estos contenidos están divididos en las tres principales estructuras del grano de maíz como se presenta en la tabla 2 (Ustarroz et al., 2010).

Componente químico	Pericarpio (%)	Endospermo (%)	Germen (%)
Proteínas	3,7	8,0	18,4
Extracto etéreo	1,0	0,8	33,2
Fibra cruda	86,7	2,7	8,8
Cenizas	0,8	0,3	10,5
Almidón	7,3	87,6	8,3
Azúcar	0,34	0,62	10,8

Tabla 2. Composición química proximal de las principales partes del grano de maíz
(Fuente: Waston, 1987)

La cubierta seminal o pericarpio se caracteriza por un elevado contenido de fibra cruda, aproximadamente el 87%, la que a su vez está formada fundamentalmente por hemicelulosa (67%), celulosa (23%) y lignina (0,1%) (Burge y Duensing, 1989).

El endospermo contiene un nivel elevado de almidón (87%), aproximadamente 8% de proteínas y un contenido de grasa cruda relativamente bajo. El germen se caracteriza por un elevado contenido de grasa cruda (33%) y contiene también un nivel relativamente elevado de proteínas (próximo al 20%) y minerales (FAO, 2010).

En la tabla 3 se muestra el contenido mineral promedio de los granos de maíz.

Mineral	Concentración (mg/100g)
P	299,6±57,8
K	324,8±33,9
Ca	48,3±12,3
Mg	107,9±9,4
Na	59,2±4,1
Fe	4,8±1,9
Cu	1,3±0,2
Mn	1,0±0,2
Zn	4,6±1,2

Tabla 3. Contenido mineral del grano de maíz
(Fuente: Bressani el at., 1989)

El contenido de minerales en el grano de maíz está influenciado por las condiciones ambientales en la cual es cultivado. El germen es relativamente rico en minerales presentando un 11% proporcionando así el 78% de todo el mineral en el grano, aunque el

endospermo solo contiene un 1% de minerales. Uno de los minerales más abundante en el grano de maíz es el fosforo el cual se encuentra en forma de fitato de potasio y fitato de magnesio, estando solo presente en el embrión del maíz (0,90%) (FAO, 2010).

4.1.3 Uso del maíz.

El maíz es importante en la industria debido a que los avances tecnológicos han permitido aprovecharlo como materia prima, además han sido utilizados para la producción de artículos que son usados como insumos de la industria complementaria o como productos para consumo final (Portillo et al., 1995).

Unos de los componentes más usados en la industria es el almidón, a parte de la harina. El almidón de maíz es usado en la industria de alimentos y bebidas, papel, textilera, cosmética, minera, petrolera entre otras. La propiedad más importante para su uso es el comportamiento de la pasta. Mucho del almidón de maíz es usado en la industria de alimentos para el control de la viscosidad, la textura y la sensación en la boca, además puede ser modificado para otros usos. El comportamiento reológico depende de la fuente del almidón o de la modificación realizada (Fannon y Bemiller, 1992).

4.2 Almidón.

El almidón es el principal carbohidrato de reserva sintetizado por las plantas superiores, el cual es una fuente esencial de energía para el hombre (Luallen, 1988). El almidón es una micropartícula, la cual está compuesta por dos macropartículas: amilosa y amilopectina (Restrepo et al., 2014).

El almidón está presente en la mayoría de las plantas y en todos los tejidos, como las hojas, las frutas, raíces, tallos y tubérculos. Los tubérculos y raíces contienen entre un 70-80% de agua, 16-24% de almidón y menos del 4% de proteínas y lípidos (Hoover, 2001).

La presión osmótica del almidón es insignificante lo cual permite a las plantas poder almacenar grandes reservas de hidratos de carbono sin perturbar las relaciones de agua de las células. El en siglo XIX demostraron que la exposición de las hojas a la luz (radiación UV) ocasiona la formación de gránulos de almidón en los cloroplastos. La desaparición de los gránulos de almidón en las hojas se demostró que se producía debido a la falta de luz o durante largos periodos de oscuridad (24-48h) (Preiss, 2008).

El almidón se acumula debido a la absorción de carbono durante la fotosíntesis. El almidón sintetizado se degrada en la oscuridad, generando productos utilizados en la síntesis de sacarosa. Por lo tanto, la biosíntesis y la degradación del almidón en las hojas es un proceso dinámico el cual depende del régimen de día-noche. El almidón en las hojas posee un contenido menor de amilosa en comparación con el almidón almacenado en los tejidos de reserva (Preiss, 2008).

4.3 Biosíntesis del almidón.

La biosíntesis de la amilopectina involucra la participación de la enzima almidón sintasa soluble, la cual une las moléculas de glucosa mediante enlaces α(1-4), resultando cadenas lineales de diferente grado de polimerización. Las cadenas de glucanos son unidas mediante enlaces α(1-6) por las enzimas ramificantes del almidón, obteniendo cadenas ramificadas. Después de sintetizada la amilopectina, la enzima almidón sintasa unida al gránulo comienza a unir glucosas para obtener cadenas de amilosa (Baldwin, 2001).

Cada enzima presenta isoformas provocando que difiera el mecanismo de acción durante la síntesis del almidón, teniéndose como resultado estructuras de diferente grado de polimerización, densidad y longitud de las ramificaciones (Agama et al., 2013).

4.4 Composición molecular de los gránulos de almidón

Las macropartículas de almidón están compuestas por dos macromoléculas: amilosa y amilopectina.

4.4.1 Amilosa.

La amilosa consiste principalmente de residuos de D-glucanos los cuales se encuentran unidos por enlaces α(1-4) en un 99%, se considera un molécula larga y lineal (Figura 2 y 3A), además presenta enlaces α(1-6) en muy poca cantidad. La amilosa difiere en tamaño y estructura en función del origen botánico. Su peso molecular es aproximadamente $1x10^5$-$1x10^6$ Da, el grado de polimerización (DP) por número (DPn) es de 324-4920 con alrededor 9-20 puntos de ramificación equivalente a 3-11 cadenas por molécula. Cada

cadena contiene aproximadamente de 200-700 unidades de glucosa (Tester et al., 2004). La amilosa se despliega en forma de hélice Cada vuelta de la hélice está formada por 6 unidades de glucosa y la hélice es estabilizada por puentes hidrógenos (Figura 3B).

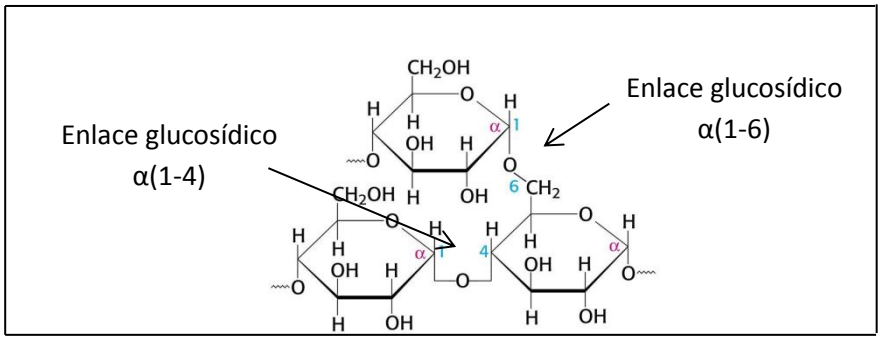


Figura 2. Ubicación de los enlaces α(1-4) y α(1-6)
(Fuente: http://bifi.es/~jsancho/estructuramacromoleculas/15polisacaridos/15polisac.htm)

Las cadenas de amilosa poseen la capacidad para formar complejos con una variedad de agentes complejantes tales como los lípidos, emulsionantes así como los ligandos más pequeños (alcoholes). Dependiendo del tamaño de estos agentes, la cadena de amilosa puede formar una estructura helicoidal de seis, siete u ocho unidades de glucosa (Pérez y Bertoft, 2010).

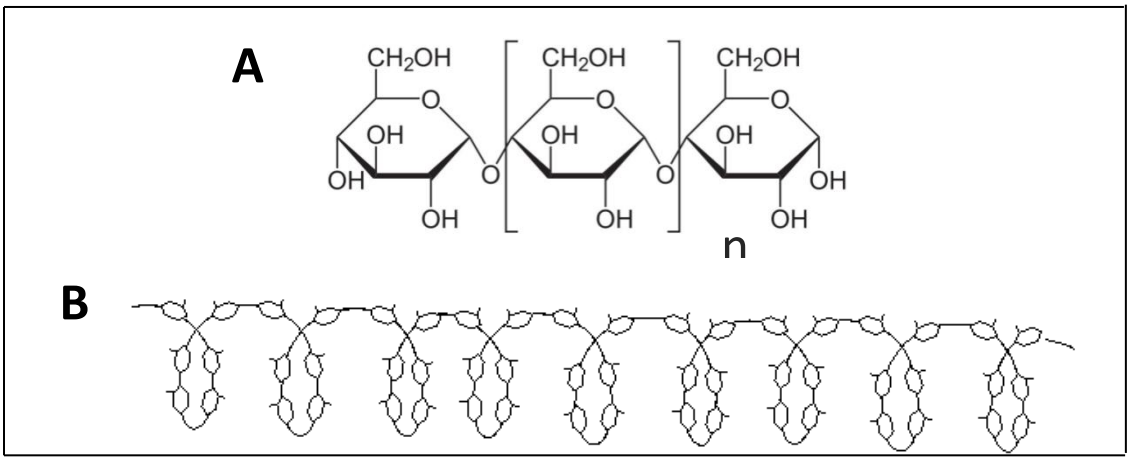


Figura 3. A. Estructura de la molécula de amilosa y B. estructura helicoidal de la amilosa

(Fuente: http://mariadoloresbio.blogspot.mx/2011_10_01_archive.html,
http://www.gominolasdepetroleo.com/2012/05/la-ciencia-del-arroz-con-leche.html)

4.4.2 Amilopectina.

La amilopectina es la macromolécula ramificada del almidón. Está formada por unidades de D-glucopiranosa las cuales se unen por enlaces α(1-4) pero del 5-6% de enlaces α(1-6) para los puntos ramificados (Figura 2 y 4) (Buléon et al., 1998). El peso molecular es de $1x10^7$-$1x10^9$ Da y su típico grado de polimerización por número se encuentra entre 9600-15900 (Tester et al., 2004).

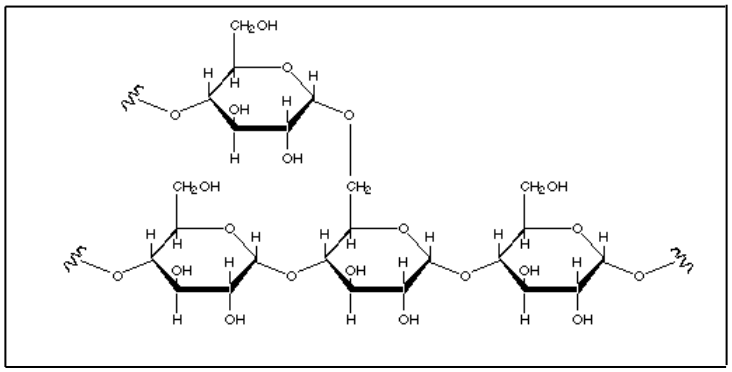


Figura 4. Estructura de la molécula de amilopectina
(Fuente: http://www.telecable.es/personales/albatros1/quimica/industria/patata.htm)

La organización básica de las cadenas de la amilopectina se describe en términos de las cadenas A, B y C definidas por Peat et al. 1956 (Figura 5), las cadenas exteriores (A) están enlazadas glucosidicamente a un grupo reductor a través del C_6 de un residuo de glucosa a una cadena interior (B); estas cadenas a su vez poseen otras cadenas ramificadas. La cadena simple (C) lleva asimismo otras cadenas ramificadas, pero contiene el único residuo terminal reductor. La relación entre las cadenas A y B, se conoce como el grado de ramificación múltiple y depende de la fuente de almidón.

El almidón de tubérculos posee un contenido menor de cadenas cortas y un contenido mayor de cadenas largas en el almidón de cereales (Hizukuri et al., 1989).

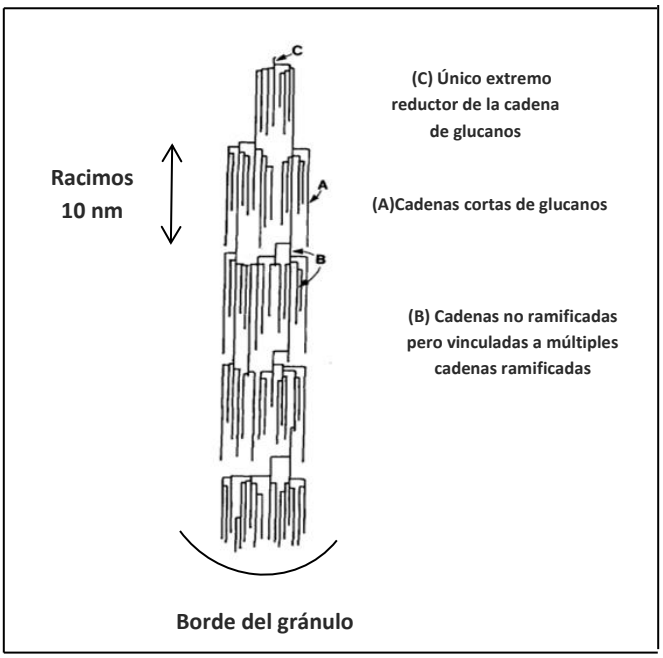


Figura 5. Estructura de la molécula de amilopectina dentro del gránulo de almidón.
(Fuente: Martin, 1995).

4.5 Estructura y morfología del gránulo.

En la naturaleza, la amilosa y amilopectina se encuentran formando un gránulo, estos pueden ser vistos mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), la cual en una técnica efectiva para estudiar la morfología de los gránulos. Los gránulos de almidón se producen en todas las formas y tamaños, esto depende de la fuente botánica. El tamaño de los gránulos es variable, tienen un rango aproximado de 1 a 100 µm; además su morfología puede ser ovalada, esférica, poliédrica e irregulares (Hoover, 2001).

Los gránulos de almidón podrían ser vistos como sistemas poliméricos parcialmente amorfos y cristalinos (Blanshard, 1987). El carácter cristalino de los gránulos de almidones surge por la organización de la molécula de amilopectina en el interior del gránulo (Figura 6), mientras la amilosa constituye las regiones amorfas que se encuentran distribuidas al azar entre los racimos de la amilopectina (Zobel, 1988).

La mayoría de los almidones están constituidos por anillos, los cuales de alternan entre amorfos y cristalinos, estos miden entre 100-400 nm. Estas estructuras se denomina “anillos de crecimiento” (Figura 6). Actualmente no se sabe mucho de las regiones

amorfos de los anillos de crecimiento, sin embargo se pueden estudiar las regiones cristalinas por medio de técnica de difracción de Rayos X (Pérez et al., 2008).

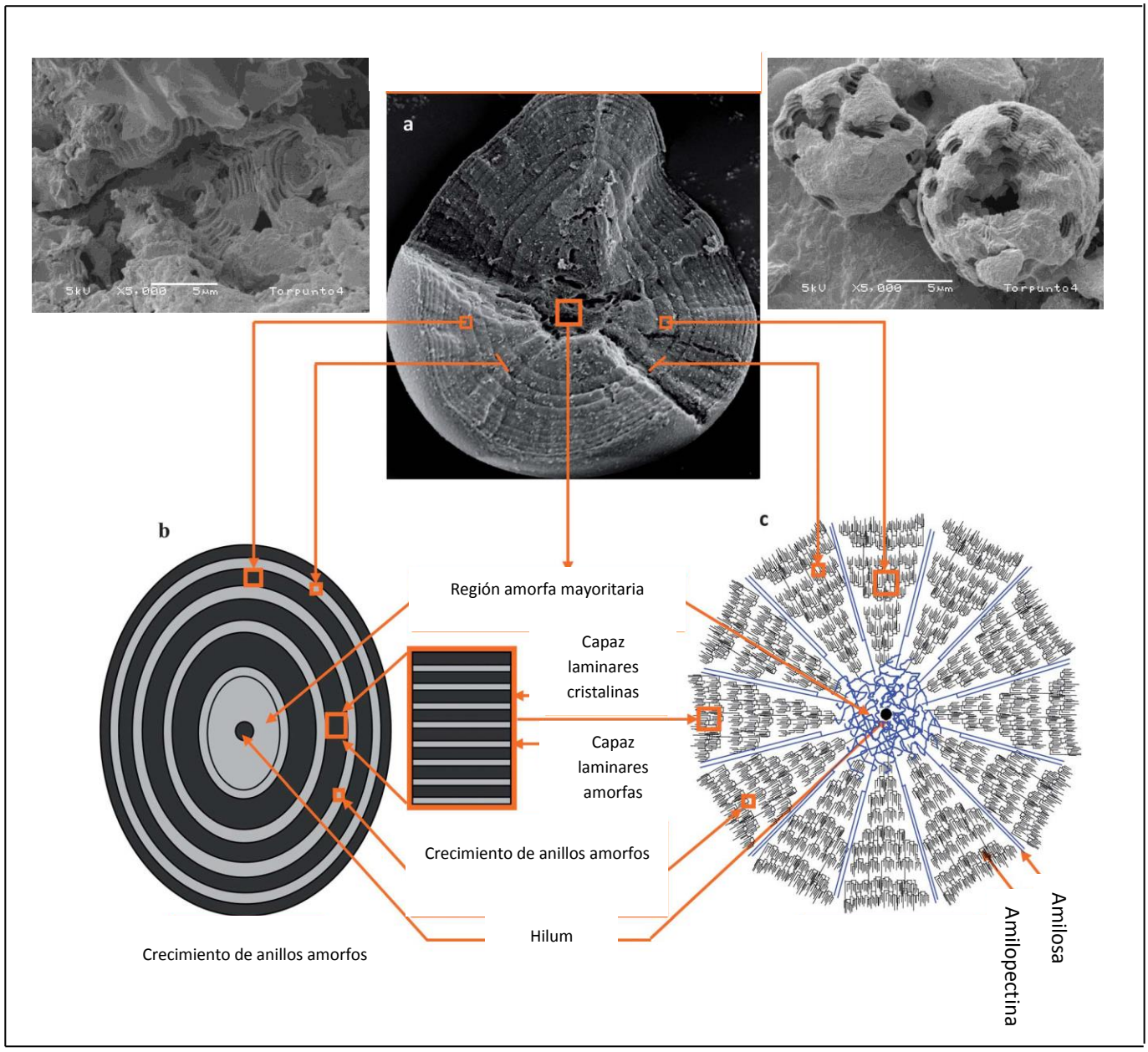


Figura 6. A. Estructura interna del crecimiento de anillos del gránulo de almidón, B. Modelo del crecimiento de anillos y C. Modelo de distribución de cadenas. (Wang et al., 2013).

4.6 Organización molecular de la estructura cristalina.

El almidón se biosintetiza en gránulos semi-cristalinos con distintos polimórficos y grados de cristalinidad. Actualmente se han establecido muchos modelos estructurales de la amilosa recristalinizada, por otro lado no hay modelos de la estructura de la amilopectina debido a su complejidad (Tester et al., 2004; Montesanti et al., 2010). Cuando el almidón se estudia por difracción de rayos X se puede observar un patrón, este puede variar de acuerdo a la fuente de donde provenga dicho almidón. En la literatura solo se reportan los PDF de los patrones de difracción de rayos X para la amilosa tipo A y tipo B. El patrón tipo A, obtenido para almidones de cereales (excepto variedades ricas en amilosa) y el patrón tipo B se observa para raíces y tubérculos (y para las variedades ricas en amilosa) (Eliasson et al., 1996). En la literatura se hablan de otros dos patrones que pueden presentar los almidones: tipo C y tipo V, pero no se sabe qué tipo de celda unidad poseen.

La estructura presente en el patrón de difracción tipo A es de una celda unidad monoclínica (a=2.124 nm, b=1.172 nm, c=1.069 nm, ɣ=123.5°) donde la doble hélice se empaqueta con el grupo espacial B2 con ocho moléculas de agua por celda unidad (Figura 7A). Para la difracción tipo B, presenta una celda unidad hexagonal (a=b=1.85 nm, c=1.04 nm) y un grupo espacial $P6_1$ con 36 moléculas de agua por celda unidad (Figura 7B) (Buléon et al., 1998; TaKahashi et al., 2004).

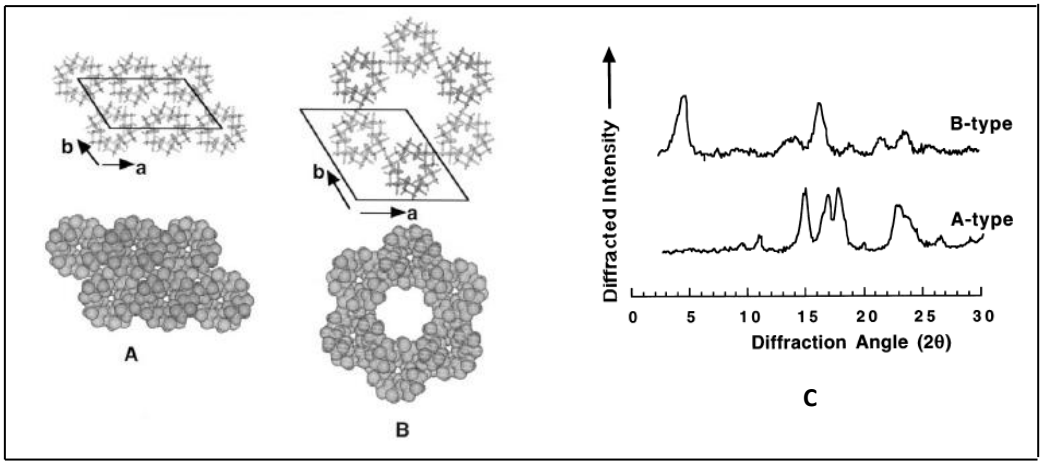


Figura 7. A. Empaquetamiento de la doble hélice en tipo A para la amilosa, B. Empaquetamiento de la doble hélice en tipo B para la amilosa, C. Patrón de difracción de rayos X para el tipo A y B. **(Fuente: Buleón et al., 1998)**

4.7 Cambios en el almidón durante un tratamiento hidrotérmicos.

Los gránulos de almidón en una suspensión de agua al aplicarle calor, el sistema experimenta cambios pasando de ser una suspensión a formar un gel. Esta transformación conlleva consigo cambios estructurales y morfológicos de los gránulos y los componentes principales del almidón. A continuación se definen los principales cambios que sufre el almidón durante y después de un tratamiento térmico, los cuales se reportados en la literatura.

4.7.1 Gelatinización.

La gelatinización es una fase de transición irreversible donde ocurre un desordenamiento de la estructura cristalina de los gránulos de almidón provocado por un proceso térmico en presencia de agua (Tester y Morrison, 1990a; Wang et al., 2013). Cuando una suspensión acuosa es calentada, una temperatura es alcanzada en la cual los enlaces de hidrogeno que mantienen juntas las moléculas son debilitadas a tal punto que los gránulos de almidón pueden absorber agua. La absorción de agua empieza en la regiones amorfas debido a que los enlaces de hidrogeno son más débiles (Dengate, 1984), esto se expande y transmite fuerzas de disrupción a las regiones cristalinas provocando el hinchamiento del gránulo y ocasionando que el sistema tenga una transición de orden a desorden (Wang et al., 2013).

4.7.2 Pastificación.

La pastificación es el fenómeno siguiente de la gelatinización. Esto involucra el hinchamiento exhaustivo de los gránulos de almidón, la exudación de los componentes moleculares y eventualmente el colapso de los gránulos debido especialmente a la aplicación de fuerzas de cizallamiento, finalizando en la formación de una pasta (Atwell et al., 1988; Tester y Morrison, 1990b).

4.7.3 Retrogradación.

La retrogradación es un proceso el cual describe los cambios ocurridos en el almidón después de la gelatinización, desde un estado inicial amorfo hasta un estado cristalino o de mayor orden. Este fenómeno se produce bajo condiciones de enfriamiento y largos

periodos de almacenamiento, ocasionando que las cadenas moleculares en los almidones gelatinizados comiencen a reasociarsen en un orden estructural formando dobles hélices lo cual puede ser monitoreado por difracción de Rayos X (XRD) o Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) (Lui et al., 2007; Singh y Singh, 2007).

4.7.4 Gelificación.

Cuando la pasta se enfría, su comportamiento es gobernado por la afinidad de los grupos hidroxilos ocasionando la orientación de las moléculas, la formación de una red elástica y el desarrollo de opacidad en la pasta. Este proceso ocurre antes de la retrogradación (Dengate, 1984; Morris, 1990).

4.7.5 Sinéresis.

Es el comienzo de la formación de cristales, esto es acompañado por el incremento gradual de la rigidez y la separación entre los polímeros y el solvente durante la retrogradación (Karim et al., 2000).

4.8 Perfil de viscosidad aparente.

El almidón es utilizado ampliamente en la industria alimenticia como agente espesante y de otras formas en alimentos, por lo tanto es necesario saber el comportamiento en cuanto al desarrollo de viscosidad debido a que de esto depende la textura que tomará el producto final. Se sabe que el almidón en exceso de agua, al aplicarle calor, forma un gel y la viscosidad que genere el almidón puede medirse mediante un instrumento tal como Rapid Visco Analyzer (RVA) o un reómetro con celda de almidones.

La Figura 8 muestra un perfil de viscosidad típico de un almidón en el cual se indican los parámetros que usualmente se obtienen con este tipo de medición. A continuación se definirán los parámetros según lo reportado en la literatura:

4.8.1 Temperatura de pasta.

La temperatura de pasta provee una indicación de la temperatura mínima requerida para la cocción de una muestra, la cual puede variar ya que hay implicaciones debidas a la

estabilidad que posean otros compuestos de la muestra, proveyendo además gastos de energía (Rogers, 2010).

Jin-song (2008) dijo que las mediciones de la temperatura de pasta utilizando un instrumento de RVA no pueden reflejar un valor verdadero de la temperatura de gelatinización.

4.8.2 Pico de viscosidad.

El pico de viscosidad indica la capacidad y habilidad de absorción de agua de los gránulos de almidón, además ocurre un cese del hinchamiento. En este punto se presenta un equilibrio entre los gránulos hinchados y los polímeros lixiviados. (Rogers, 2010; Dengate, 1984; Singh et al, 2003).

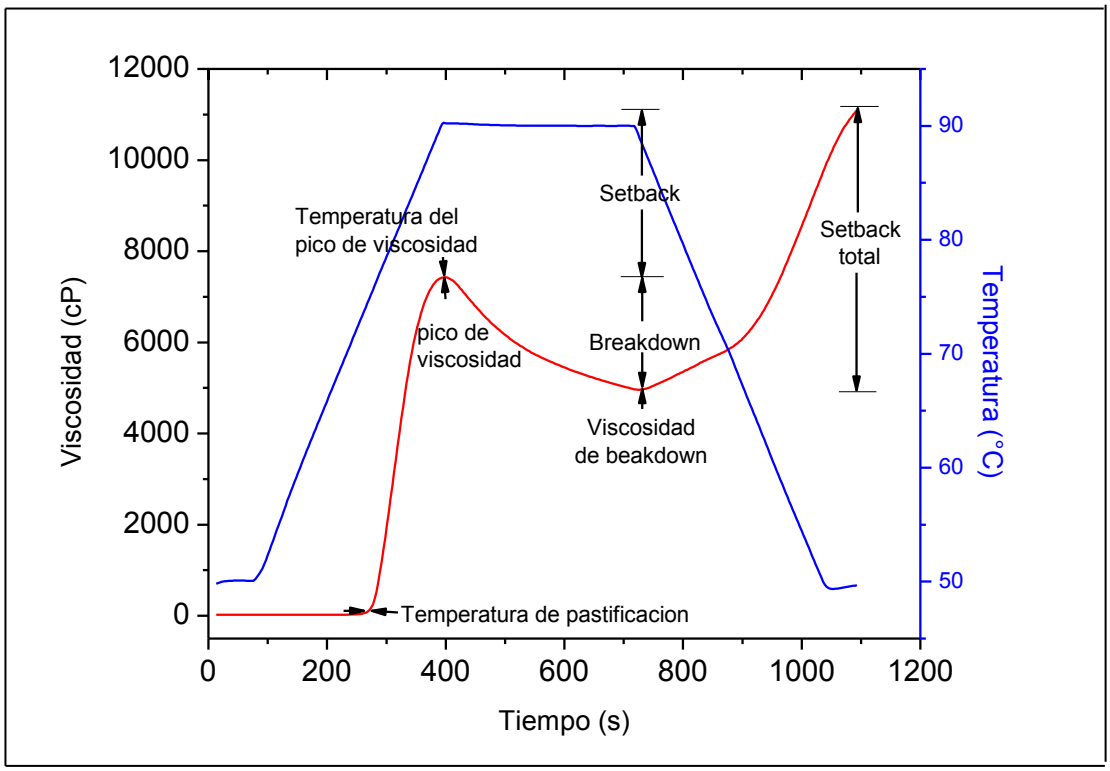


Figura 8. Perfil de viscosidad típico e información obtenida.

4.8.3 Breakdown.

Según Mazurs et al. (1957), el breakdown es una medición del grado de desintegración de los gránulos de almidón o la estabilidad de la pasta. Teniendo en cuenta la morfología de

los gránulos, el breakdown es un resultado de la desintegración de la estructura de los gránulos de almidón causados por las fuerzas de cizallamiento (Vandeputte et al., 2003).

4.8.4 Setback.

El setback es una medida de la tendencia a retrogradar o sinéresis del almidón al enfriar la pasta. Este aumento en la viscosidad final principalmente se debido a la retrogradación de la amilosa lixiviada contenida en la pasta cocida (Jan et al., 2013; Karim et al., 2007).

4.9 Viscosidad aparente.

La reología se ha establecido como la ciencia que estudia la deformación de los fluidos complejos que manifiestan un comportamiento similar al de los sólidos así como al de los líquidos. En particular, la reología estudia la respuesta de estos sistemas cuando son sometidos a un esfuerzo o tensión aplicada. Este término fue sugerido por Bingham en 1929.

El flujo de un líquido newtoniano se describe por medio de la ecuación (1):

$$\tau = \eta * \gamma \qquad (1)$$

Donde τ es el esfuerzo, γ es la velocidad de deformación y η es una constante denominada por el coeficiente de viscosidad. Si se representa $\tau\ vs\ \gamma$, se observaría una línea recta la cual pasa por el origen donde la pendiente viene dada por η. Estos fluidos también pueden ser descritos en términos de la viscosidad cinemática (μ) la cual es equivalente a la viscosidad dinámica dividida por la densidad (η/ρ).

En numerosos líquidos utilizados en la industria de alimentos no se cumple la relación mencionada anteriormente, por lo general se observan desviaciones respecto al comportamiento lineal en dispersiones acuosas, suspensiones de sólidos o emulsiones de líquidos. Teniendo en cuenta que la interacción depende de la velocidad de flujo, el coeficiente de viscosidad dejara de ser constante y por el contrario se usará el coeficiente de viscosidad aparente (η_{ap}). Este nuevo término se define en la ecuación (2):

$$\eta_{ap} = \frac{\tau}{\gamma} \ ; \qquad \gamma = -\frac{dv_x}{dy} \qquad (2)$$

La viscosidad aparente no es una constante, depende del esfuerzo. Las representaciones gráficas muestran la relación entre el esfuerzo y la velocidad de deformación (Figura 9). Este tipo de líquidos se denominan líquidos no newtonianos.

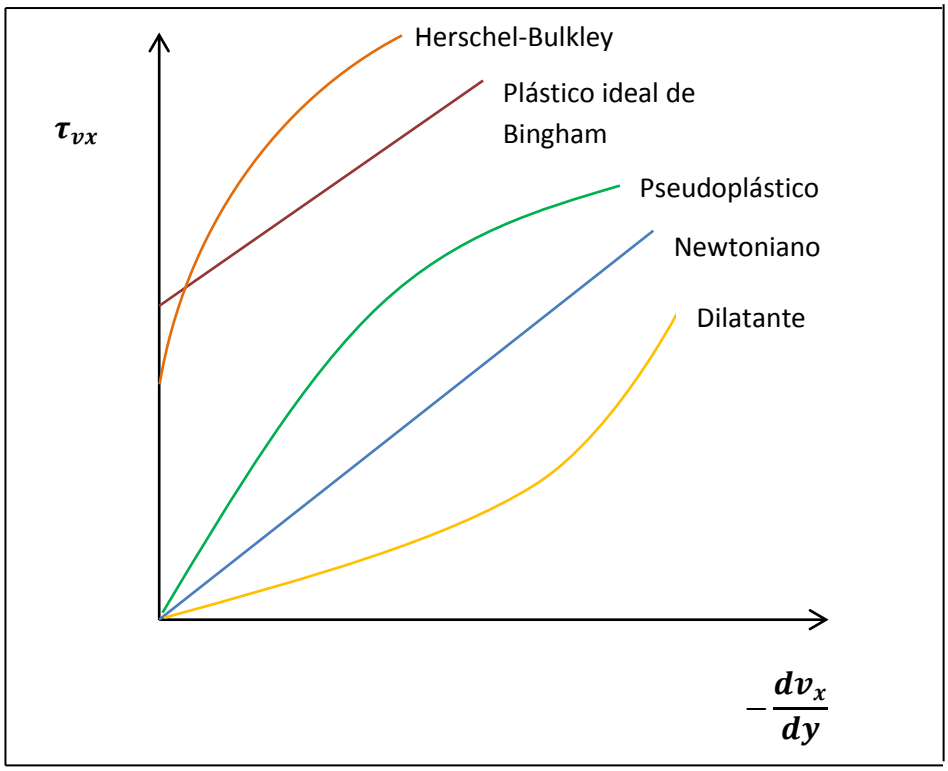


Figura 9. Comportamiento de líquidos no newtoniano independientes del tiempo. **(Fuente: http://procesosbio.wikispaces.com/Viscosidad; Steffe, 1996).**

Un líquido no newtoniano se define como aquel que exhibe un flujo uniforme pero no presenta una viscosidad constante como función de la velocidad de corte. Se dan cuatro tipos generales de comportamiento para estos líquidos los cuales se muestran en la Figuras 9 y 10.

4.9.1 Flujo independiente del tiempo (estado estacionario).

La determinación del comportamiento de los fluidos se realiza en el estado estacionario bajo condiciones de flujo laminar y en un rango de gradientes de velocidad apropiado para la muestra a medir.

Una relación general que describe el comportamiento de los fluidos no newtonianos es el modelo de Herschel-Bulkely:

$$\tau = K(\gamma)^n + \tau_o \qquad (3)$$

Donde K es el coeficiente de consistencia, n es el índice del comportamiento de flujo y τ_o es el límite elástico. En el modelo Newtoniano y de Bingham, K es comúnmente llamada viscosidad (η) y viscosidad plástica (η_{pl}), respectivamente (Steffe, 1996).

4.9.1.1Pseudoplástico: se caracterizan por ser menos espeso cuando se someten a altas velocidades de deformación. La viscosidad aparente depende de la velocidad de deformación pero no del tiempo en el que la muestra está sometida a esfuerzos de cizallamiento. A bajos esfuerzos corresponden velocidades de deformación muy pequeñas, de manera que las gráficas se parecen mucho a las de un plástico de Bingham.

4.9.1.2 Dilatante: es un fenómeno de espesamiento el cual no depende del tiempo, se da a altas velocidades de deformación. Este comportamiento el opuesto al comportamiento de un pseudoplástico.

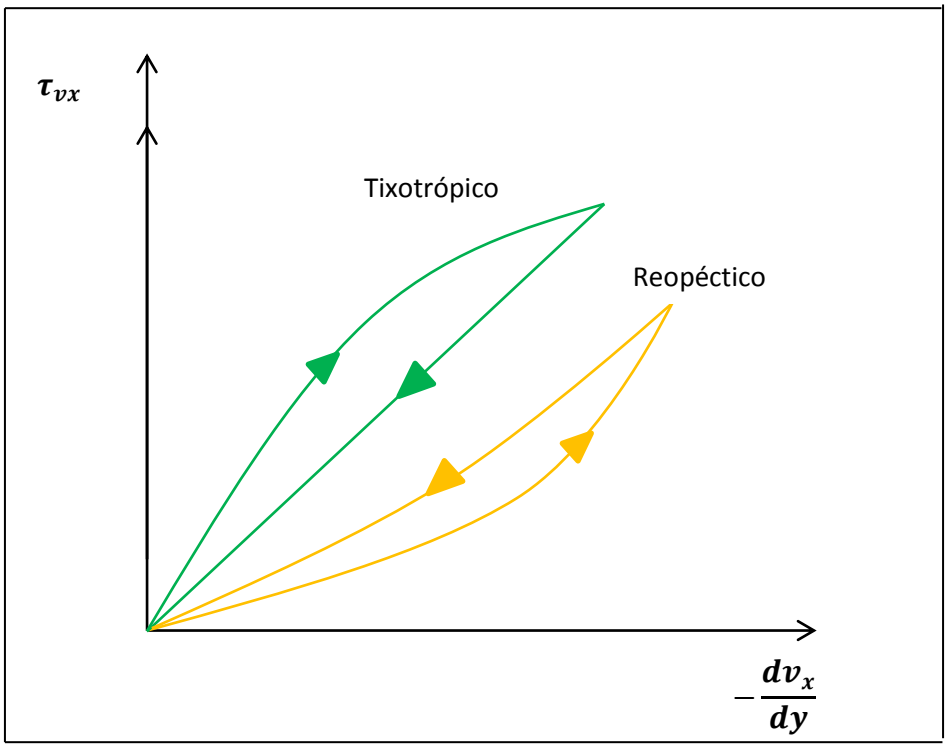


Figura 10. Comportamiento de líquidos no newtoniano dependientes del tiempo.

4.9.2 Flujo dependiente del tiempo (estado no estacionario).

El comportamiento de una sustancia dependiente del tiempo es debido a los cambios en la estructura del material mismo.

La tixotropía en muchos fluidos alimenticios puede ser descrita en términos del fenómeno de transición sol-gel. Esta terminología puede aplicarse para muestras de almidón gelatinizado en alimentos para bebé o yogurt. Después de ser envasado, estos alimentos desarrollan poco a poco redes tridimensionales y pueden ser descritos como geles. La evaluación del comportamiento de los fluidos dependientes del tiempo puede realizarse con un viscosímetro rotacional.

4.9.2.1 Tixotrópico: La grafica 10 muestra su comportamiento, la viscosidad aparente desciende a medida que aumenta la velocidad de deformación y también con el tiempo. Manteniendo constante la velocidad desciende con el tiempo la viscosidad.

4.9.2.2 Reopéctico: es un espesamiento dependiente del tiempo. Existen dos valores de $\boldsymbol{\gamma}$ para cada valor de $\boldsymbol{\tau}$. Este es un fenómeno inverso a la tixotropía. (Quintáns, 2008).

4.10 Instrumentos reologícos para fluidos.

Actualmente se encuentran instrumentos capaces de medir las propiedades reológicas de alimentos fluidos y semisólidos. Estos se pueden clasificar en dos categorías: tipo rotacional y tipo tubo (Figura 11). Los instrumentos rotacionales (Figura 11 A) pueden ser de operación, modo oscilatorio (dinámico) o velocidad de cizallamiento. Los datos que se recolectan proporcionan información necesaria para comprender la estructura interna de los materiales.

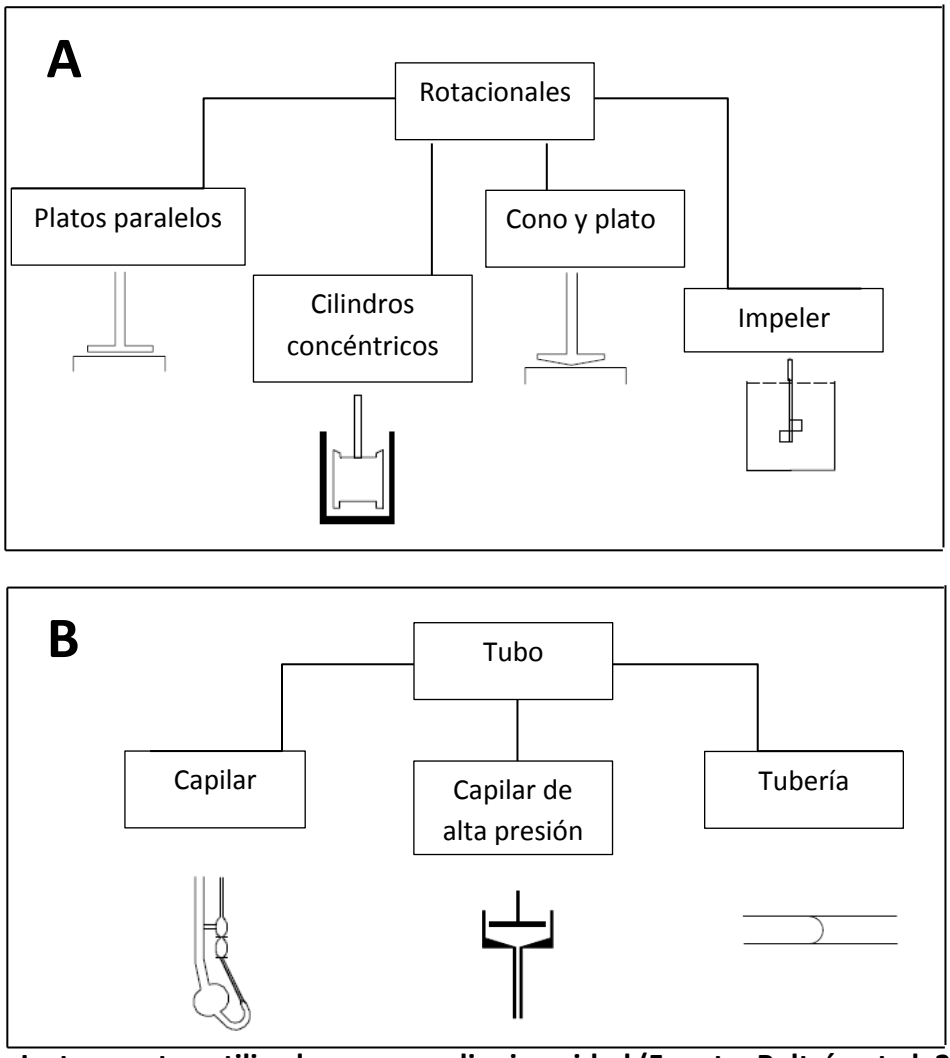


Figura 11. Instrumentos utilizados para medir viscosidad (Fuente: Beltrán et al, 2012)

Los viscosímetros capilares (Figura 11 B) operan por gravedad y sólo son adecuados para fluidos newtonianos porque la velocidad de cizallamiento varía durante la descarga. Los sistema de cono y plato son limitados a moderadas velocidades de cizallamiento pero los cálculos son simples y los viscosímetros de tubería e impeler pueden manejar partículas más grandes que las placas paralelas o el cono-plato (Beltrán et al., 2012). Los instrumentos mostrados en la Figura 11 son dispositivos de volumen cargado los cuales poseen contenedores con dimensiones específicas, estas dimensiones son críticas en la determinación de las propiedades reologícas.

CAPÍTULO 5: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La microscopia electrónica de barrido (SEM, siglas en inglés) es una técnica usada para la inspección de la morfología. La emisión termiónica usa corriente eléctrica para calentar un filamento (tungsteno o Hexaboruro de lantano), cuando la función de trabajo es superada, los electrones puedan ser extraídos fácilmente del filamento con ayuda de un campo eléctrico. Los electrones emitidos pasa a través de una columna la cual tiene un vació de alrededor de 10^{-7} Torr. Los electrones pasan a través de un ánodo, el cual actúa como un lente electrostático enfocando el haz mediante un pequeño cruce inicial y posteriormente es refinado cuando pasa por un campo magnético el cual proviene de los lentes electromagnéticos. El haz puede ser reducido desde 25.000-50.000 nm hasta unos 10 nm. El campo magnético de los lentes puede variar mediante la variación de corriente suministrada a la lente. Debido a que el haz es casi puntual, el equipo cuenta con bobinas de barrido que desplazan el haz sobre la superficie de la muestra (Figura 12) (Renau y Faura, 1994).

El haz de electrones incide en la muestra a diferentes profundidades. Los electrones retrodispersados y los electrones secundarios son emitidos desde una profundidad entre 10-100 y 1-10 nm respectivamente, con respecto a la superficie de la muestra (Figura 13).

Cuando el haz de electrones interactúa con los átomos de la superficie de la muestra puede ser de dos formas: Elástica o inelástica. La dispersión elástica ocurre cuando el electrón primario se acerca al núcleo de la muestra y sufre una desviación en su trayectoria provocando la salida del electrón primario fuera de la muestra hasta con un ángulo de 180° con una pérdida mínima en la velocidad y sin alterar su energía, estos electrones se denominan electrones retrodispersados (Figura 14 B) y poseen una energía aproximada a 50 eV, por lo tanto proporcionan información de regiones más profundas de la muestra. Además entre mayor sea el número atómico mayor emisión habrá, ocasionando que las áreas con elementos pesados brillen más en la imagen (http://cmrf.research.uiowa.edu).

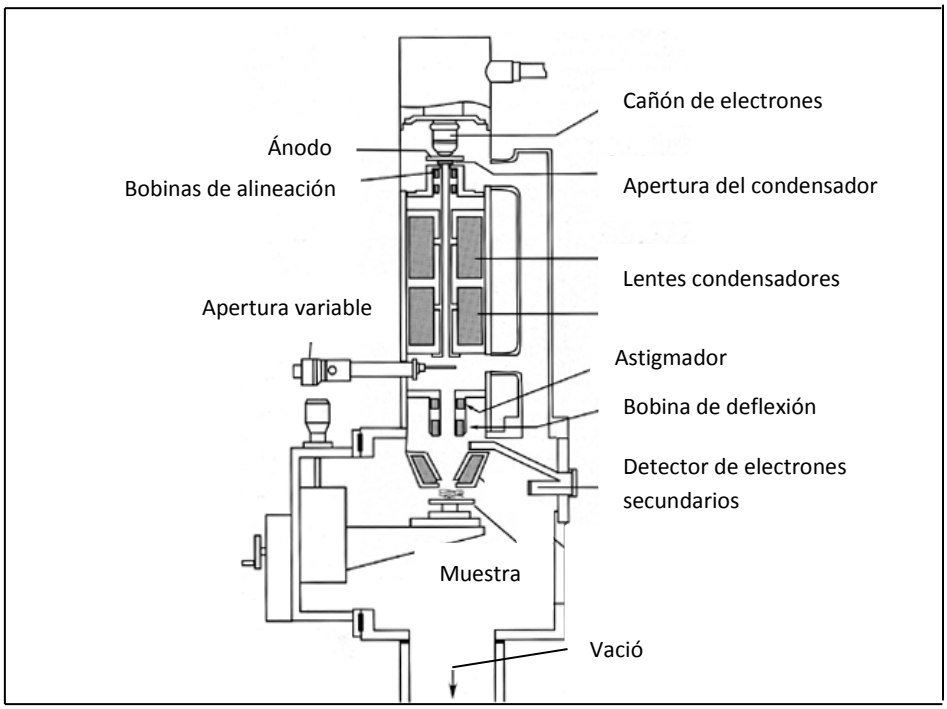


Figura 12. Componentes del microscopio electrónico de barrido. (Fuente: http://cmrf.research.uiowa.edu/scanning-electron-microscopy)

Debido a los eventos inelásticas se pueden generar varias señales, entre ellas los electrones secundarios, los electrones Auger (Figura 14 F,G y H) y los Rayos X (Figura 14 C, D y E).

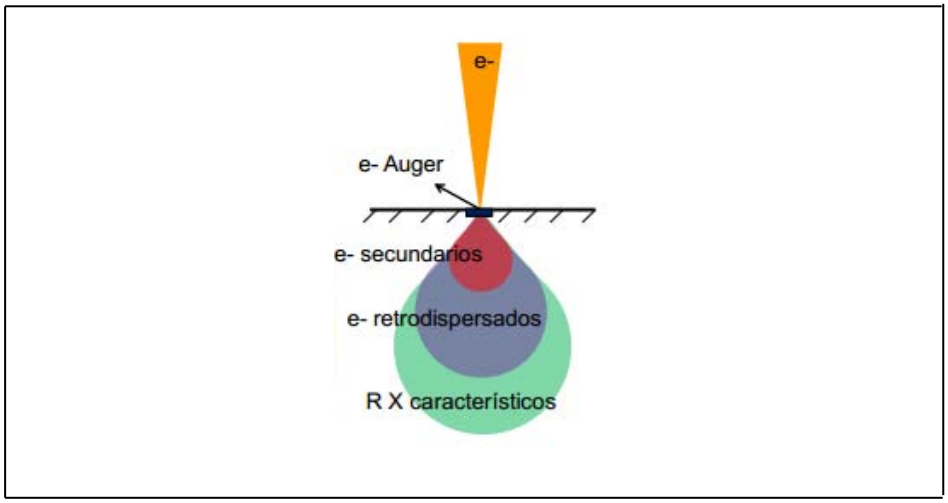


Figura 13. Profundidad de los electrones emitidos con respecto a la superficie de la muestra (Fuente: http://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/sem-sesion-12-de-noviembre.pdf)

En la dispersión inelástica, el electrón primario colisiona con un electrón de un átomo de la muestra ocasionando que el electrón primario cambie su dirección y ocurra una transferencia de energía a la muestra.

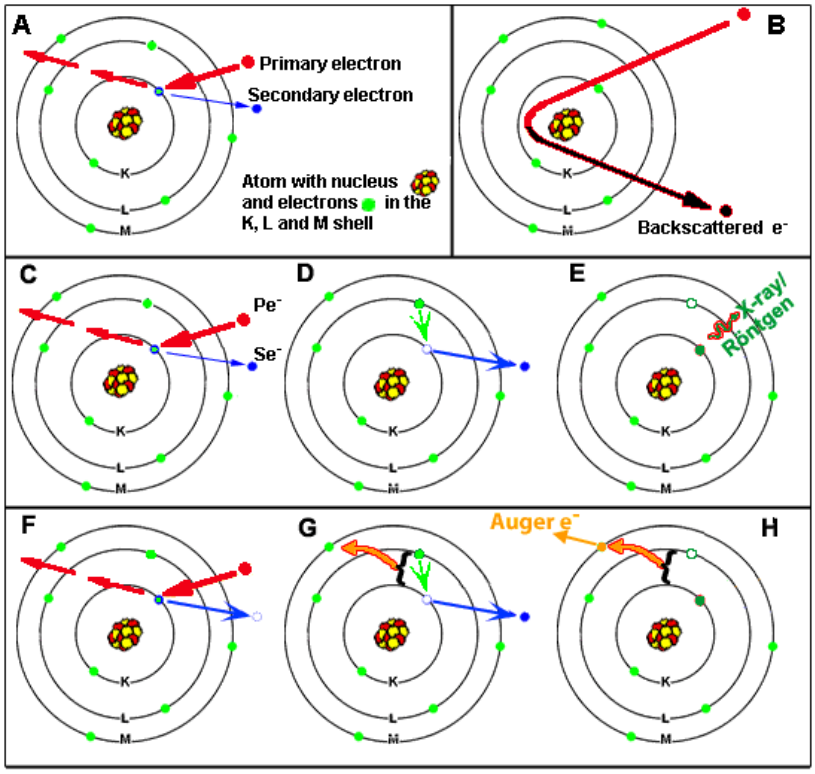


Figura 14. Emisiones elásticas e inelásticas en microscopía electrónica de barrido. A. electrones secundarios, B. Electrones retrodispersos, CDE. Rayos X y FGH. Electrones Auger. **(Fuente: http://www.vcbio.science.ru.nl/en/fesem/eds/)**

El electrón primario elimina a un electrón de su órbita, el electrón eliminado se denomina electrón secundario (Figura 14 A) el cual posee una energía menor a 50 eV. Cuando los electrones secundarios chocan con el detector, la energía eléctrica se convierte en fotones. Los fotones son dirigidos a un fotomultiplicador por medio de un tubo de luz, cada fotón da origen a un fotoelectrón y como consecuencia se obtiene una amplificación de la corriente debida a los electrones secundarios originales. Hay una correlación entre un punto escaneado en la muestra y un píxel en la pantalla de visualización (Renau y Faura, 1994).

Los electrones segundarios son los más utilizados en la configuración de medida del SEM siendo electrones extraídos de los átomos de la muestra por la interacción de los electrones incidentes con la banda de conducción de los átomos de la muestra.

El uso de las señales obtenidas dan información de la textura, tamaño, composición química, estructura y morfología, esta técnica es una poderosa herramienta en el estudio de materiales en diferentes campos como la geología, ciencias de materiales, metalúrgica, biología, química y medicina. El tipo de muestras que se puede medir son muy variadas, desde sólidos, polvos, metales, polímeros, películas delgadas pueden ser estudiadas; sin embargo, una condición importante es que la muestra sea conductora eléctrica como es el caso de los metales, para materiales poliméricos o biológicos se es necesario un depósito de un material conductor como oro (Au), Plata (Ag), Cobre (Cu) o Aluminio (Al) sobre la superficie del sustrato a medir.

5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DCS).

Es una técnica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia o muestra, cuando se mantiene a una temperatura constante durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un determinado intervalo de temperatura (Suriñach et al., 1992).

El propósito de la técnica es registrar la diferencia entre el cambio de la entalpía en la muestra y en un material inerte de referencia cuando estos se calientan. La muestra y la referencia se calientan independientemente pudiéndose medir directamente la diferencia en flujo de calor, si se detecta cualquier cambio térmico los calefactores individuales corregirán la temperatura para mantenerla igual en ambas cápsulas. Cuando ocurre un proceso exotérmico o endotérmico el instrumento compensa la energía para mantener la temperatura igual en cada cápsula (Suriñach et al., 1992; Sandoval et al., 2005).

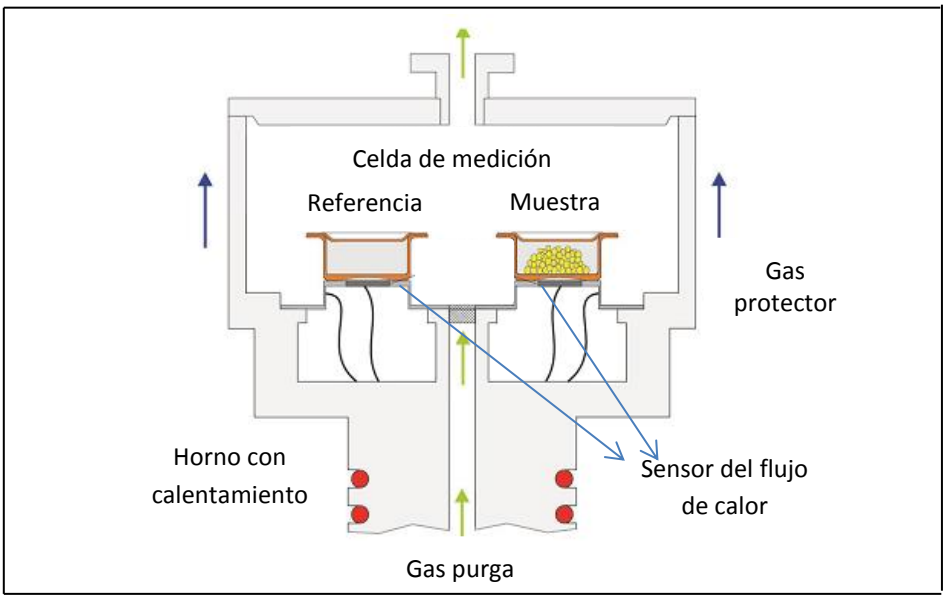


Figura 15. Representación gráfica de la celda del equipo de DSC. **(Fuente: http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/differential-scanning-calorimetry/dsc-214-polyma.html).**

Los datos se obtienen en diferenciales de calor (dH/dt) en función de la temperatura. Con estos datos se pueden obtener temperaturas y entalpías de transición o de reacción (Sandoval et al., 2005).

El equipo de DSC (Figura 15) se puede utilizar para medir todas las transformaciones o reacciones donde ocurre un cambio de energía, como las siguientes (Suriñach et al., 1992):

- Capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Cinética de cristalización de los materiales.

5.3 Difracción de Rayos X en polvos (DRX).

La Difracción de Rayos X proporciona el conocimiento de cómo están organizados los átomos en una estructura cristalina, lo que nos ayuda a comprender la síntesis, estructura y propiedades de los materiales. Los Rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero su longitud de onda en más corta. La unidad de medición en la región de los rayos x es el angstrom (Å), igual a 10^{-10} m y las longitudes de onda se encuentran entre 0.5 y 2.5 Å, mientras que la longitud de onda para la luz visible están en el orden de 6000 Å. (http://www.upct.es).

5.3.1 Tubos de Rayos X.

Los rayos X provienen de tubos sellados con ánodos de cobre o de molibdeno (Figura 16 A). Estos tubos consisten de una ampolleta de vidrio que en su interior se ha generado un vacío aproximadamente de 10^{-7} mmHg. En su interior se encuentra un cátodo (filamento) y un ánodo (placa metálica situada al frente del filamento generalmente de cobre). El cátodo es de wolfragmio, el cual es suficientemente resistente para aguantar la gran diferencia de potencial (50 kV) que existe entre el cátodo y el ánodo.

Se aplica al cátodo una corriente para liberar los electrones. Los electrones liberados por el filamento son acelerados en dirección al ánodo por medio de un diferencial de potencia del orden de 30.000 a 50.000 voltios (Cullity y Stock, 1956). Los electrones viajan hacia el ánodo y cuando llegan a la placa (cobre) se produce una colisión, emitiendo rayos X en todas direcciones. Después de que los rayos X salen del tubo se encuentran cuatro ventanas de salida diametralmente opuestas y situadas según las direcciones longitudinales transversales de la zona de la placa en la que inciden los electrones. Gracias a la disposición de las ventanas se obtienen dos pares de focos diferentes (Peréz, 2001).

La zona de la placa en donde inciden los electrones se denomina huella focal o de foco.

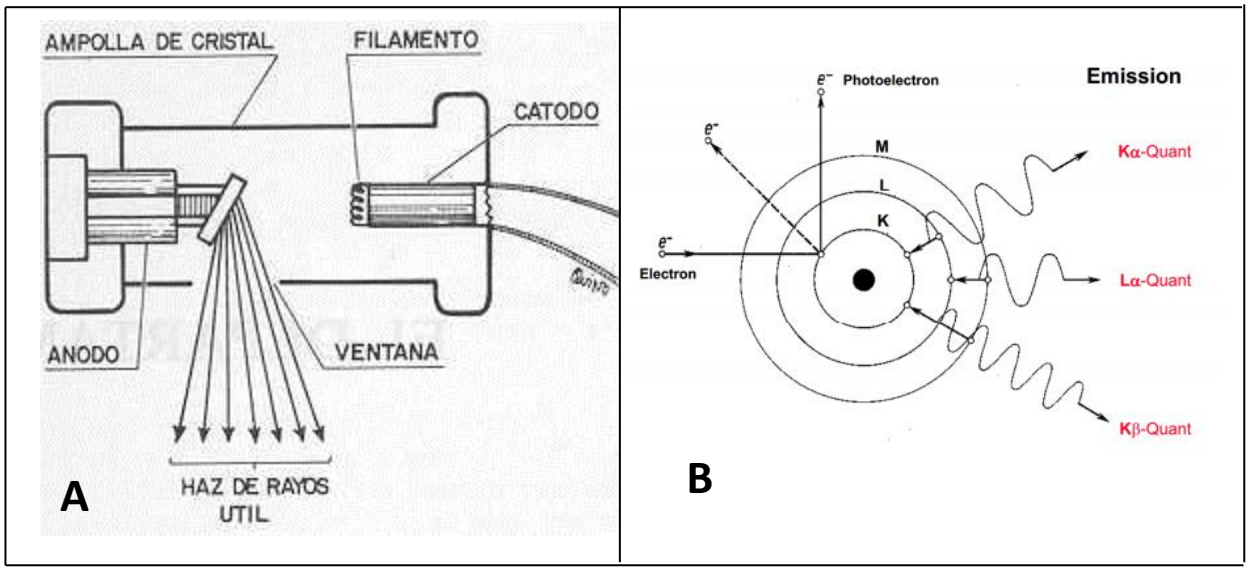


Figura 16. A. Tubo de Rayos X, B. Gerenación caracteristica de Rayos X. **(Fuente: http://queaprendemoshoy.com/como-se-generan-los-rayos-x/)**

5.3.2 Espectro de la radiación de un tubo de Rayos X.

Para tener una mejor compresión sobre la obtención de los rayos X es necesario considerar que un átomo consiste de un núcleo el cual está rodeado por electrones ubicados en varios orbitales (Figura 16 B). Si un electrón bombardea el objetivo con suficiente energía cinética, este puede sacar un electrón del orbital K dejando al átomo en un estado excitado de alta energía. La vacante del orbital K puede ser remplazada por un electrón proveniente de otro orbital (L o M) (Cullity y Stock, 1956).

El restablecimiento energético del electrón excitado proveniente del ánodo, se lleva acabó con la emisión de rayos X con una frecuencia la cual corresponde exactamente a la energía que necesita el electrón para volver a su estado inicial. Por lo tanto, estos rayos X poseen una longitud de onda exacta la cual se conoce como radiación característica. Las radiaciones características más importantes son las llamadas líneas K-alpha (K_α), donde los electrones caen a la capa más interna del átomo; además se produce todo un espectro de longitudes de ondas muy próximas entre sí, la cual se denomina radiación continua.

5.3.3 Interacción entra la materia y la radiación X.

Los rayos X interactúan con la materia a través de los electrones que la conforman. La interacción conlleva la producción de dos tipos generales de radiación: la radiación fluorescente y la radiación dispersa. La radiación fluorescente se origina a partir de la absorción fotoeléctrica que el material irradiado produce en la radiación incidente y está acompañado de liberación de electrones. La radiación dispersa se produce cuando la radiación electromagnética X alcanza a un electrón. Cuando se incide un haz de rayos X sobre un cristal (muestra), el haz choca con los átomos provocando que los electrones vibren en su trayectoria con una frecuencia idéntica a la radiación incidente, lo cual ocasiona que los electrones actúen como fuentes secundarias de nuevos frentes de onda de rayos X con la misma longitud y frecuencia (Peréz, 2001).

Cuando los rayos X inciden en una estructura cristalina tridimensional, debido a su periodicidad, se pueden tomar como muchos planos los cuales son paralelos entre sí y poseen con la misma separación y disposiciones atómicas. Los átomos del cristal ocasionan la dispersión de los rayos X debido a su nube electrónica originando un patrón de difracción regular como resultado de la interferencia constructiva o destructiva (Figura 17) de la radiación dispersada por todos los átomos. La interferencia constructiva viene regulada por la ecuación de Bragg.

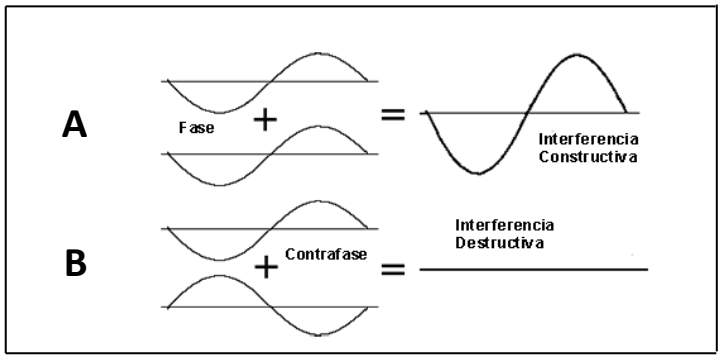


Figura 17. A. Interferencia constrictiva: dos ondas que poseen la misma longitud de onda y que se encuentran en fase después del evento de dispersión, B. Interferencia destructiva: dos ondas que tienen la misma longitud de onda pero se encuentran fuera de fase después del evento de dispersión. (Fuente: http://www.mibqyyo.com/articulos/2014/10/28/por-que-se-rompen-los-moviles/#/vanilla/discussion/embed/?vanilla_discussion_id=0)

Después de que la radiación es dispersada, esta es focalizada por el sistema óptico para que se puedan obtener niveles de energía elevados y ser distinguidos por el detector. Estos detectores pueden ser de dos tipos: los detectores de gas que se basan en la ionización de los átomos de un gas inerte a consecuencia de la energía de los rayos X

incidentes, generando electrones libres que son atraídos por un ánodo los cuales se traducen en la producción de una débil corriente eléctrica; esta corriente es representativa de las intensidades de los electrones incidentes. Los detectores de estado sólido se basan en las transferencias electrónicas que la incidencia de los fotones de la radiación X en elementos sólidos. La energía de los fotones incidentes desplaza a los electrones de la banda de valencia de la sustancia activa a niveles electrónicos más elevados, pero cuando los electrones regresan a su estado inicial emiten la energía absorbida en forma de radiación, correspondiendo su longitud de onda al espectro visible o ultravioleta. Esta radiación se transforma en energía eléctrica a partir de un fotocátodo y un tubo multiplicador (Peréz, 2001).

La Figura 18 muestra una gráfica del equipo de difracción de rayos X, donde ocurren los fenómenos anteriormente mencionados.

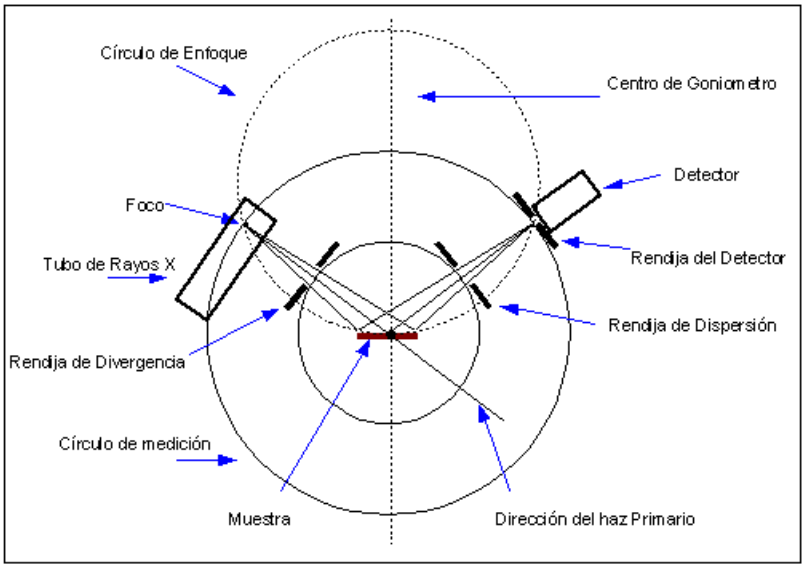


Figura 18. Grafica general del equipo de rayos x. (Fuente: http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.htm)

5.3.4 Ecuación de Bragg.

Al incidir un haz de rayos X sobre un material, una porción del haz se dispersa en todas direcciones debido a los electrones asociados a cada átomo o ión que se encuentre en el

camino del haz. Considerando un arreglo periódico de átomos que se encuentran organizados en dos planos A-A' y B-B' (Figura 19) y que poseen los mismos índices de Miller h, k y l y están separados por una distancia interplanar d_{hkl}. Asumiendo que un haz de rayos X de longitud de onda λ, paralelo, monocromático y coherente (en fase), incide en los dos planos con un ángulo θ; dos rayos del haz (1 y 2) son dispersados por los átomos P y Q. obteniendo una interferencia constructiva entre los rayos dispersados (1' y 2') a un ángulo θ con relación a los planos, si la diferencia de la longitud del camino recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2' (SQ+QT) es igual a un número n, de longitud de onda. (Barceinas y Juárez, 2010).

La reflexión de los rayos X provenientes de los planos de un cristal, se puede relacionar con la ecuación (4):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad (4)$$

n: número entero
λ: longitud de onda en angstroms
d: espacio interatómico en angstroms
θ: ángulo de difracción en grados

Para que una familia de planos cristalográficos difracte, la diferencia del camino recorrido por ondas dispersadas debe ser múltiplo entero de la longitud de onda (Ec. (5)):

$$SQ + QT = n\lambda = d_{hkl}\sin\theta + d_{hkl}\sin\theta = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad (5)$$

Cuando esta condición no se cumple, se obtiene interferencia destructiva que se representa en la Figura 17 B.

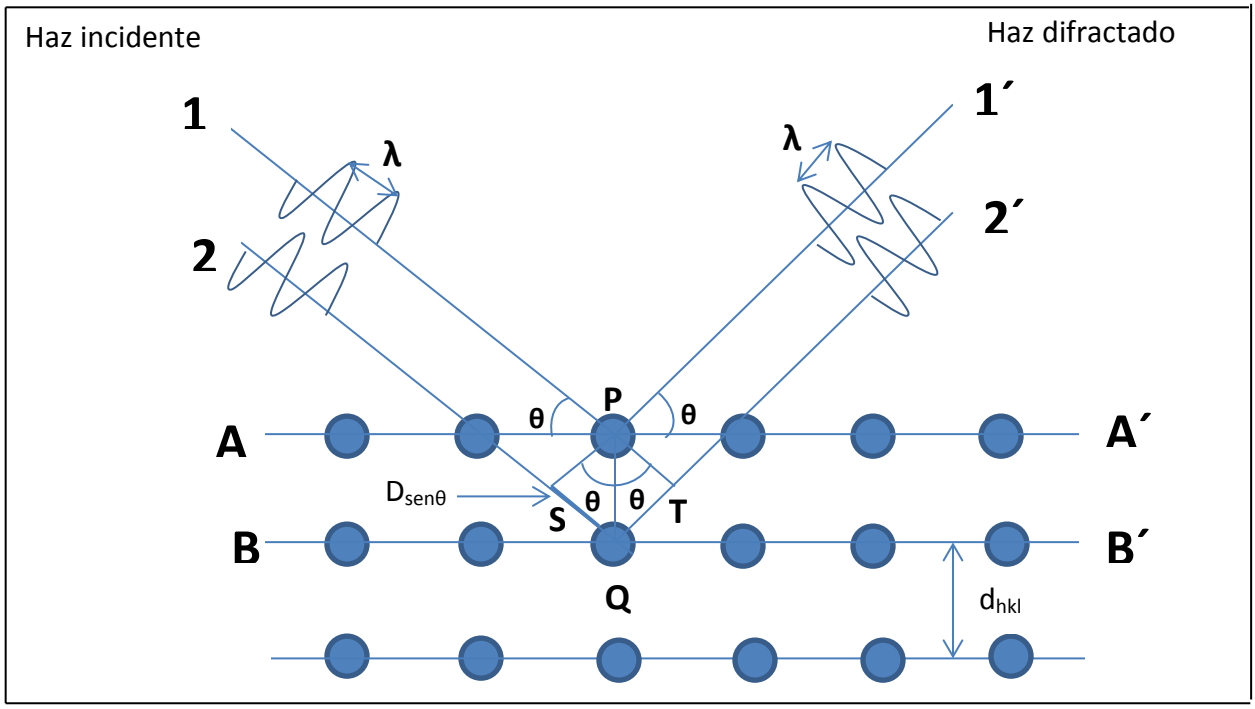


Figura 19. Difracción de rayos x por los planos de átomos A-A' y B-B'. **(Fuente http://www.scai.uma.es/servicios/aqcm/drx/drx.html).**

CAPÍTULO 6: MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 Materiales.

Las muestras usadas para el estudio del perfil de viscosidad de almidón de maíz fueron: almidón Newport (número 102102), amilopectina 70% lo que indica que es un almidón rico en amilopectina (pcode: 100952946) y amilosa 75% es un almidón rico en amilosa (lot: 64H1025, A-7043) Sigma Aldrich.

6.2 Químico proximal.

El almidón de maíz, la amilosa y la amilopectina fueron analizadas. La proteína cruda (Nx6.25) fue medida por micro-kjeldahl utilizando el método 46-13 (AACC, 2000); para determinar la humedad se usó el método 925.10 (AOAC, 2000). El contenido de material graso se obtuvo por medio del método 30-25 (AACC, 2000) y el porcentaje de fibra cruda se cuantifico por el método 978.10 (AOAC, 2000). Cada medición se realizó por triplicado.

6.3 Medición del perfil de viscosidad.

Los perfiles de viscosidad de las suspensiones de almidón fueron medidos usando un reómetro Anton Paar Modelo MCR 102, acoplado a una celda de almidones.

Los almidones empleados en el experimento fueron ajustados a un 12% de contenido de humedad. Se utilizaron 3 g de almidón y 18 mL de agua destilada en las mediciones de los perfiles de viscosidad los cuales fueron corridos con las siguientes condiciones: El sistema empiezo con una temperatura de 50 °C en la cual permaneció por 1 minuto. La rampa de calentamiento fue desde 50 °C a 90 °C con una duración de 5.3 minutos y se mantuvo la temperatura a 90 °C (isoterma) por 5.3 minutos. Posteriormente el sistema fue enfriado hasta 50 °C en 5.3 minutos y finalmente la temperatura se dejó constante por un minuto.

La condición de operación usada en los experimentos, teniendo en cuenta el número de Froude y el diámetro del impeler, fue trabajar con una velocidad angular de 193 rpm.

En orden al estudio de los cambios fisicoquímicos y morfológicos que toman lugar durante un perfil de viscosidad, el perfil de viscosidad característico fue obtenido para el almidón de maíz, amilopectina y amilosa. Los puntos críticos para cada uno de estos perfiles fueron determinados usando el criterio de la primera y segunda derivada.

La Figura 21 A a la C muestra un perfil de viscosidad característico para el almidón de maíz. El perfil de viscosidad se dividió en tres regiones: Región I, región II y región III. La región I corresponde al proceso de calentamiento el cual va desde 50 °C a 90 °C, la región II comprende la isoterma del perfil a 90 °C y la región III es la sección del enfriamiento de 90 °C a 50 °C. Al mismo tiempo en cada región, diferentes puntos fueron seleccionados teniendo en cuenta los cambios dramáticos percibidos en la primera y segunda derivada. En estos puntos, los cuales se exponen en la Figura 21 A, se realizó el estudio de los cambios morfológicos y fisicoquímicos.

Para el almidón de maíz, se realizó el estudió dividiendo el perfil de viscosidad en nueve puntos. Para la región I, el punto 1 fue corrido desde 0 a 202 s. El segundo experimento fue corrido desde 0 a 271 s (punto 2) en donde empiezan los cambios de la primera y segunda derivada. El punto 3, correspondiente al punto máximo de la primera derivada fue medido de 0 a 286 s y el cuarto experimento fue obtenido desde 0 a 340 s (punto 4) el cual corresponde al final del cambio de la primera derivada y al pico de viscosidad en el perfil. En esta región es claro que la gelatinización de la suspensión agua-almidón de maíz ocurre junto con el desarrollo de la viscosidad hasta el pico máximo.

La región II corresponde a la sección de la isoterma (90 °C) en el perfil de viscosidad, pero observando la primera y segunda derivada (Figura 21 B y C) no se percibió ningún cambio. Dos puntos en esta región fueron estudiados, el punto 5 (0 a 472 s) y el punto 6 (0 a 727 s). Se tuvo en cuenta que el punto 6 fue localizado en el llamado “Setback”.

El proceso de enfriado (90 °C a 50 °C) del perfil de viscosidad fue tenido en cuenta en la región III, en la primera y segunda derivada no presento cambios significativos. Esta región conlleva tres puntos (punto 7, 8 y 9) los cuales fueron seleccionados con el fin de explicar los factores que influencian el incremento en la viscosidad como resultado del enfriamiento. El punto 7 fue medido desde 0 a 868 s, el punto 8 desde 0 a 985 s y el punto 9 el cual es el fin del perfil de viscosidad de 0 a 1093 s.

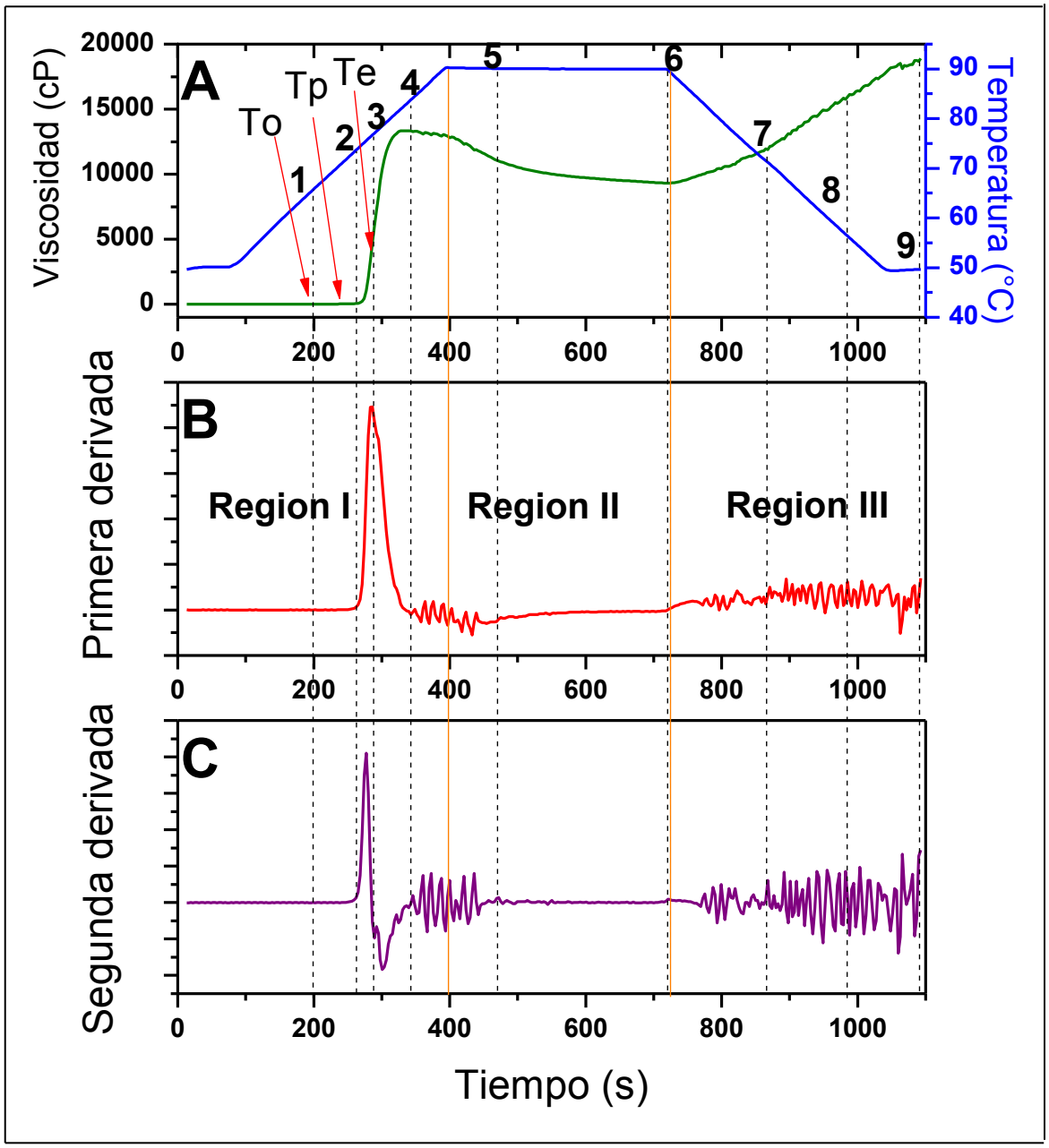


Figura 20. A. Perfil de viscosidad característico de la suspensión agua-almidón de maíz. B y C. Primera y segunda derivada del perfil de viscosidad usado para determinar los puntos críticos.

En orden al estudio de los cambios morfológicos, estructurales y térmicos que toman lugar durante el perfil de viscosidad para la amilopectina, este fue dividió en nueve puntos (Figura 22 A). Los puntos fueron seleccionados con el criterio de la primera y segunda derivada, las cuales se muestra en la Figura 22 B y C. La región I (Proceso de calentamiento 50 °C a 90 °C) comprende los puntos 1, 2, 3, 4 y 5; los puntos 6 y 7 pertenecen a la región II (isoterma) y el proceso de enfriamiento (región III) fue monitoreado con los puntos 8 y 9 (Figura 22 A). La obtención de las muestras en cada punto se realizó siguiendo el proceso mencionado anteriormente para el almidón de maíz, en la Tabla 4 se encuentra especificados los tiempos de corrido para cada punto con respecto a la amilopectina.

	Amilopectina	Amilosa
	Tiempo de medición para cada punto (s)	
Punto 1	0 a 166 s	0 a 154 s
Punto 2	0 a 241 s	0 a 244 s
Punto 3	0 a 265 s	0 a 355 s
Punto 4	0 a 289 s	0 a 403 s
Punto 5	0 a 328 s	0 a 583 s
Punto 6	0 a 469 s	0 a 871 s
Punto 7	0 a 679 s	0 a 1093 s
Punto 8	0 a 904 s	
Punto 9	0 a 1093 s	

Tabla 4. Tiempos de medición de cada punto para la amilopectina y la amilosa.

Para el estudio del perfil de viscosidad de la amilosa (Figura 22 D) fueron seleccionados 7 puntos, teniendo en cuenta los cambios presentes en la primera y segunda derivada (Figura 22 E y F). La región I comprende los puntos 1, 2 y 3; la isoterma del perfil (región II) posee los puntos 4 y 5, y para explicar el proceso de enfriamiento (región III) fueron elegidos los puntos 6 y 7 (Figura 22 D). Los experimentos fueron corridos como se indica en la Tabla 4 para cada punto.

Cuando la muestra llegaba al punto final (tiempo determinado), el reómetro era detenido inmediatamente. Después la muestra fue congelada en nitrógeno líquido para evitar algún cambio en las propiedades fisicoquímicas. Luego de congelada la muestra, está se secó usando un liofilizador Freezone 2.5, por 48 horas. Todas las muestras se secaron durante el mismo tiempo y en las mismas condiciones. Obtenidas las muestras secas se maceraron y fueron estudiadas mediante microscopia electrónica de barrido para

monitorear los cambios morfológicos sufridos durante el perfil de viscosidad del almidón de maíz, de la amilopectina y amilosa, Rayos X para observar cambios estructurales y los cambios térmicos se estudiaron mediante calorimetría diferencial de barrido.

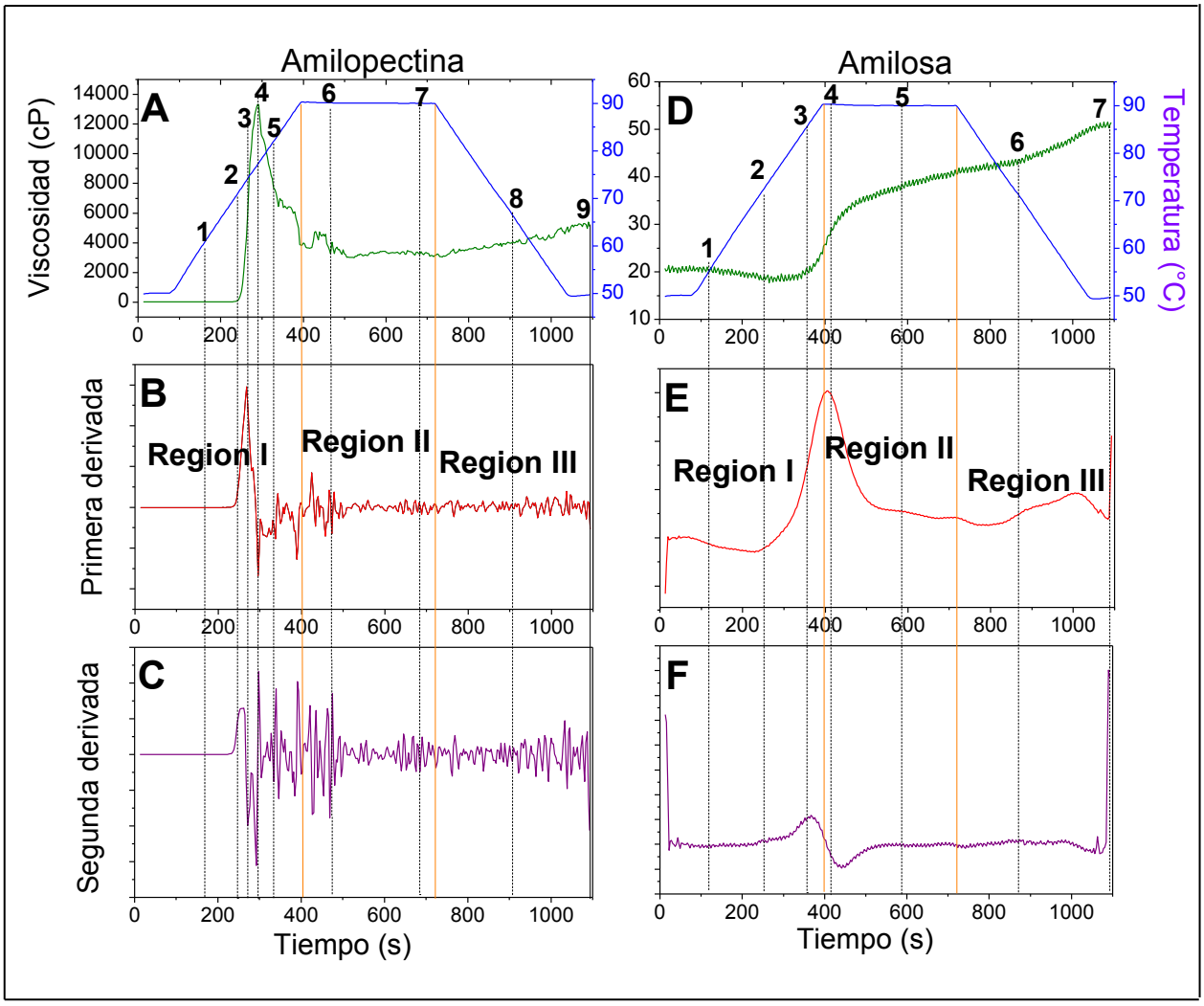


Figura 21. A, Perfil de viscosidad característico de la suspensión agua-amilopectina. B y C, Primera y segunda derivada del perfil de viscosidad correspondiente a la amilopectina. D, Perfil de viscosidad característico de la suspensión agua-amilosa. E y F, Primera y segunda derivada del perfil de viscosidad correspondiente a la amilosa.

6.4 Microscopia electrónica de barrido (siglas en ingles SEM).

El almidón de maíz, la amilopectina, la amilosa y los cambios morfológicos que presentan las muestras obtenidas en cada punto de los perfiles de viscosidad descritas anteriormente, fueron analizadas en un SEM modelo JOEL en alto vació. Las muestras se fijaron sobre portamuestras de aluminio con cinta doble grafito y se realizó un recubrimiento de oro por pulverización catódica (sputtering). El análisis fue efectuado empleando un voltaje de aceleración de 5kV, para evitar cualquier daño en la muestra debido al haz de electrones. Las imágenes de SEM fueron obtenidas con la señal de electrones secundarios.

6.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (siglas en ingles DSC)

Las curvas de DSC del almidón de maíz, amilopectina, amilosa y las muestras obtenidas en cada punto para diferentes tiempos y temperaturas en el perfil de viscosidad, fueron medidas usando un DSC 1 (Mettle Toledo) y los datos procesados mediante el software TA Instrument. El equipo fue calibrado con un estándar de Indio puro con un calor de fusión de 28.4 J/g y una temperatura de fusión de 156.66°C. En una charola, la muestra se preparó pesando 2.0±0.1 mg y adicionando 18 µL de agua destilada quedando con una humedad del 90%, posteriormente esta se selló herméticamente. Las muestras fueron corridas desde 30 °C a 110 °C a 7.5 °C/min. Una charola de aluminio vacía se utilizó como referencia. Durante las mediciones, el espacio que rodea la cámara de muestra fue llenada con nitrógeno seco. A partir de los datos obtenidos de las mediciones para cada muestra, se reportaron los valores mencionados como: temperatura de inicio (To), temperatura de pico (Tp), temperatura final (Te) y la entalpia de gelatinización (ΔH). Cada experimento se realizó por duplicado.

6.6 Difracción de Rayos X.

En orden al estudio de los cambios estructurales que toman lugar durante un perfil de viscosidad, el almidón de maíz, amilopectina y amilosa así como para las muestras

obtenidas a partir de cada perfil de viscosidad. Las muestras se molieron y tamizaron con una malla de 250 µm, después fueron empaquetadas densamente en un marco de aluminio. Los patrones de difracción de Rayos X de las muestras se realizaron en un difractograma (Rigaku Miniflex), el cual opero a 35 kV y 15 mA con una radiación de CuKα y una longitud de onda de 1.5406 Å. Las mediciones fueron hechas desde 5° a 60° en una escala de 2θ con un tamaño de paso de 0.05.

CAPÍTULO 7: RESULTADOS Y DISCUSIONES

7.1 Analizador rápido de viscosidad (RVA siglas en inglés).

Para estudiar el perfil de viscosidad de una suspensión de almidón es muy importante conocer el modelo matemático con el cual se rige el instrumento. Rushton et al. (1950) propuso una ecuación para determinar la viscosidad aparente en suspensiones, la cual obtuvo a partir del teorema de Pi-Buckingham.

Basándose en el desarrollo de Rushton et al. (1950), se realizó el siguiente análisis para llegar a la ecuación que rige la medición de la viscosidad, teniendo en cuenta las variables más importantes que se encuentran implícitas en una suspensión de partículas de almidón y que depende a la vez del equipo a utilizar. En el caso de un viscosímetro de impeler, las variables para el impeler, la copa y el fluido se muestran en la Figura 20.

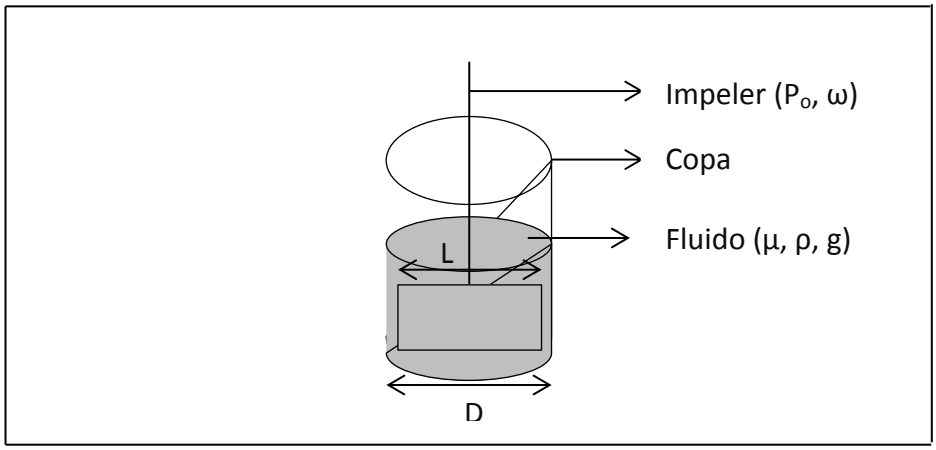


Figura 22. Representación gráfica de un viscosímetro de impeler.

En comparación con las variables definidas por Rushton et al. (1950), se considerarán menos variables las cuales se muestran a continuación con sus respectivas unidades dimensionales:

μ= Viscosidad dinámica (M/LT)

ω= Velocidad angular (1/T)

g= Gravedad (L/T^2)

P_o= Potencia (ML^2/T^3)

ρ= Densidad (M/L^3)

x= Distancia (L)

Teniendo en cuenta las seis variables y las tres unidades dimensionales, se proponen tres términos π adimensionales en los cuales se utiliza como referencia x, g y ρ:

$$\pi_1 = P_o\, x^a g^c \rho^d \qquad (6)$$

$$\pi_2 = \mu\, x^\alpha g^\delta \rho^\gamma \qquad (7)$$

$$\pi_3 = \omega\, x^A g^B \rho^D \qquad (8)$$

Los valores de los exponentes de los términos π pueden ser evaluados sustituyendo las dimensiones en las ecuaciones (6), (7) y (8):

- Para π_1

$$M^0L^0T^0 = \frac{ML^2}{T}\, L^a \frac{L^c}{T^{2c}} \frac{M^d}{L^{3d}} \quad \rightarrow \quad M^0 = M^{d+1};\ L^0 = L^{2+a+c-3d};\ T^0 = T^{-3-2c}$$

$$a = -\frac{7}{2}; c = -\frac{3}{2};\ d = -1$$

$$\pi_1 = \frac{P_o}{x^{\frac{7}{2}} g^{\frac{3}{2}} \rho} \qquad (9)$$

- Para π_2

$$M^0L^0T^0 = \frac{M}{LT}\,L^{\alpha}\frac{L^{\delta}}{T^{2\delta}}\frac{M^{\gamma}}{L^{3\gamma}} \quad \rightarrow \quad M^0 = M^{1+\gamma};\; L^0 = L^{\alpha+\delta-3\gamma-1};$$

$$T^0 = T^{-1-2\delta}$$

$$\gamma = -1; \delta = -\frac{1}{2};\; \alpha = -\frac{3}{2}$$

$$\pi_2 = \frac{\mu}{x^{\frac{3}{2}}\, g^{\frac{1}{2}}\, \rho} \qquad (10)$$

- Para π_3

$$M^0L^0T^0 = \frac{1}{T}\,L^{A}\frac{L^{B}}{T^{2B}}\frac{M^{D}}{L^{3D}} \quad \rightarrow \quad M^0 = M^{D};\; L^0 = L^{A+B-3D};$$

$$T^0 = T^{-1-2B}$$

$$A = \frac{1}{2}; B = -\frac{1}{2};\; D = 0$$

$$\pi_3 = \frac{\omega\, x^{\frac{1}{2}}}{g^{\frac{1}{2}}} \qquad (11)$$

Reorganizando los términos π adimensionales obtenidos en las ecuaciones (9), (10) y (11):

- Para π_3

$$\pi_3 = \frac{\omega\, x^{\frac{1}{2}}}{g^{\frac{1}{2}}} \qquad (12)$$

Elevando al cuadrado la Ec. (12)

$$\left[\pi_3 = \frac{\omega^2\, x}{g} = Fr\right] \qquad (13)$$

- Para π_2

$$\pi_2 = \frac{\mu}{x^{\frac{3}{2}}\, g^{\frac{1}{2}}\, \rho} \tag{14}$$

Despegando de la Ec. (13) $\frac{x}{g}$, obtenemos que:

$$\frac{x}{g} = \frac{Fr}{\omega^2} \;\rightarrow\; \left(\frac{x}{g}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{Fr^{\frac{1}{2}}}{\omega} \tag{15}$$

Multiplicando y dividiendo la Ec. (14) por $x^{\frac{1}{2}}$

$$\pi_2 = \frac{\mu}{x^{\frac{3}{2}}\, g^{\frac{1}{2}}\, \rho}\, \frac{x^{\frac{1}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}} \tag{16}$$

Reemplazando Ec. (15) en Ec. (16)

$$\pi_2 = \frac{\mu}{x^2\, \rho}\, \frac{Fr^{\frac{1}{2}}}{\omega} = Fr^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\rho \omega x^2}{\mu}\right)^{-1} \tag{17}$$

Donde $Re = \frac{\rho \omega x^2}{\mu}$

Por lo tanto la Ec. (17) se reescribe:

$$\left[\pi_2 = Fr^{\frac{1}{2}} Re^{-1}\right] \tag{18}$$

Con el término π_2 se halló el número de Reynolds, el cual es uno de los resultados obtenidos por Rushton et al. (1950).

- Para π_1

$$\pi_1 = \frac{P_o}{x^{\frac{7}{2}}\, g^{\frac{3}{2}}\, \rho} \tag{19}$$

Multiplicando y dividiendo la Ec. (19) por x

$$\pi_1 = \frac{P_o}{x^{\frac{7}{2}}\, g^{\frac{3}{2}}\, \rho}\, \frac{x}{x} = \frac{P_o\, x}{x^{\frac{9}{2}}\, g^{\frac{3}{2}}\, \rho} \tag{20}$$

Reorganizando los términos de la Ec. (20):

$$\pi_1 = \frac{P_o}{x^{\frac{9}{2}}\rho}\left(\frac{x^2}{g^3}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{P_o}{x^{\frac{9}{2}}\rho}\left[\frac{1}{x}\left(\frac{x^3}{g^3}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (21)$$

Despejando de la Ec. (13) $\frac{x}{g}$:

$$\frac{x}{g} = \frac{Fr}{\omega^2} \rightarrow \left(\frac{x}{g}\right)^3 = \left(\frac{Fr}{\omega^2}\right)^3 \qquad (22)$$

Reemplazando la Ec. (22) en la Ec. (21):

$$\pi_1 = \frac{P_o}{x^5\,\rho}\left(\frac{Fr}{\omega^2}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{P_o}{x^5\,\omega^3\rho}\,Fr^{\frac{3}{2}} \qquad (23)$$

Donde $N_p = \frac{P_o}{x^5\,\omega^3\rho}$

A partir del término π_1 se obtuvo el número de potencia planteado por Rushton et al. (1950).

Despejando del número de Reynolds

$$\rho\omega x^2 = \mu\,Re \qquad (24)$$

Multiplicando la Ec. (24) por $\omega^2 x^3$

$$\rho\omega^3 x^5 = \mu\,Re\,\omega^2 x^3 \qquad (25)$$

Reemplazando la Ec. (25) en la Ec. (23)

$$\left[\pi_1 = \frac{P_o}{x^3\omega^2\mu}\,Fr^{\frac{3}{2}}\,Re^{-1}\right] \qquad (26)$$

Definiendo π_1 como función de π_2 y π_3

$$f(\pi_1, \pi_2, \pi_3) = 0$$

$$\pi_1 = Kc\ (\pi_2 \pi_3)$$

Por lo anterior se obtiene la siguiente expresión utilizando el término π_1 de la Ec. (23):

$$P_o = Kc\ \rho\, \omega^3\, x^5\ Re^{-1} \qquad (27)$$

La ecuación (27) fue obtenida por Rushton et al. (1950), aunque presenta una diferencia debido a que no se tuvo en cuenta las unidades de la ρ presente en el N_p y por esta razón la ecuación anterior no tiene la variable gravedad.

Definiendo π_1 como función de π_2 y π_3 utilizando la Ec. (26)

$$P_o = Kc\ \mu\, \omega^2\, x^3\, Fr^{-\frac{3}{2}}\, Re \qquad (28)$$

Despejando μ de la Ec. (28)

$$\left[\mu = \frac{P_o}{Kc\ \omega^2\, x^3} Fr^{\frac{3}{2}}\, Re^{-1}\right] \qquad (29)$$

Suponiendo Fr=1 y Re=1 en la Ec. (29)

Cuando el número de Froude es igual a uno las fuerzas centrífugas y las gravitacionales se compensan entre sí evitado, de esta forma, que las partículas de almidón se precipiten. Es por eso que una elección adecuada entre las dimensiones del impeler y la velocidad de operación deben satisfacer la condición: *Fr* = 1. Además se debe tener en cuenta que en el caso más simple en donde el flujo es alrededor de una esfera, a bajos números de Reynolds (Re ≤ 2) el flujo alrededor de la esfera permanece aerodinámico obteniéndose así un flujo uniforme (Abbas et al., 2014). De esta manera, debe buscarse además que Re =1. En este caso se obtiene la relación entre la viscosidad y la potencia suministrada al viscosímetro:

$$\mu = \frac{P_o}{Kc\ \omega^2\ x^3} \qquad (30)$$

La Ec. (30) fue reportada por Acosta et al (2011). Esta ecuación permite determinar la viscosidad aparente de una suspensión de almidón mediante un monitoreo de cambios en el voltaje debido a que el impeler gira a velocidad constante durante toda la medición. Cuando la muestra aumenta su fricción, a medida que aumenta la temperatura, esta se opone al movimiento, por lo tanto el equipo debe suministrar más potencia para mantener la velocidad del impeler constante.

A partir del número de Froude (Ec. (13)) y teniendo en cuenta la condición planteada para obtener la Ec. (30), Fr= 1, podemos hallar la velocidad angular con la que debe trabajar el equipo para evitar la precipitación de las partículas y tener una agitación homogénea (Ec. (31)):

$$Fr = \frac{\omega^2\ x}{g} = 1 \qquad (31)$$

Donde x es el diámetro del impeler que en el equipo usado es de 0,024 *m* y *g* es la gravedad 9,81 *m/s*^{2}. Despejando ω:

$$\omega = \sqrt{\frac{g}{x}} = \sqrt{\frac{9.81 * 3600}{2^2\pi^2 * 0{,}024}} = 193\ rpm$$

193 rpm es la velocidad a usar en los experimentos.

7.2 Químico proximal.

El contenido de proteína en el almidón de maíz fue de 0.67±0.05%, grasa 0.15±0.02% y el contenido de fibra no fue detectado. Para el almidón rico en amilosa, el contenido de proteína fue 0.60±0.12%, grasa 0.22±0.06% y la fibra no fue detectada; mientras que para el almidón rico en amilopectina, el contenido de proteína fue de0.33±0.05%, grasa 0.22±0.04% y no se detectó fibra. Estos resultados son muy importantes, ya que en este caso el perfil de viscosidad solo se ve afectado por los diferentes contenidos de amilosa y amilopectina que contienen los respectivos almidones y la proteína podría desempeñar un papel secundario.

7.3 Perfiles de viscosidad usando diferentes velocidades angulares.

En orden a analizar el efecto de la velocidad angular, se realizó un barrido utilizando diferentes velocidades. La Figura 23 A muestra los perfiles de viscosidad corridos a diferentes velocidades (160 a 226 rpm). Los perfiles de viscosidad se realizaron como se mencionó en la sección 6.3.

En la Figura 23 A se observó que para tiempos menores a 280 s no hay diferencias en los perfiles de viscosidad en función de la velocidad del impeler. En estos perfiles un cambio drástico ocurre en un rango de tiempo entre 300-400 s, presentándose una disminución en los valores del pico de viscosidad al aumentar la velocidad del impeler. También exhibió un aumento en lo que actualmente se conoce como el “breakdown” y el “setback” con la disminución de la velocidad.

Para determinar la influencia de las rpm en el experimento, pero teniendo en cuenta las condiciones impuestas por el número de Froude, se hizo un análisis del comportamiento de la primera derivada como una función de los rpm con respecto a los valores de pico de viscosidad (Figura 23 B).

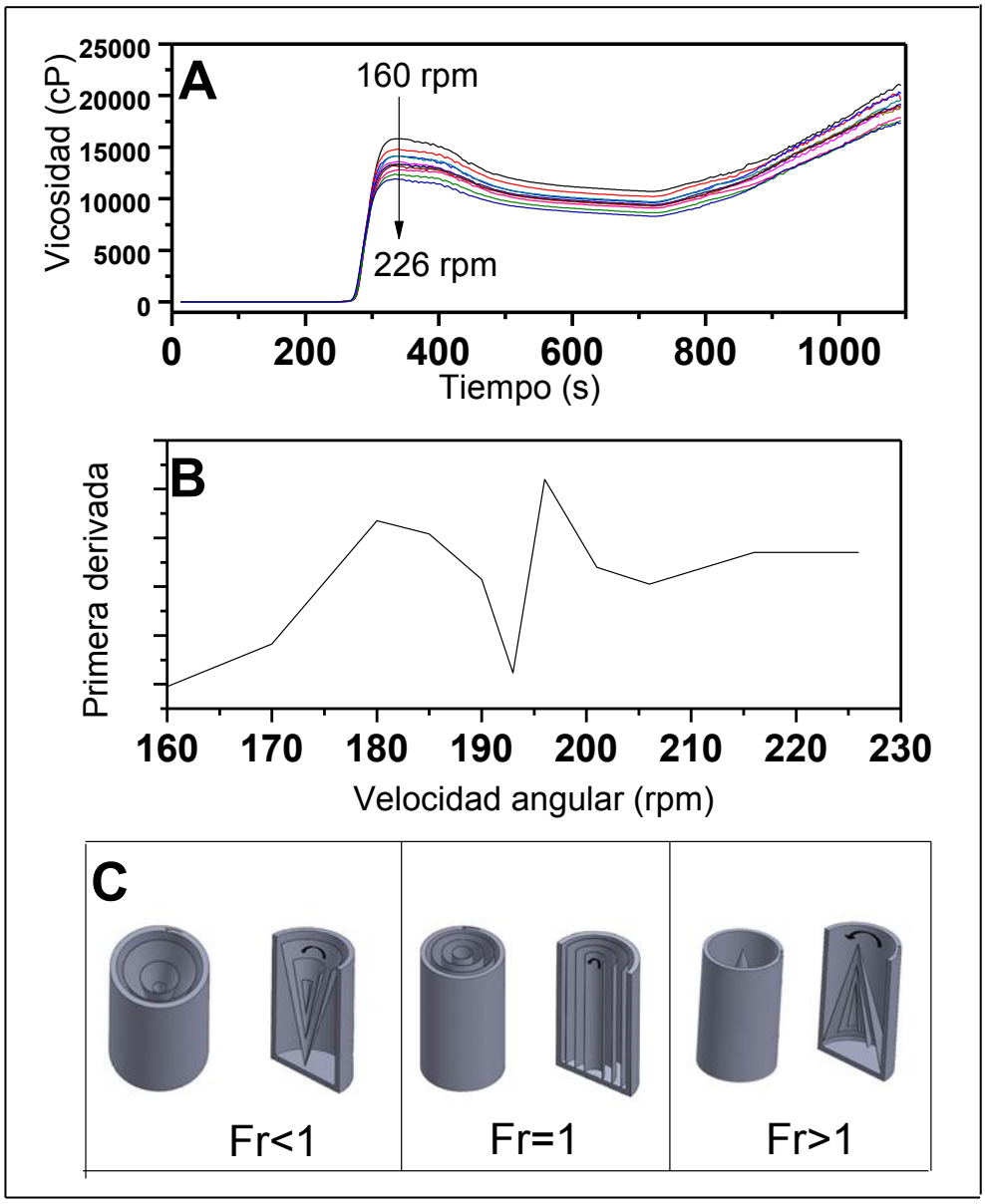


Figura 23. A. Característica del perfil de viscosidad para el almidón Newport a diferente velocidades angulares (160 a 226 rpm), B. Primera derivada de los valores del pico de viscosidad vs rpm, C. Representación esquemática de los fluidos bajo agitación para Fr<1, Fr=1, Fr>1 respectivamente.

La primera derivada de los valores del pico de viscosidad en función de la velocidad del impeler se muestra en la Figura 23 B, se evidencia un punto mínimo localizado alrededor de 193 rpm lo cual está de acuerdo con los rpm obtenidos usando el número de Froude (Fr=1). La Figura 23 C es una representación esquemática en 3D del movimiento del fluido para los diferentes casos del número de Froude y claramente muestra la existe de planos paralelos moviéndose alrededor del contenedor cuando Fr=1. Acorde a los resultados anteriormente mencionados, es claro que el sistema es capaz de trabajar con cualquier velocidad de impeler pero existe una única velocidad en la cual el perfil de viscosidad tiene un sentido físico.

7.4 Análisis de SEM, Difracción de Rayos X y DSC para los almidones aislados.

Una caracterización fisicoquímica básica fue llevada a cabo en este trabajo para los almidones aislado, con el fin de poseer un punto de referencia y así poder realizar comparaciones con las diferentes etapas evaluadas durante el perfil de viscosidad.

Por lo anterior, los almidones aislados de almidón de maíz, amilopectina y amilosa se les realizaron una caracterización previa morfológica utilizando SEM (Figura 24), las imágenes fueron tomadas a 1500x y 3500x. La Figura 24 A y B correspondientes al almidón de maíz, mostró una morfología de gránulos en forma de polihedro y algunos esféricos entre 4 a 12 µm. La misma morfología fue observada en los almidones de maíz ricos en amilopectina (Figura 24 C y D), mientras los almidones de maíz ricos en amilosa exhibieron gránulos esféricos y tubulares entre 4 y 15 µm (Figura 24 E y F). Las imágenes de SEM evidencian que la amilosa y la amilopectina (Sigma Aldrich) no son como tal macromolécula aislada sino que son almidones que poseen más porcentaje de uno de estos compuestos.

El proceso de extracción de los almidones fue eficiente debido a que las imágenes no presentan matriz proteica (muy común en los almidones de maíz) ni fibra.

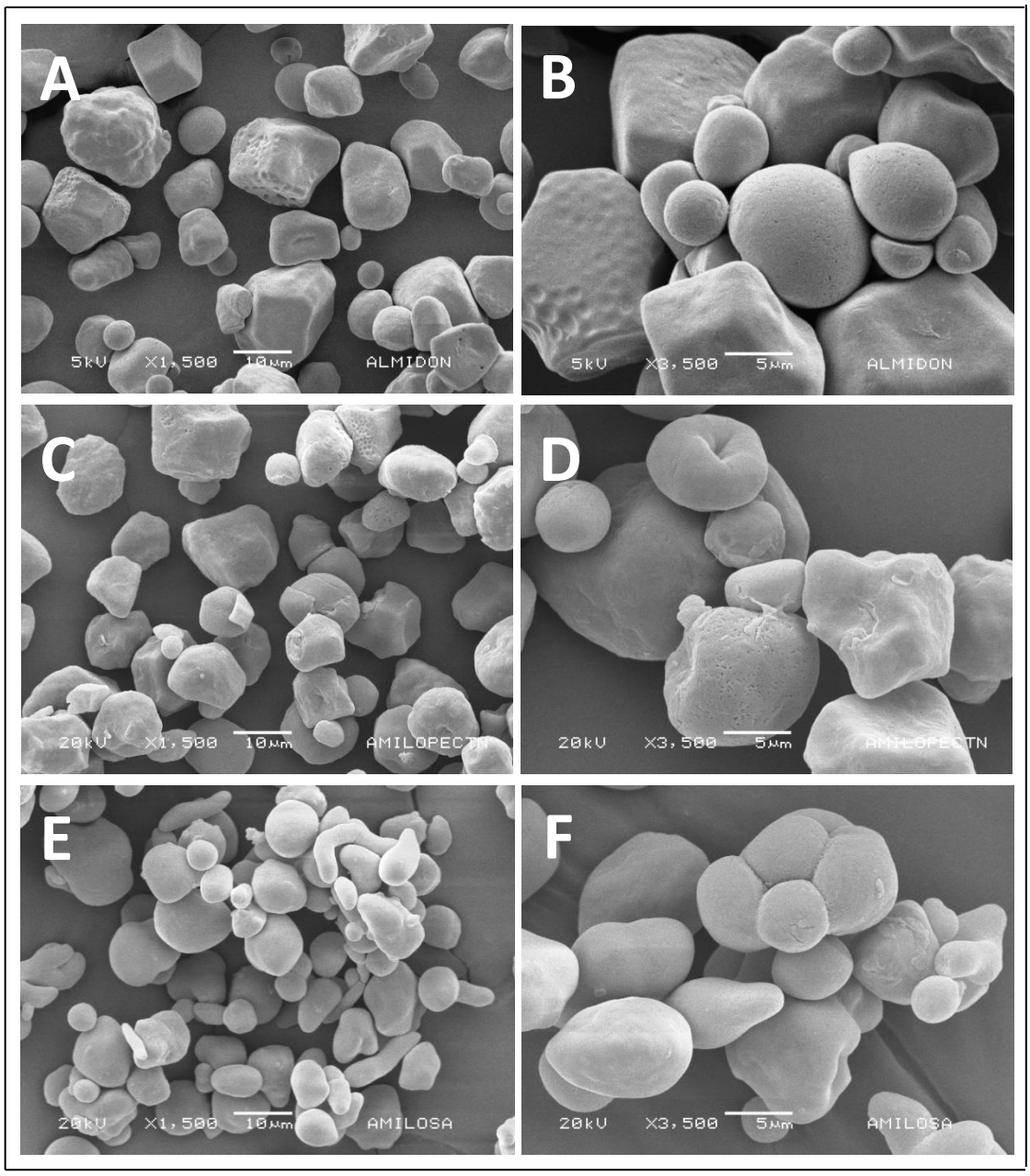


Figura 24. Imágenes de microscopia electrónica de barrido de los almidones aislados. A y B almidones de maíz, C y D almidones de maíz ricos en amilopectina, E y F almidones de maíz ricos en amilopectina.

De igual forma se corrió DSC con el fin de obtener la temperatura de gelatinización del almidón de maíz, amilopectina y amilosa. La Figura 25 A, B y C muestra los termogramas de los almidones respectivamente. En el caso de la suspensión almidón de maíz-agua

(Figura 25 A), esta se caracterizó por presentar un pico endotérmico a 70.51 °C (Tp) que corresponde a la temperatura de gelatinización; la transición térmica comenzó en 64.65 °C la cual es definida como To y el final de la transición (Te) fue a 75.64 °C. Para el almidón rico en amilopectina, la figura 25 B muestra el termograma donde se observan los siguientes valores: To=64.67 °C, Tp=68.88 °C y Te=74.16 °C. Mientras que para el almidón rico en amilosa (Figura 25 C) no se observó pico endotérmico lo que indicó que no se produjo ninguna transición, esto puede ser debido a que la amilosa actúa restringiendo el hinchamiento de los gránulos (Varavinit et al., 2003). Entre la temperatura de gelatinización del almidón de maíz y de amilopectina hay una diferencia de 0.63 °C la cual no es significativa.

La Figura 25 D, E y F muestran los patrones de difracción de rayos X del almidón de maíz, amilopectina y amilasa; estos son tomados como referencia para el estudio de la transformación estructural en las muestran debido al proceso térmico durante el perfil de viscosidad. El almidón de maíz y la amilopectina exhibieron un patrón de difracción de rayos X de un almidón tipo A (Figura 25 D y E), esto se determinó usando el PDF#43-1858 (Imberty et al., 1988). En contraste, el almidón rico en amilosa (Figura 25 F) presentó un patrón de difracción de rayos X correspondiente a un almidón tipo B según el PDF#31-1536 (Pfannemüller et al., 1977).

7.5 Análisis de SEM, Difracción de Rayos X y DSC durante el perfil de viscosidad del almidón de maíz.

El perfil de viscosidad para la suspensión de almidón de maíz-agua se mostró en la Figura 21 A. Los cambios percibidos durante este son gobernados por los cambios físicos (morfología, gelatinización) y químicos (interacción entre las macromoléculas y el solvente) como resultado del calentamiento y de la velocidad de cizallamiento de la muestra durante el experimento, teniendo en cuenta las condiciones experimentales del número de Froude.

Los cambios en la morfología del sistema como función de la temperatura y del tiempo durante el perfil de viscosidad se estudiaron en detalle usando imágenes de SEM tomadas a 1500x y 3500x de magnificación.

Como se mencionó anteriormente para el análisis del perfil de viscosidad mostrado en la Figura 21 A (sección 6.3) fue dividido en tres regiones:

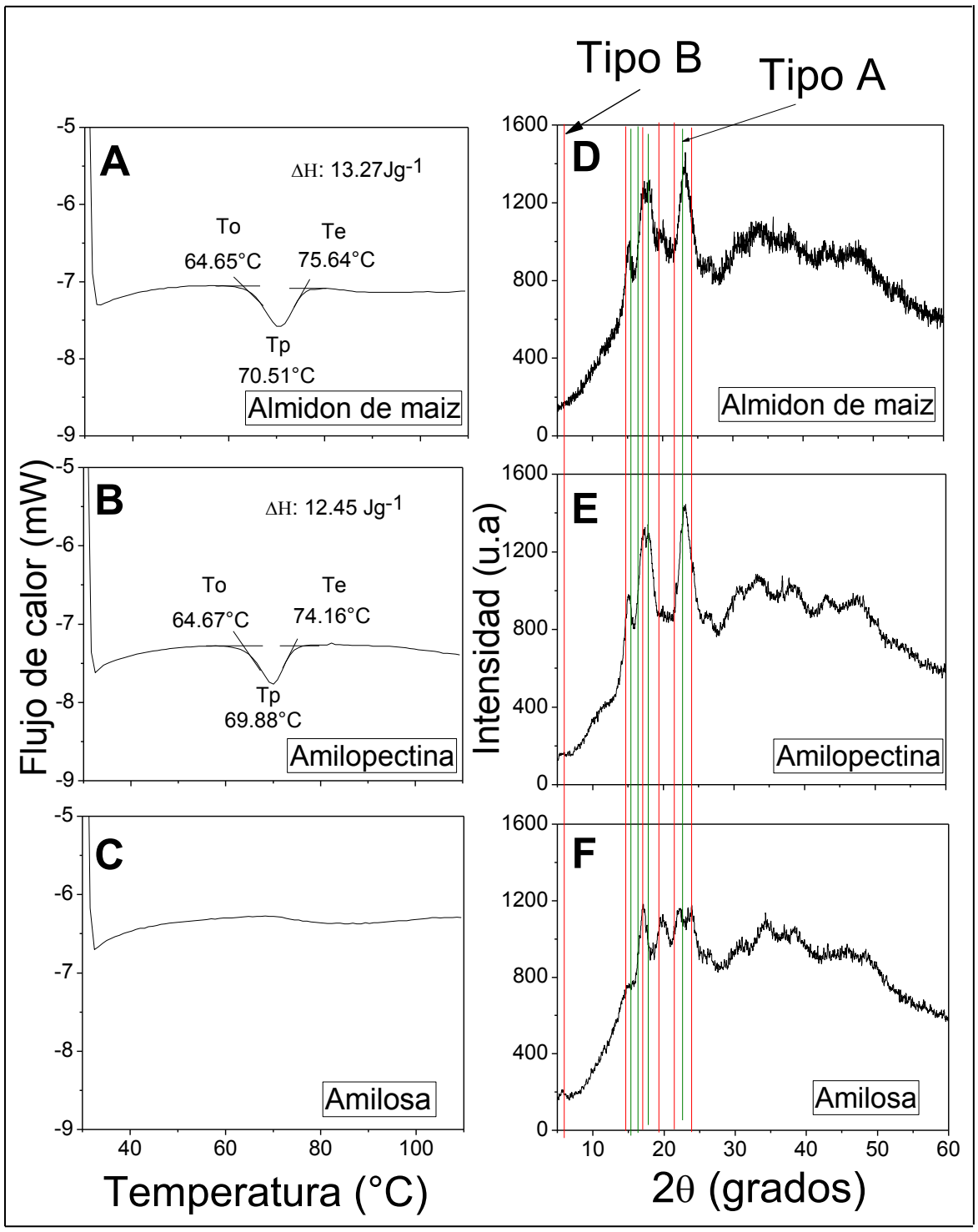


Figura 25. A, B y C termogramas del almidón de maíz, amilopectina y amilosa; D, E y F muestra sus patrones de difracción de rayos X respectivamente.

Para la región I correspondiente a la rampa de calentamiento (Figura 21 A), la Figura 26 A y B muestra las imágenes de los gránulos de almidón de maíz para el punto 1 tomada a 66.12 °C. A esta temperatura los gránulos conservan la morfología poliédrica y permanecen separados, aunque algunos gránulos empiezan a exhibir micro agujeros. Por inspección directa de la Figura 25 A, este punto se encuentra localizado al comienzo de la transición térmica (To= 64.65 °C).

El punto 2 fue tomado a 74.81 °C, en la Figura 26 C y D se puede observar que los gránulos exhiben unos tipos de "brazos" los cuales interconectan a otros gránulos. Estos "brazos" son formados por la exudación de la amilosa y amilopectina además de la fracción de proteína y grasa. Este punto se encuentra después de la temperatura de gelatinización (70.51 °C) (Figura 25 A) y las imágenes de SEM mostraron un cambio en la morfología de los gránulos, sin embargo no se percibió un cambio significativo que se refleje en la viscosidad aparente; por lo tanto el reómetro no es un equipo que sea sensible para determinar la Tp y/o el proceso de hinchamiento. Este punto todavía se encuentra localizado en el pico endotérmico mostrado en la Figura 25 A.

La muestra tomada a 76.70 °C corresponde al punto 3, las imágenes de SEM de este punto se muestran en la Figura 26 E y F. Es notable que a esta temperatura los gránulos de almidón no mantiene su morfología original, pero aparecen unas estructuras en forma de "donut" como resultado del calentamiento y de la agitación aplicada a los gránulos de almidón exudados. Estas "donuts" están interconectadas entre sí ocasionando que el flujo del sistema sea menor en comparación con la suspensión de partículas inicial, este fenómeno se ve reflejado en un aumento en la viscosidad debido a que el reómetro tiene que proporcionar más corriente para mover el sistema y mantener la misma velocidad angular. Este punto coincide con el pico máximo de la primera derivada (Figura 21 B) del perfil de viscosidad, lo cual indica que este es un punto crítico que al relacionarlo con las imágenes de SEM evidencia un fuerte cambio en la morfología de la muestra desde gránulos hinchados a "donuts". Además, acorde con el termograma mostrado en la figura 25 A, el punto 3 ya se encuentra fuera del pico endotérmico y los gránulo de almidón en estas condiciones no conserva su forma original o hinchada lo cual significa que no hay presencia de micropartículas en esta parte del perfil de viscosidad por el contrario la amilosa y amilopectina se encuentran fuera del gránulo original.

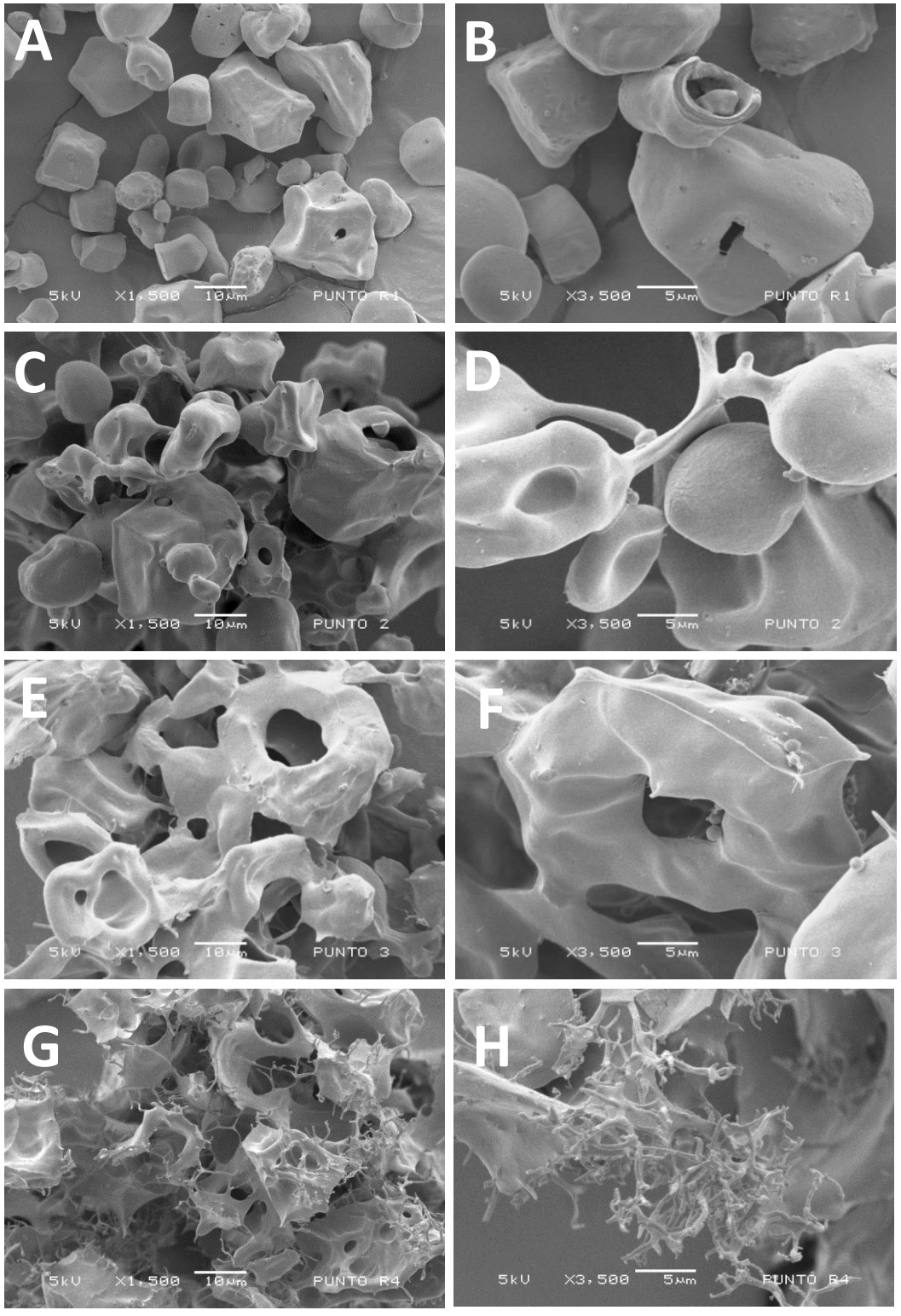


Figura 26. Imágenes de SEM de los cambios morfológicos para la región I (punto 1, 2, 3 y 4) del perfil de viscosidad del almidón de maíz.

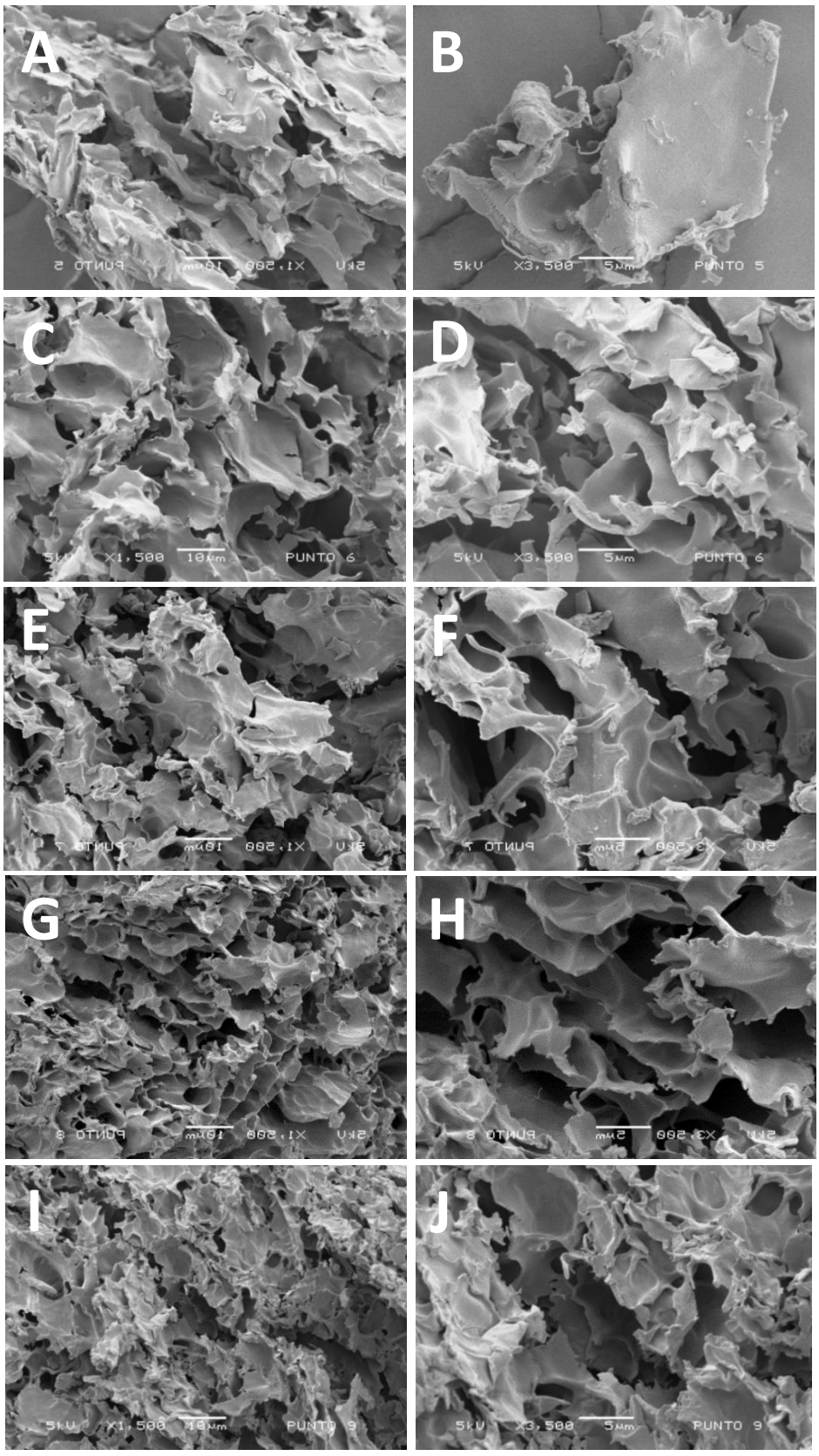


Figura 27. Imágenes de SEM de los cambios morfológicos sufrido durante la región II (puntos 5 y 6) y la región III (puntos 7,8 y 9) para el perfil de viscosidad del almidón de maíz.

Punto 4, pico de viscosidad (Figura 26 G y H): debido a que la temperatura del sistema aumentó desde el punto 3 al 4 y que el sistema sigue siendo agitado lo cual implica una disipación de energía en forma de transición de fase y de calor, todo esto influye en los cambios morfológicos lo cual es percibido en las imágenes de SEM donde se observa el paso de "donuts" a "flakes". Mirando en detalle la Figura 26 H, esta muestra la formación de una red filamentosa la cual interconecta los "flakes". Como se mencionó anteriormente esta nueva morfología ocasiona que el sistema no fluya con facilidad y más teniendo en cuenta estas interconexiones. Estos filamentos fueron reportados por Miller et al. (1973) para el almidón de trigo, de acuerdo con los autores el incremento en la viscosidad está gobernada por la exudación de los componentes del almidón y la formación de una red filamentosa. Como se puedo ver en las imágenes de SEM en el pico de viscosidad (punto 4) no hay presencia de gránulos de almidón y estos resultados no están de acuerdo con lo reportado en el manual de RVA (Crosbie et al., 2007) en el cual reportan un equilibrio entre los almidones hinchados, el rompimiento de los almidones y las macromoléculas lixiviadas; acorde a Singh et al. (2014) el pico de viscosidad refleja el punto de hinchamiento máximo de los gránulos de almidón, otra definición que no concuerda con los resultados obtenidos.

En resumen, para la región I es evidente que el proceso de gelatinización todo lugar en un rango de temperatura. Además las propiedades del gel están gobernadas no solo por los cambios térmicos sino también por los morfológicos los cuales juegan un rol muy importante en el perfil de viscosidad. El proceso en los cambios morfológicos empieza con un sistema almidón-agua que posteriormente pasa a un sistema con gránulos de almidón interconectados por biopolímeros; este sistema es transformado a "donuts" conectadas entre ellas y finalmente el sistema queda en "flakes" los cuales están interconectados por unos filamentos formando una red.

Para la región II (Figura 27 A a la D) la cual comprende la isoterma, un decrecimiento en la viscosidad aparente (puntos 5 y 6, Figura 21 A) es evidente. Acorde a Dengate (1984) la disminución en la viscosidad es debida a la ruptura de los gránulos de almidón a altas temperaturas, pero observando la Figura 26 C a la F la desintegración de los gránulos de almidón ocurre durante el proceso de gelatinización (pico endotérmico, Figura 25 A). Una explicación del porque la viscosidad disminuye está basada en los cambios morfológicos: el sistema pasa de ser una red filamentosa que interconecta los "flakes" a tener un sistema organizado lineal de "flakes" en forma de capas paralelas, lo cual es resultado de la agitación aplicada. Este fenómeno en la región isotérmica produce la reducción en la viscosidad aparente además hay que tener en cuenta que la alineación de los "flakes"

provoca una reducción en el esfuerzo de corte (disminución de la fricción entre las capas), haciendo posible que el sistema aumente su fluidez.

El punto 6 se encuentre en la región II y corresponde al llamado en la literatura como el Breakdown, la Figura 27 C y D no muestran la evidencia de algún gránulo de almidón por lo tanto las definiciones actuales (Vandeputte et al., 2003; Singh y Singh, 2007) no concuerda con los resultados obtenidos en este estudio. Usando el estudio de los cambios morfológicos en la isoterma, es evidente que el llamado breakdown ocurre por el total alineamiento de los "flakes" dando como resultado la disminución del esfuerzo de corte y por lo tanto en la viscosidad aparente.

Los punto 7, 8 y 9 (pertenecientes a la región III) fueron localizados en el proceso de enfriamiento, el sistema permanece con la misma morfología en forma de "flakes" alineados la cual se muestra en la Figura 27 E a la J. En esta región ocurre un aumento en la viscosidad aparente debido a la reducción de la energía interna total del sistema (decrecimiento de la temperatura), lo que ocasiona el incremento del esfuerzo del corte y la fricción entre las capas formadas por los "flakes". En términos del funcionamiento del equipo, este tiene que incrementar la potencia e introducir más energía al sistema para poder mantener la misma velocidad angular usada durante toda la prueba.

Los cambios morfológicos de la suspensión almidón de maíz-agua como resultado de la temperatura pueden ser correlacionados con los cambios en la estructura determinados por difracción de rayos X y con los cambios en la transición térmica determinados usando DSC. La Figura 28 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras congeladas tomadas en cada uno de los puntos descritos en la Figura 21 A. El punto 1 se encuentra localizado en el comienzo del pico endotérmico (Figura 25 A), el almidón se halla entero a esta temperatura (Figura 26 A y B) y exhibe una estructura semicristalina como se observa en la Figura 28 A lo que indica que no ha ocurrido la gelatinización. Para el punto 2 (ver Figura 26 C y D) el patrón de difracción de rayos X de almidón todavía mostró una cristalinidad remanente, lo que indica que la muestra no ha finalizado el proceso de gelatinización (ver Figura 21 A) y esto se corroboró con el termograma del almidón de maíz (Figura 25 A) donde se puede observar que el punto 2 todavía se localiza en el interior del pico endotérmico.

Por inspección detallada de los puntos 3 al 9 (Figura 28 C a la I), es evidente que el patrón de difracción de rayos X muestra un sistema amorfo a partir del punto 3 hasta finalizar el perfil de viscosidad. Las imágenes de SEM nos indican que el orden cristalino de las

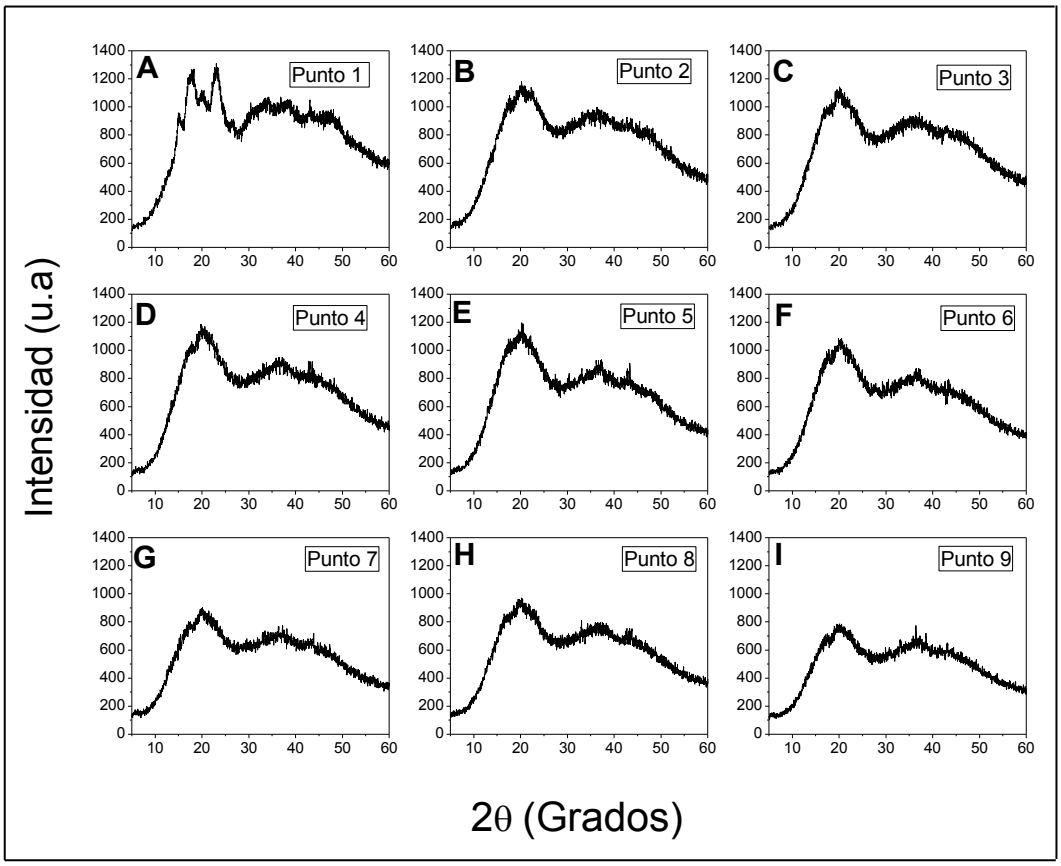


Figura 28. Cambios estructurales de las muestras obtenidas para cada uno de los puntos seleccionados durante el perfil de viscosidad del almidón de maíz.

macromoléculas de amilosa y amilopectina se presenta exclusivamente dentro de la micropartícula llamada almidón. Teniendo en cuenta que para el punto 8 y 9 no se presentó patrón de difracción de rayos X, de esto se puede inferir que no hay presencia de retrogradación en el perfil de viscosidad por lo cual no se puede atribuir el crecimiento de la viscosidad final a este fenómeno. Wajira et al. (2007) encontró un decrecimiento gradual de la cristalinidad en almidón de trigo y maíz regular los cuales se sometieron a calentamiento desde 35 °C a 85 °C, las muestras a 60 °C y 70 °C respectivamente, se observaron completamente amorfa a estas temperaturas.

Para comprender la relación entre los cambios térmicos que ocurren durante un perfil de viscosidad, los termogramas de las muestras secas fueron estudiados usando DSC. La figura 29 A a la I muestra los termogramas para cada uno de los puntos.

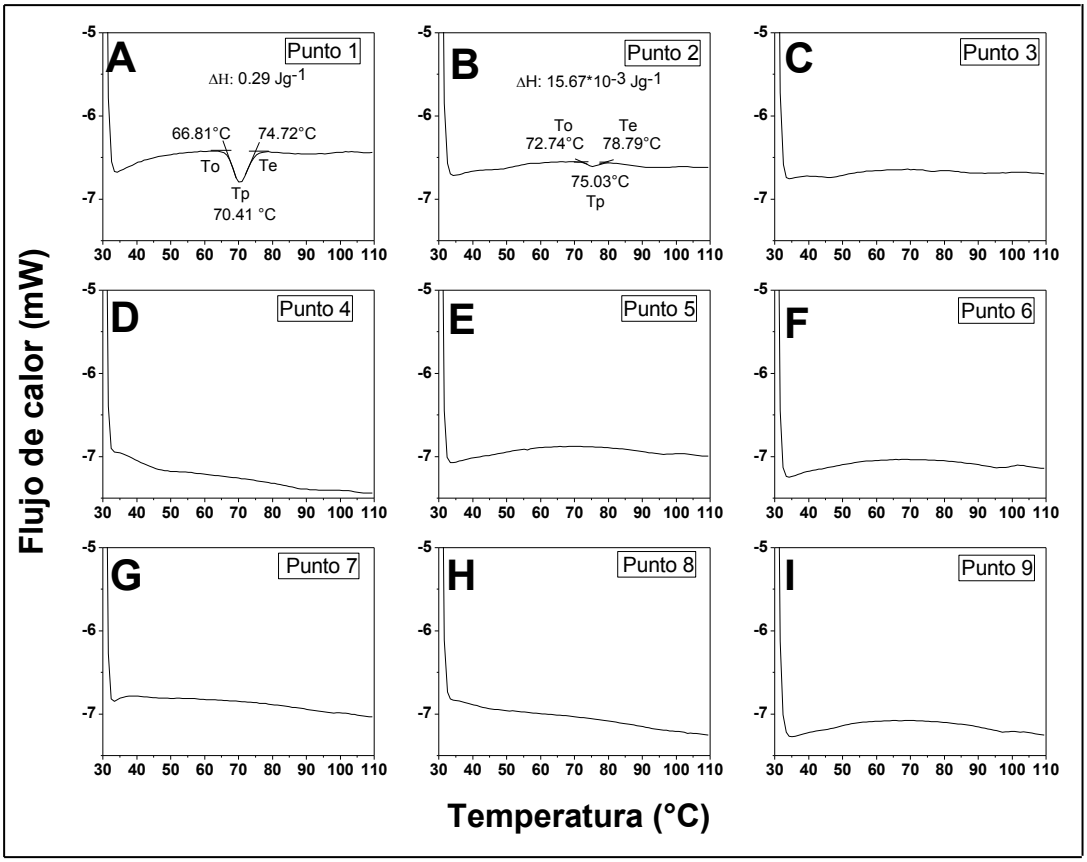


Figura 29. Perfiles térmicos de las muestras secas obtenidas para cada uno de los puntos seleccionados durante el perfil de viscosidad del almidón aislado de maíz.

El termograma del punto 1 presenta una transición térmica (Figura 29 A), lo que implica que parte de la amilosa y la amilopectina se encuentran en el gránulo de almidón conservando su orden interno aunque gran parte de las macromoléculas ya han sufrido una transición debido a que el ΔH (0.29 Jg^{-1}) disminuyó en comparación con el ΔH (13.27 Jg^{-1}, Figura 25 A) del almidón aislado. Estos resultados son confirmados por el patrón de difracción de rayos X mostrado en la Figura 28 A, en la cual es clara la presencia de una estructura semi-cristalina y en las imágenes de SEM se observan gránulos de almidón (Figura 26 A y B). Para el punto 2 el termograma (Figura 29 B) muestra un pico endotérmico remanente que es un indicativo de orden dentro del gránulo de almidón, el ΔH (15.67x10^{-3} Jg^{-1}) disminuyó mucho más que para el primer punto lo que indica que muy poca parte del almidón se encontraba ordenada, además este punto todavía se encuentra

dentro del pico endotérmico del almidón aislado. Lo anterior se puede corroborar por el análisis del patrón de difracción mostrado en la Figura 28 B en donde se observa la presencia de una estructura cristalina (picos poco intensos) y por la existencia de gránulos de almidón (Figura 26 C y D). Para los puntos 3 al 9 (sistema de gel) en el caso del almidón de maíz no presentó ninguna transición térmica, incluso para los puntos 8 y 9. Estos resultados se encuentran de acuerdo con lo reportado por Wajira et al. (2007), donde encontraron que a 65 °C el almidón de maíz regular no sufría ya ninguna transición térmica además de que para el almidón de trigo la entalpia disminuía a media que se aumentaba el calentamiento (35 °C a 85 °C).

Estos resultados son muy importantes en términos de la interpretación del perfil de viscosidad porque acorde a las imágenes de SEM, a los patrones de difracción de rayos X y los termogramas de DSC no ocurre ninguna recuperación en cuanto al orden cristalino. Desde un punto de vista físico y teniendo en cuenta los patrones de difracción amorfos para los punto 7, 8 y 9; en la región III no se evidencia alguna organización molecular. La región III es llamada en la literatura "Setback" y se menciona que el aumento en la viscosidad es debido a una reorganización molecular principalmente por parte de la amilosa (Karim et al., 2000; Karim et al., 2007). En conclusión, durante un perfil de viscosidad la retrogradación no tiene lugar.

7.6 Análisis de SEM, Difracción de Rayos X y DSC durante el perfil de viscosidad del almidón de maíz rico en amilopectina.

Es importante remarcar que la amilosa y la amilopectina de Sigma Aldrich son almidones ricos en amilosa y amilopectina respectivamente. En la Figura 24 C y D la amilopectina de Sigma Aldrich presenta una morfología parecida al almidón de maíz.

La Figura 22 A a la C, muestra el perfil de viscosidad de la amilopectina como función de la temperatura así como la primera y segunda derivada. Para este perfil se seleccionaron también nueve puntos como para el almidón de maíz, de igual forma se tuvo en cuenta los puntos críticos mostrados en la primera y segunda derivada. En orden a comprender el efecto de la transformación morfológica de los gránulos de amilopectina a lo largo del perfil de viscosidad, en la región I (puntos 1 al 5) las imágenes de SEM fueron tomadas para cada uno de los puntos mostrados en la Figura 22 A.

La Figura 30 A y B (1500x y 3500x) pertenecen al punto 1: algunos gránulos de amilopectina están enteros pero algunos exhiben micro hoyos. Este punto se encuentra después de To (Figura 22 A) a una temperatura de 61.47 °C. El punto 2 se encuentra dentro del pico endotérmico (71,06 °C), la Figura 30 C y D evidencia la presencia de algunos gránulos íntegros y otros con hoyos o rupturas cubiertos por micro-filamentos, los cuales son un lixiviado de los compuestos del almidón. La coalescencia de los gránulos también se produce y los micro-filamentos empiezan a unir los gránulos dañados e intactos. Este resultado fue reportado por Gallant et al. (1997), donde para un almidón de mandioca los cambios estructurales dentro del gránulo de almidón comienzan al inicio del pico endotérmico evidenciándose en imágenes de SEM la presencia de poros; en una etapa más avanzada del hinchamiento ocurre la solubilización y lixiviación de la amilosa la cual se puede observar fuera del gránulos, formando una estructura de red entre los espacios de los almidones. Este reporte concuerda con las imágenes de SEM (Figura 30 A a la D) obtenidas para el almidón rico en amilopectina. Este punto se encuentra en donde no hay cambios drásticos en el perfil de viscosidad.

El punto 3 (Figura 30 E y F) se identifica por corresponder al pico de la primera derivada y se encuentra localizado en la mitad del valor del pico de viscosidad. Este punto se caracteriza por la transformación de los gránulos a “Flakes” los cuales se encuentran interconectados por filamentos y estos empiezan a tener una forma organizada. Las imágenes de SEM presentadas en la Figura 30 G y H (punto 4) pertenecen al pico de viscosidad y estas no exhiben gránulos de almidón. Una nueva morfología aparece entre el punto 3 y 4, donde se identifica la formación del gel el cual presenta una estructura de red tridimensional en forma de micro-malla en 3-dimencionales. Este tipo de estructura ofrece una resistencia significativa a las fuerzas aplicadas (BeMiller y Whistler, 2010), lo cual se ve reflejado como el pico máximo de viscosidad (aumento en la viscosidad). El pico de viscosidad en el caso de la amilopectina se localiza en la rampa de calentamiento, después de este punto la temperatura del sistema sigue aumentando y se presenta una disminución significativa de la viscosidad para el final de la rampa de calentamiento; mientras que en el caso del almidón de maíz el pico de viscosidad se produce un poco después pero al final de la rampa de calentamiento la viscosidad no disminuye mucho (ver Figura 21 A y 22 A). En el punto 5 (Figura 30 I e J) la viscosidad aparente disminuye y las imágenes de SEM muestra la formación de una red de micro-tubos continuos en 3 dimensiones. Estos tubos se encuentra paralelos al flujo y la fuerza de corte disminuye (disminución de la viscosidad) como resultado del ordenamiento interno del sistema.

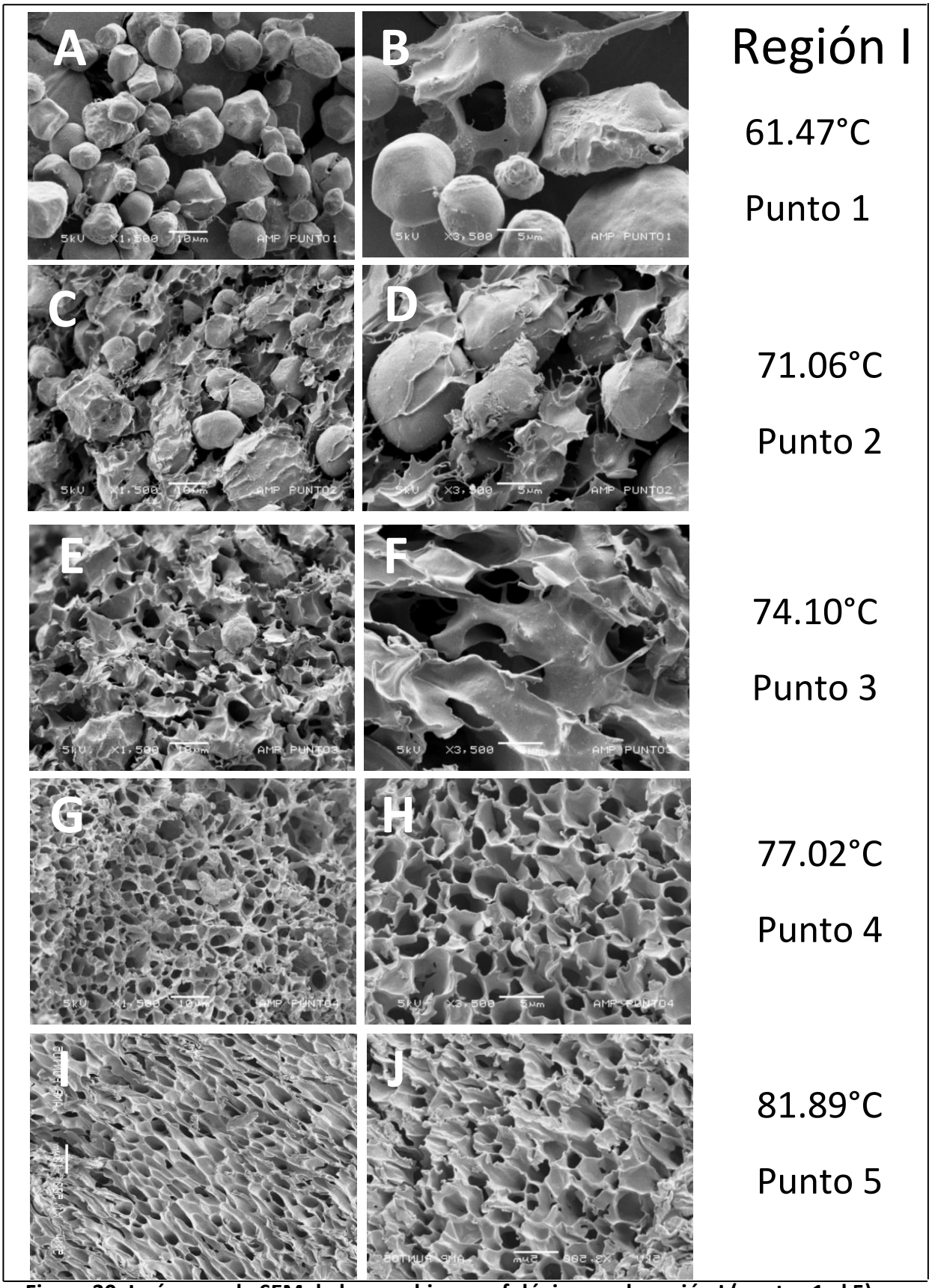


Figura 30. Imágenes de SEM de los cambios morfológicos en la región I (puntos 1 al 5) para el perfil de viscosidad de la amilopectina.

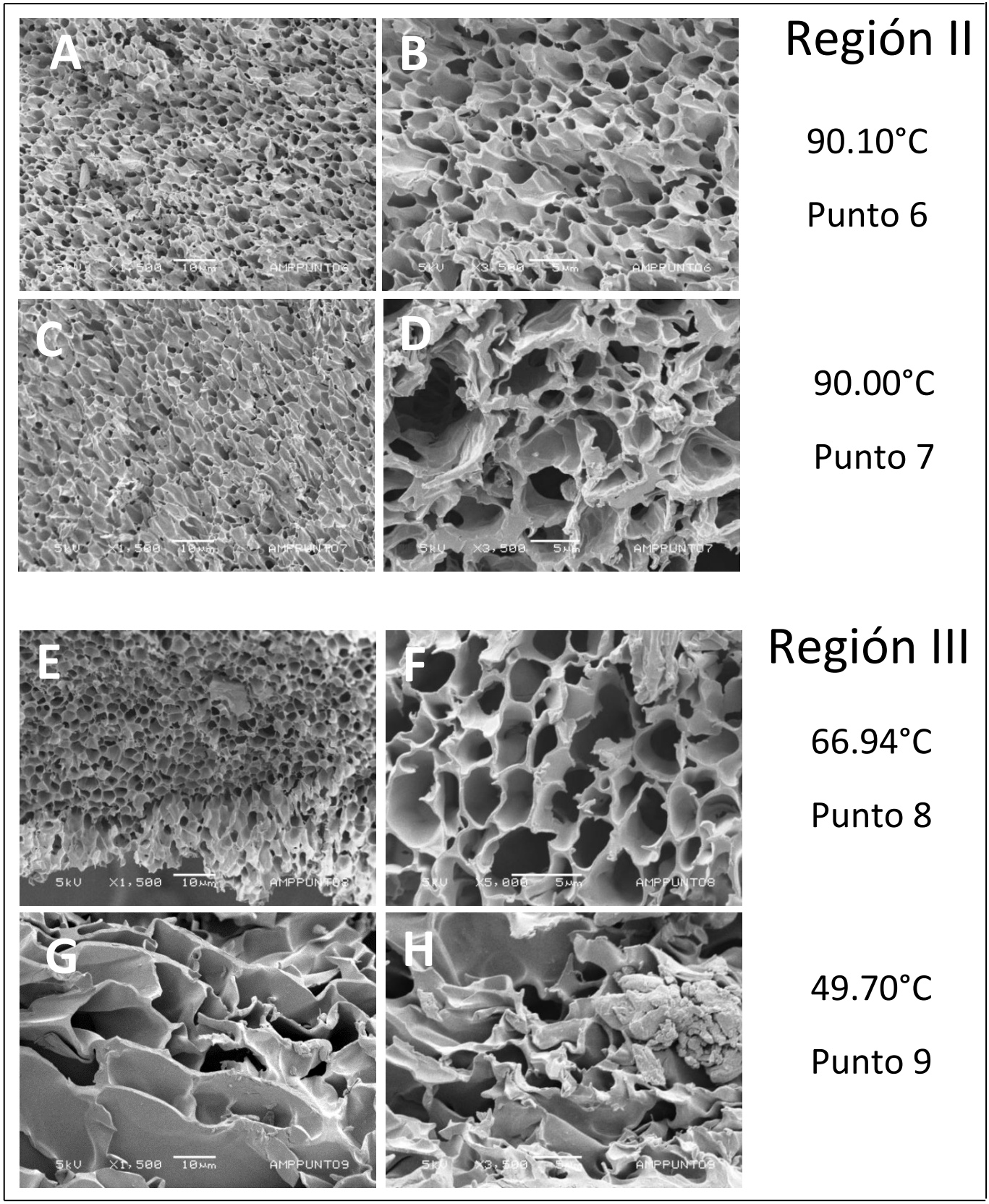


Figura 31. Imágenes de SEM de los cambios morfológicos para la región II (puntos 6 y 7) y región III (puntos 8 y 9) en el perfil de viscosidad de la amilopectina.

Para la región II (isoterma), en los puntos 6 y 7 no hay un cambio en la viscosidad aparente. Observando las imágenes de SEM de la Figura 31 A a la D, no se observa ninguna transformación microestructural y los micro-tubos paralelos permanecen presentes. La viscosidad aparente entre el punto 5 y 6 disminuye porque el gel busca llegar a una estructura más estable la cual no oponga mucha resistencia a la fuerza de cizallamiento. Con estas imágenes se puede confirmar que la morfología del gel juega un papel importante en los valores de la viscosidad aparente.

Región III: entre los puntos 8 y 9 no se produce un cambio significativo en los valores de la viscosidad aparente y las imágenes de SEM (Figura 31 E a la H) no exhiben cambios en la morfología en cuanto a los micro-tubos continuos.

Entre los puntos 6 y 9 se mantiene la viscosidad aparente casi constante, ni se ve afectada por la disminución de la temperatura (rampa de enfriamiento) como pasa con el almidón de maíz (ver Figura 21 A y 22 A), este fenómeno se atribuyó a la morfología de micro-tubos la cual proporciona una estructura estable disminuyendo la fuerza de corte (comparar Figura 27 A a la J y Figura 31 A a la H). Un punto importante a notar es que los cambios morfológicos en la amilopectina ocurren más rápido que para el almidón de maíz y la morfología del gel final es diferente, lo que se ve reflejado en el comportamiento diferente de los dos perfiles de viscosidad.

Del otro lado, se realizó el estudio de los cambios estructurales que sufre el almidón de amilopectina durante el perfil de viscosidad mediante la técnica de difracción de rayos X. Los 9 puntos seleccionados anteriormente los cuales se muestran en la Figura 22 A fueron analizados y sus respectivos patrones de difracción se exhiben en la Figura 32 A a la I. Para el punto 1 (Figura 32 A) tomado a 61.47 °C una estructura cristalina fue encontrada y presenta el patrón de difracción de la amilopectina encontrado en la Figura 25 E. En las imágenes de SEM para el punto 2 (Figura 32 B), se muestran algunos gránulos intactos y micro-filamentos que los recubren; el patrón de difracción de rayos X presentan la existencia de un muy poco remanente en cuento a la estructura cristalina que se encuentra dentro de los gránulos de almidón intactos de la amilopectina.

Para los puntos del 3 al 9 el proceso térmico aplicado durante el perfil de viscosidad origino la total disminución de cristalinidad, esto se muestra en la Figura 32 C a la I. los resultados en cuanto a la cristalinidad concuerda con las imágenes de SEM donde a partir del punto 3 no hay presencia de gránulos de almidón (Figura 30 E a la J). En el caso de los puntos 8 y 9 pertenecientes a la región III (rampa de enfriamiento) no hay evidencia de

cristalinidad a causa de alguna reorganización por parte de los compuestos lixiviados por el almidón.

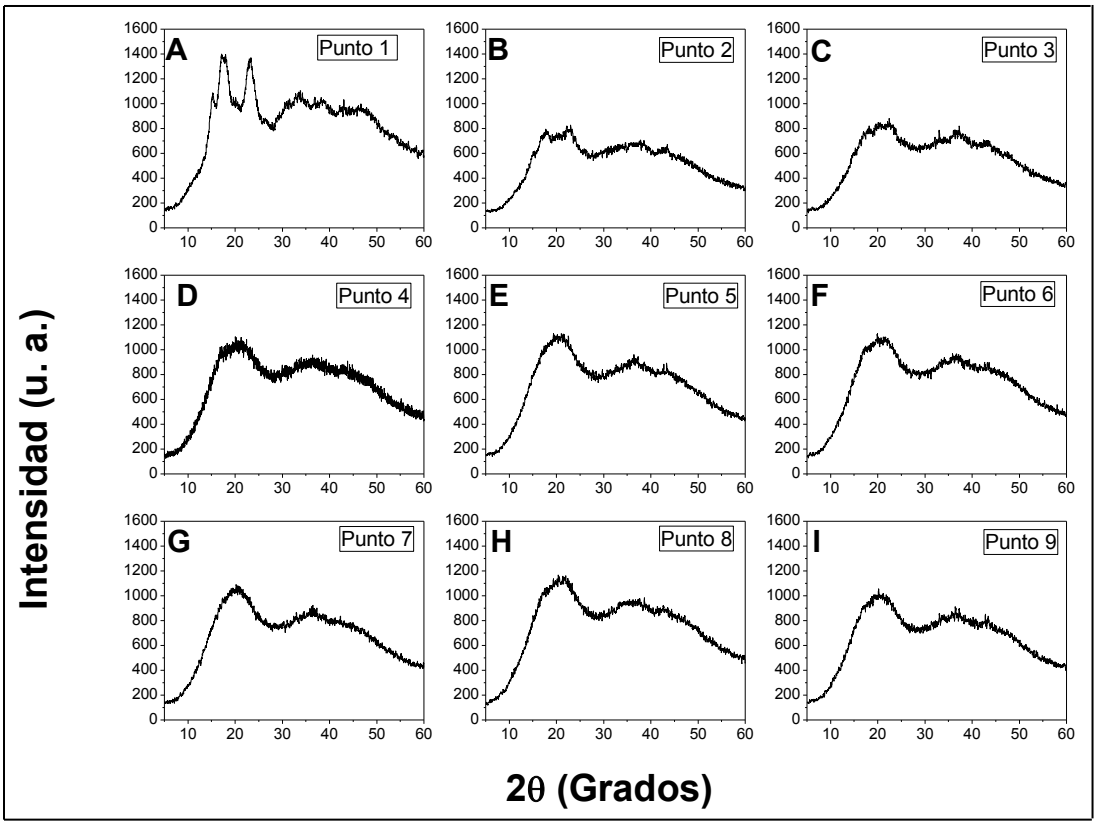


Figura 32. Difractogramas de los cambios estructurales de las muestras secas obtenidas para cada uno de los puntos seleccionados en el perfil de viscosidad para la amilopectina.

Además se realizó el estudio de la transformación térmica que ocurre durante el perfil de viscosidad aparente de la amilopectina usando DSC modulado y mediante los 9 puntos seleccionados (Figura 22 A). En el caso de este sistema, acorde al estudia de difracción de rayos X mostrado en la Figura 32, una transición orden-desorden toma lugar.

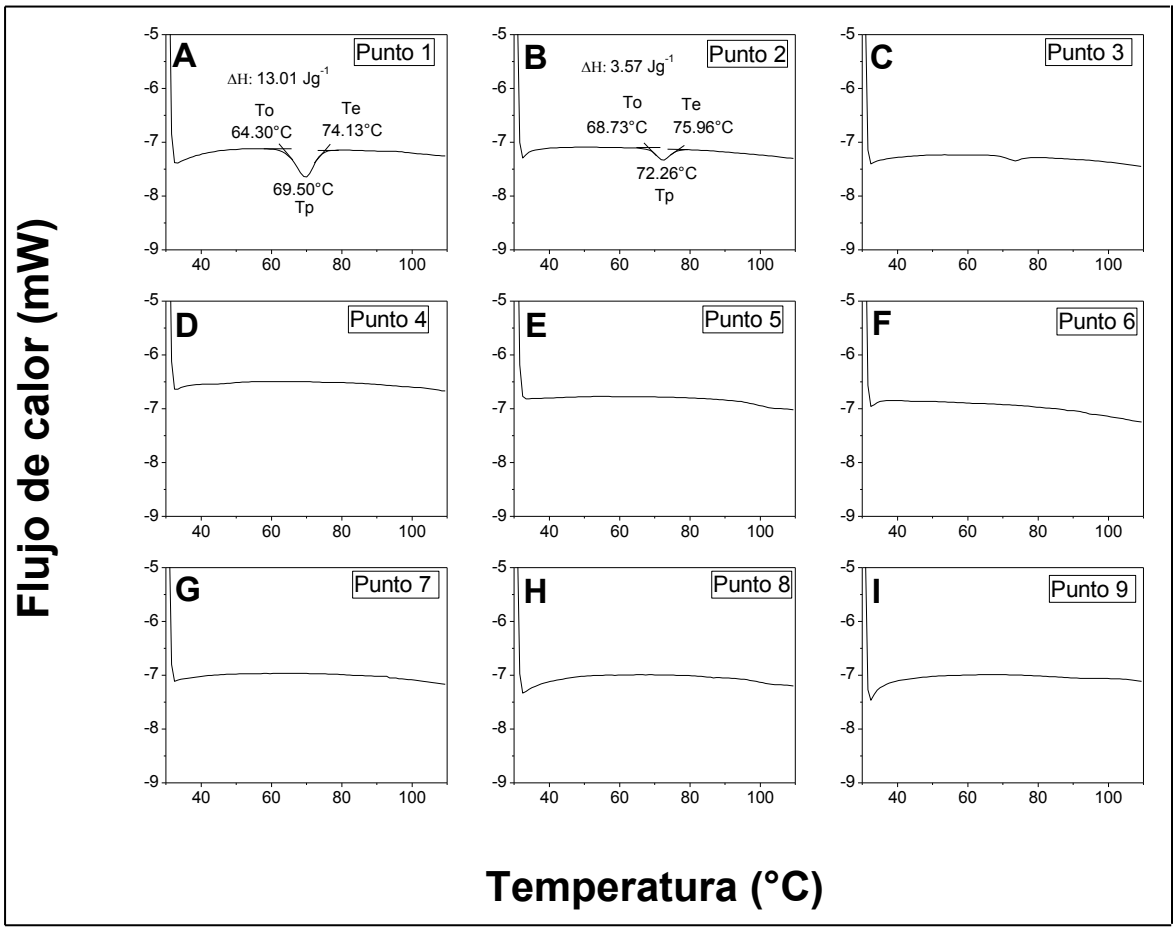


Figura 33. Termogramas de las muestras secar de amilopectina obtenidas para cada uno de los puntos seleccionados durante el perfil de viscosidad aparente.

La Figura 33 A muestra el termograma de la suspensión amilopectina-agua para el punto 1 del perfil de viscosidad, en la cual se presenta un pico endotérmico; esto es un indicativo que dentro de los gránulos existe un sistema ordenado ya que todavía se observan en las imágenes de SEM gránulos de almidón intactos (Figura 30 A y B). Para el punto 2 un débil pico endotérmico fue observado en la Figura 33 B y acorde a las imágenes de SEM (Figura 30 C y D) algunos gránulos están presentes. Además el patrón de difracción de rayos X para este punto también exhibe un sistema semicristalino.

Para los puntos siguientes del perfil de viscosidad no ocurre transición endotérmica lo que se puede observar en la Figura 33 C a la I, indicando que el sistema está completamente

desordenado y las muestras ya no presentan transición de fase. Los difractogramas mostrados en la Figura 32 C a la I también exhiben un sistema amorfo, esto está relacionado con la evidencia de que las imágenes de SEM correspondientes de los punto 3 al 9 (Figura 30 E a la J y 31) no revelan la existencia de gránulos de almidón.

En términos de la difracción de rayos X, es muy importante recalcar que para los puntos 8 y 9 que corresponden a la región de enfriamiento, no se observa reorganización molecular de los componentes del almidón lixiviados; esto es evidencia física de que no ocurre retrogradación en el proceso de enfriamiento. Como se demostró con este estudio la viscosidad final (setback) no es producida por una reasociación entre las moléculas del almidón (Karim et al., 2000; Ragaee y Abdel-Aal, 2006; Jan et al., 2013) sino que es producto de la estructura del gel y de la disminución de la energía interna ocasionada por el descenso de la temperatura.

7.7 Análisis de SEM, Difracción de Rayos X y DSC durante el perfil de viscosidad del almidón de rico en amilosa.

El perfil de viscosidad aparente de la amilosa se realizó utilizando el almidón mostrado en la Figura 24 E y F, los gránulos presentan una forma irregular, esférica y otros son alargados. La Figura 22 E, F y G muestra el perfil de viscosidad de la amilosa así como la primera y segunda derivada. Como se puede ver, este perfil de viscosidad no exhibe un pico de viscosidad y ni los puntos llamados breakdown y setback; además el valor del pico de viscosidad en muy bajo (35 cP) en comparación con los valores para la amilopectina y el almidón de maíz estudiados anteriormente. La primera derivada exhibe un pico que corresponde a un punto de inflexión en el perfil de viscosidad (punto 4 en la Figura 22 D y E). Debido al comportamiento del perfil de viscosidad solo se seleccionaron 7 puntos (ver Figura 22 D, E y F).

Acorde a la Figura 25 C el termograma de la amilosa no presenta pico endotérmico lo que indica que no sufre trasmisión de fase el almidón, acorde con Tester et al. (1990a) esto puede deberse a que la amilopectina contribuye a la viscosidad del almidón mientras la amilosa restringe el hinchamiento de los gránulos almidones. Pero la Figura 25 F muestra que la amilosa tiene una estructura semi-cristalina.

Para la región I (rampa de calentamiento): la Figura 34 A y B exhibe las imágenes de la muestra obtenida para en el punto 1 a 59.82 °C, en estas todos los gránulos se ven intactos. El punto 2 tomado a 71.31 °C corresponde a las Figura 34 C y D las cuales evidencian que los gránulos de almidón siguen presente. En el punto 3 (Figura 34 E y F) algunos gránulos han sufrido daño (ruptura, lixiviación), como resultado algunas microfibrillas fueron formadas y un pequeño aumento en la viscosidad aparente es percibido (ver Figura 22 D).

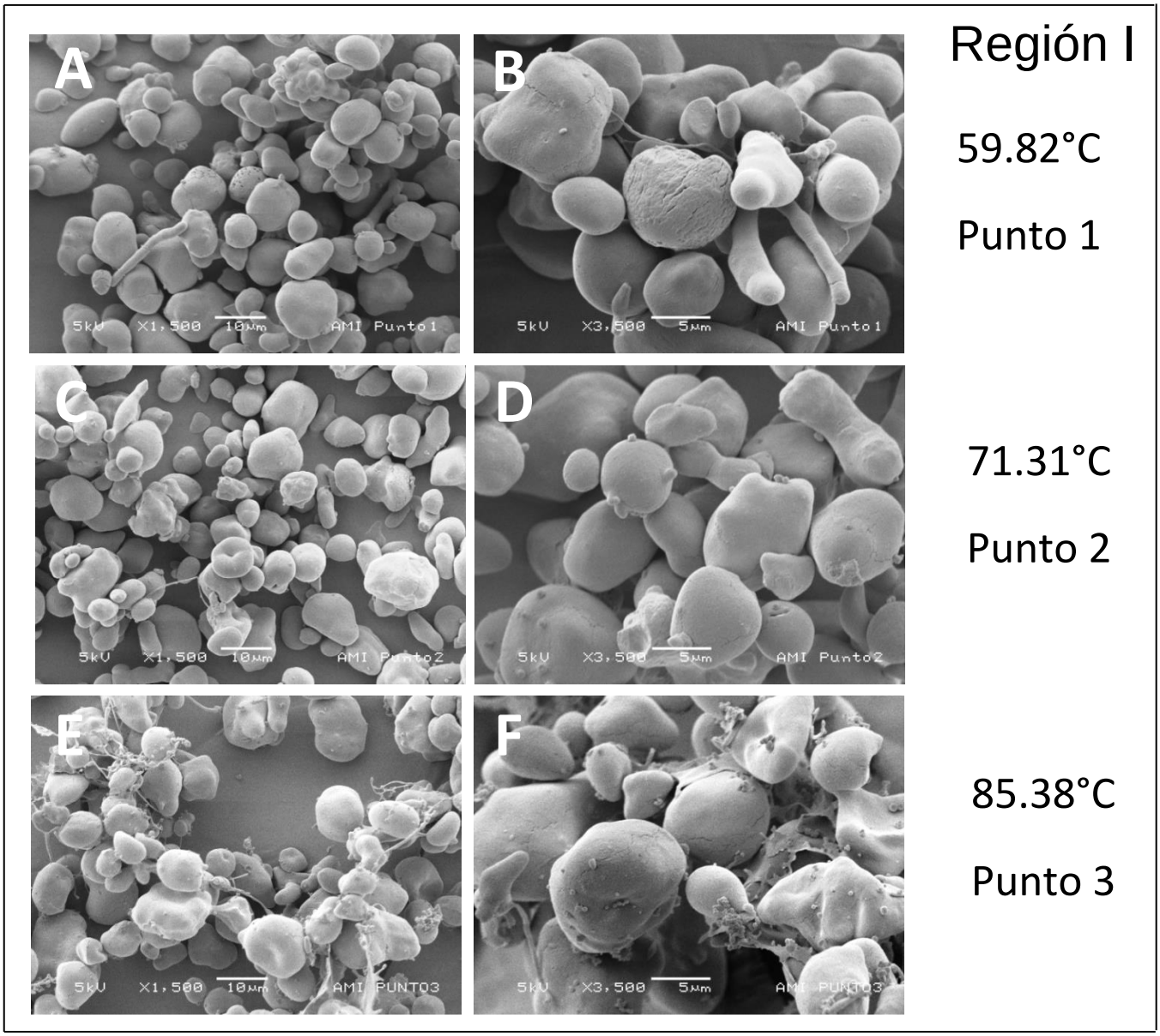
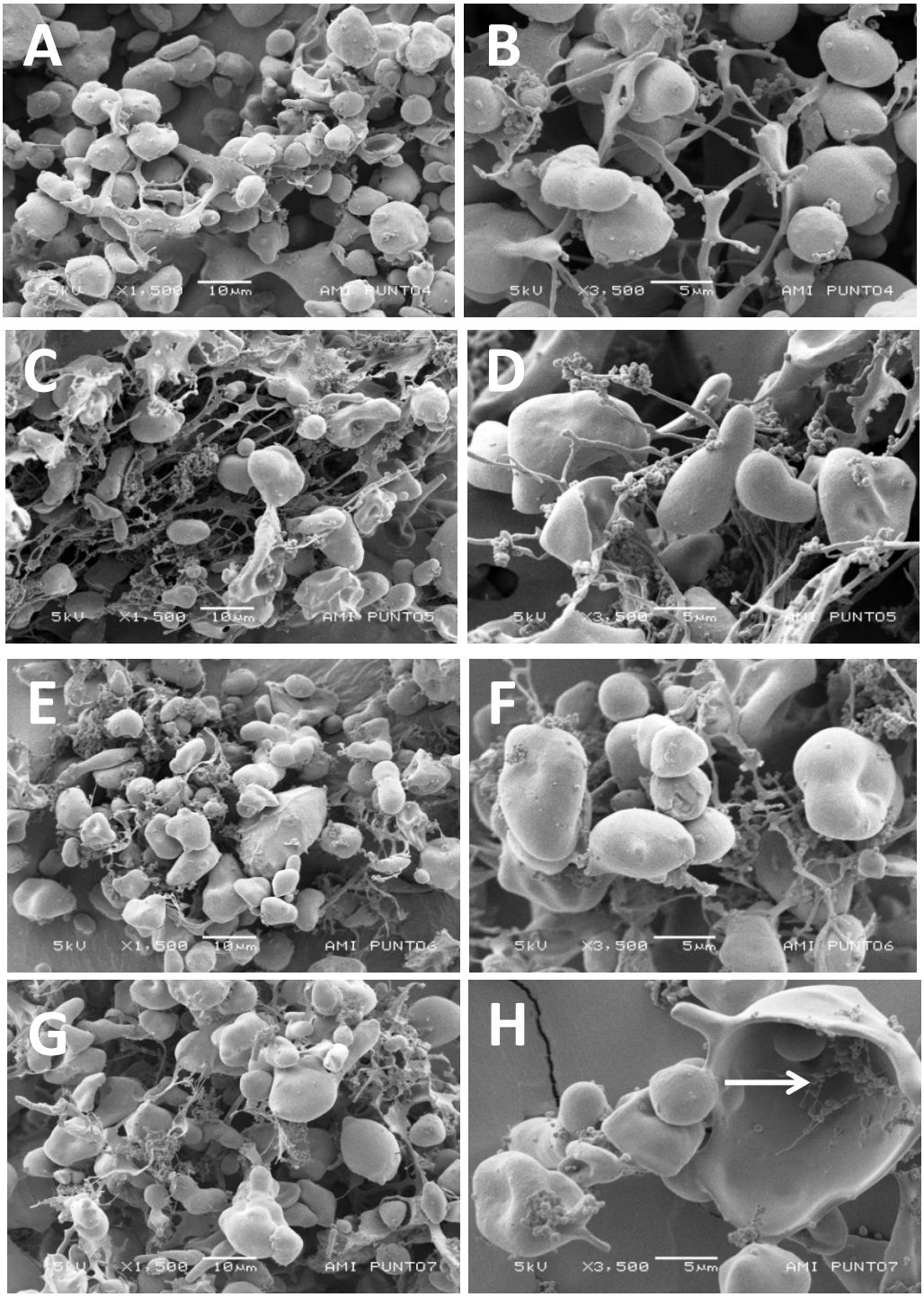


Figura 34. Imágenes de SEM de los cambios morfológicos para la región I (puntos 1, 2 y 3) del perfil de viscosidad de la amilosa.



Región II

90.26°C

Punto 4

90.01°C

Punto 5

Región III

70.87°C

Punto 6

49.62°C

Punto 7

Figura 35. Imágenes de SEM de los cambios morfológicos para la región II (puntos 4 y 5) y región III (puntos 6 y 7) del perfil de viscosidad de la amilosa.

La región II (isoterma), Figura 35 A a la D, puntos 4 y 5: los gránulos de amilosa no exhiben demasiados cambios, pero hay un aumento en la cantidad de microfibrillas debido a la ruptura de algunos gránulos y a la exudación de los compuestos del almidón (amilosa-amilopectina); aunque estos cambios no causan un efecto drástico en cuanto al valor de la viscosidad y el sistema sigue siendo una suspensión. En esta región la viscosidad aparente en solo de 38 cP y en el caso de la amilopectina el valor para esta región es de 3000 cP, lo que indica una diferencia significativa entre los perfiles de viscosidad.

La Figura 35 E a la H correspondientes a la región III (puntos 6 y 7) muestra las imágenes de SEM, en las cuales los gránulos siguen intactos, no ocurre formación de gel (sigue teniendo la consistencia de suspensión) y se observa algunas microfibrillas que están interconectadas y formadas por micro-esferas que provienen de la lixiviación y ruptura de los gránulos (ver flecha, Figura 35 H). Acorde a Hermansson et al. (1996) la amilosa suprime el hinchamiento de los gránulos por lo tanto permanecen íntegros y Han et al. (2001) reportaron que el contenido de amilosa es inversamente proporcional al grado de hinchamiento de los gránulos durante la formación de la pasta, lo cual concuerda con los estudios realizados en este trabajo para el almidón rico en amilosa, donde no se observó cambios significativos en la morfología lo que explica no ver un desarrollo de la viscosidad en el perfil. Además esto indica la necesidad de altos contenidos de amilopectina para que ocurra un proceso de hinchamiento (Wajira et al., 2007). Exarhopoulos y Raphaelides (2012) estudiaron cambios morfológicos y estructurales durante un tratamiento térmico adicionando ácidos grasos a suspensiones de almidón-agua, usando un almidón rico en amilosa, encontraron en las imágenes de SEM que un gran porcentaje de los gránulos permanecían intactos con el tratamiento térmico. Mientras que Leloup et al. (1992) reportaron la estructura de un gel de amilosa en forma de red, pero no fue en un almidón rico en amilosa sino que realizó la extracción de la amilosa a partir de un almidón con n-butanol lo cual evidencia la diferencia obtenida entre sus resultados y los del presente trabajo.

En conclusión, debido a que los gránulos permanecieron intactos no se encontró formación de gel y el sistema durante todo el experimento fue una suspensión almidón-agua. Estos resultados confirman que los cambios en la morfología del sistema como consecuencia de los cambios en la temperatura influyen en el comportamiento del perfil de viscosidad y originan cambios en los valores de viscosidad.

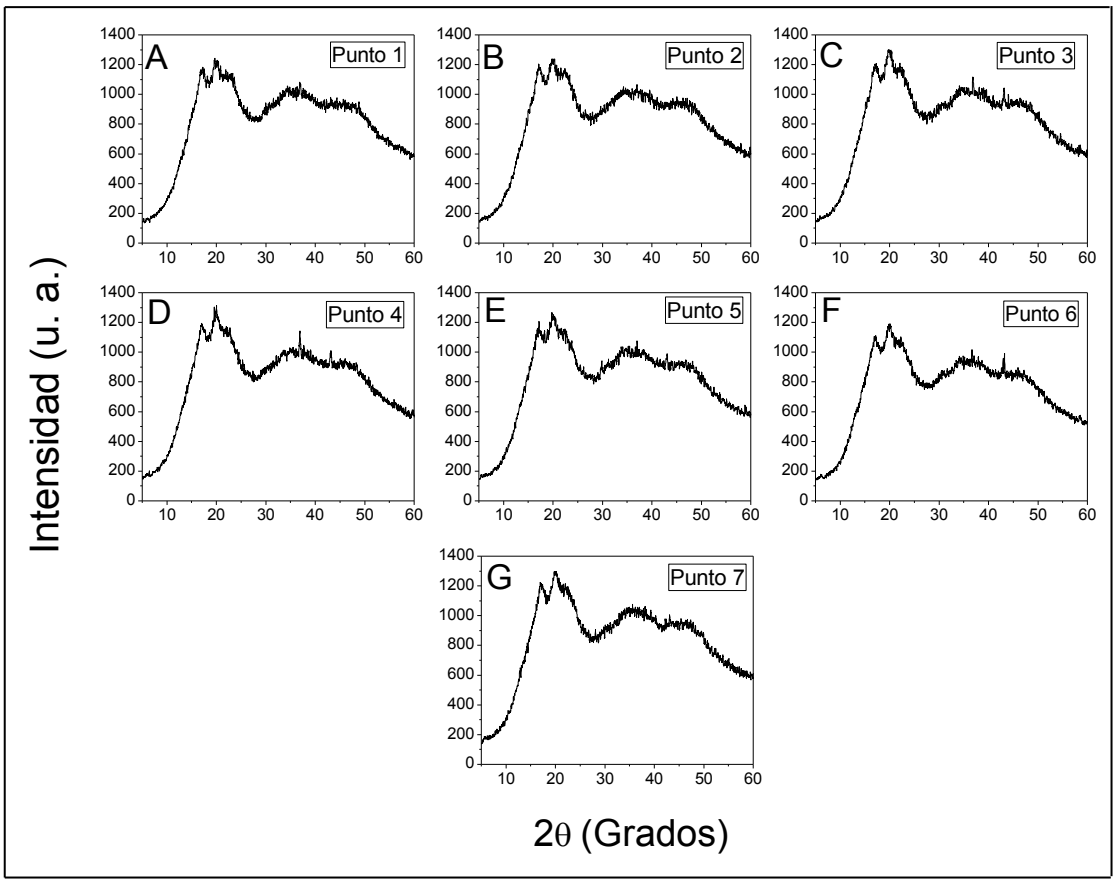


Figura 36. Cambios estructurales de las muestras obtenidas para cada uno de los puntos seleccionados durante el perfil de viscosidad de la amilosa.

Para observar los cambios estructurales sufridos por el almidón rico en amilosa durante el perfil de viscosidad, la Figura 36 A a la G muestra los patrones de difracción de rayos X para los 7 puntos seleccionados (ver Figura 22 D). Estos difractogramas no evidencian cambios estructurales durante el proceso térmico aplicado a la muestra ya que todos los puntos exhiben una estructura semi-cristalina. Los resultados presentan que en caso del almidón rico en amilosa no hay pérdida de estructura durante el perfil de viscosidad, lo cual era de esperar debido a que en las imágenes SEM la mayoría de los gránulos se muestran intactos y se espera tener una organización interna. Wajira et al. (2007) mostraron también que los gránulos de almidón no perdían su estructura cristalina durante el tratamiento térmico aplicado a un almidón rico en amilosa (35 °C a 85 °C).

Posiblemente este fenómeno sea influenciado por la no entrada de agua dentro de la estructura helicoidal de la amilosa, impidiendo una desorganización interna de la amilosa y la amilopectina.

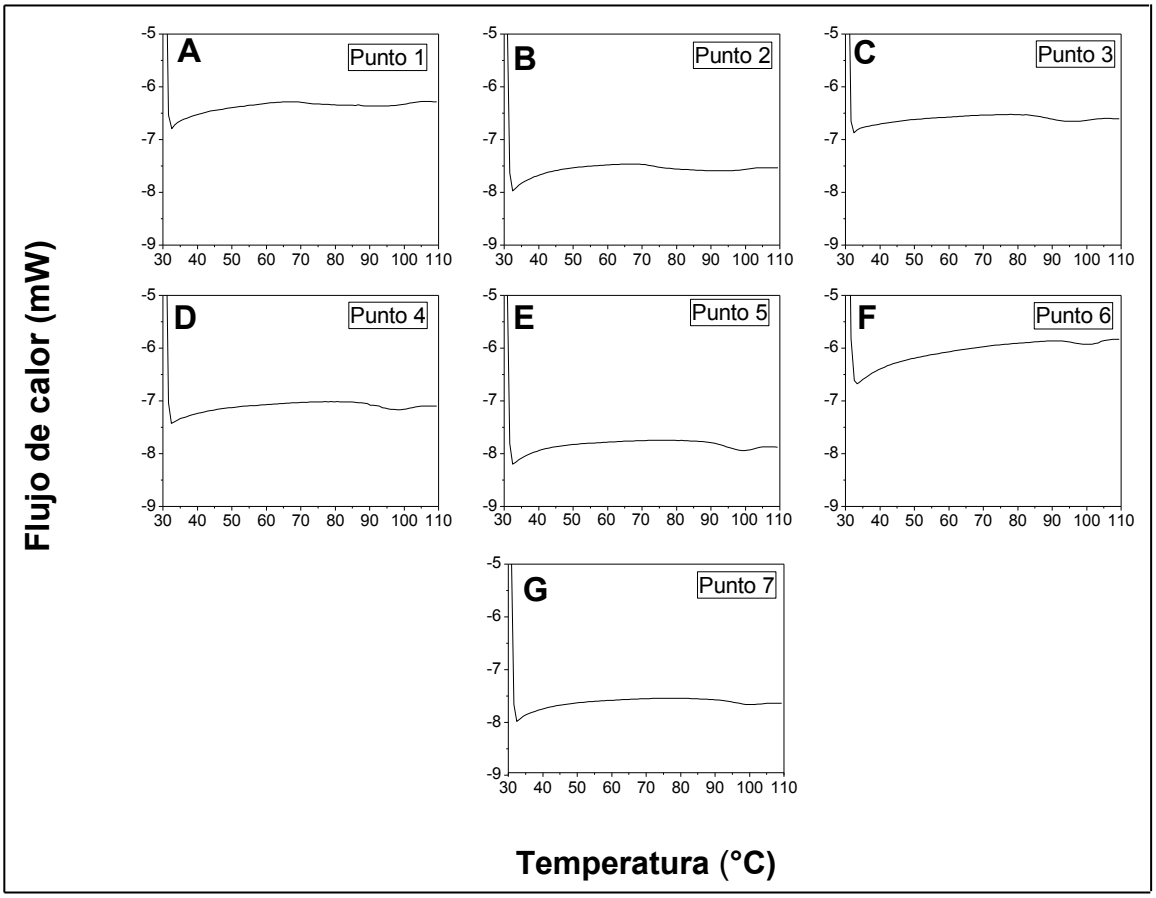


Figura 37. Perfiles térmicos de las muestras secas de amilosa obtenidas para cada uno de los puntos seleccionados en el perfil de viscosidad.

Los resultados de los termogramas de DSC para las muestras secas de los 7 puntos seleccionados durante el perfil de viscosidad para el almidón rico en amilosa se presentan en la Figura 37 A a la G. Los termogramas no exhiben transición térmica, lo que indica que el agua no está interaccionando con los componentes de los gránulos de almidón o que el almidón rico en amilosa no presenta alguna transición de fase en el rango de temperatura utilizado en el perfil de viscosidad.

7.8 Relación entre los perfiles de viscosidad y los cambios morfológicos: Redefinición de algunos parámetros del perfil de viscosidad.

Para plasmar mejor la relación entre el comportamiento de los perfiles de viscosidad y los cambios morfológicos que ocurren en el almidón durante un proceso térmico se muestran las Figuras 38, 39 y 40 del almidón de maíz, almidón rico en amilopectina y almidón rico en amilosa respectivamente. Además se observa claramente en las Figuras anteriormente mencionadas la diferencia de los perfiles debido al contenido amilopectina/amilosa y la relación directa con los cambios morfológicos que evidencia cada almidón.

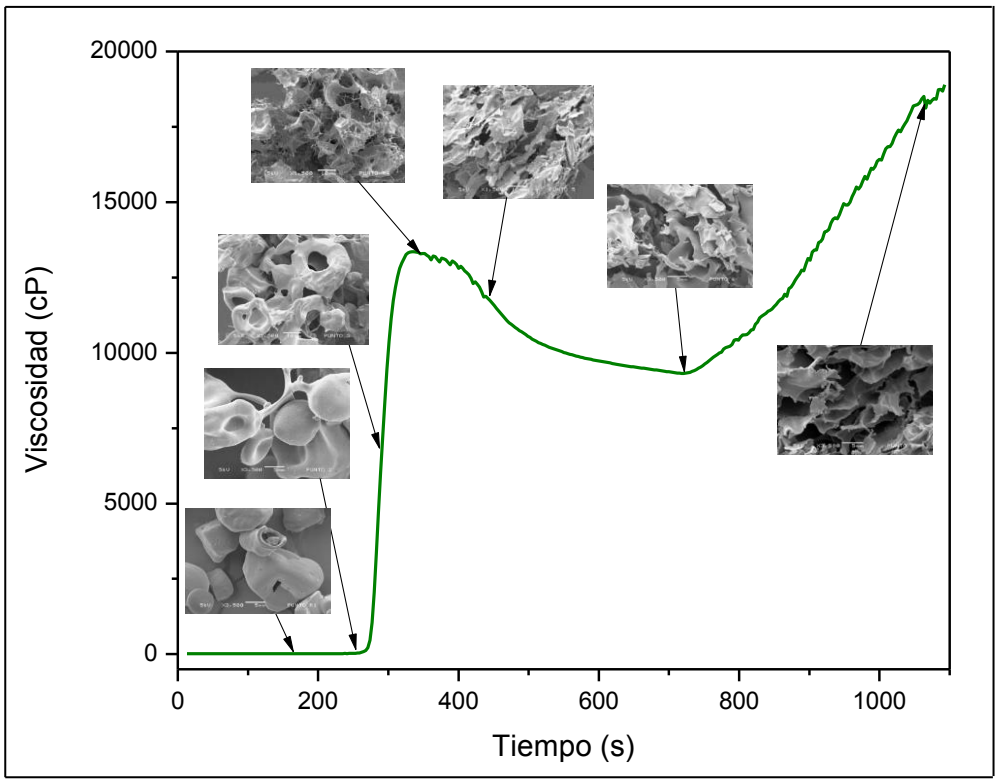


Figura 38. Perfil de viscosidad de la suspensión agua-almidón de maíz y las respectivas imágenes de SEM para los puntos seleccionados.

La Figura 38 exhibe el cambio de la morfología del almidón de maíz durante el perfil de viscosidad mediante imágenes de SEM tomadas en cada uno de los puntos seleccionados.

Se puede comprender por medio de esta Figura el comportamiento del perfil a partir de los cambios morfológicos.

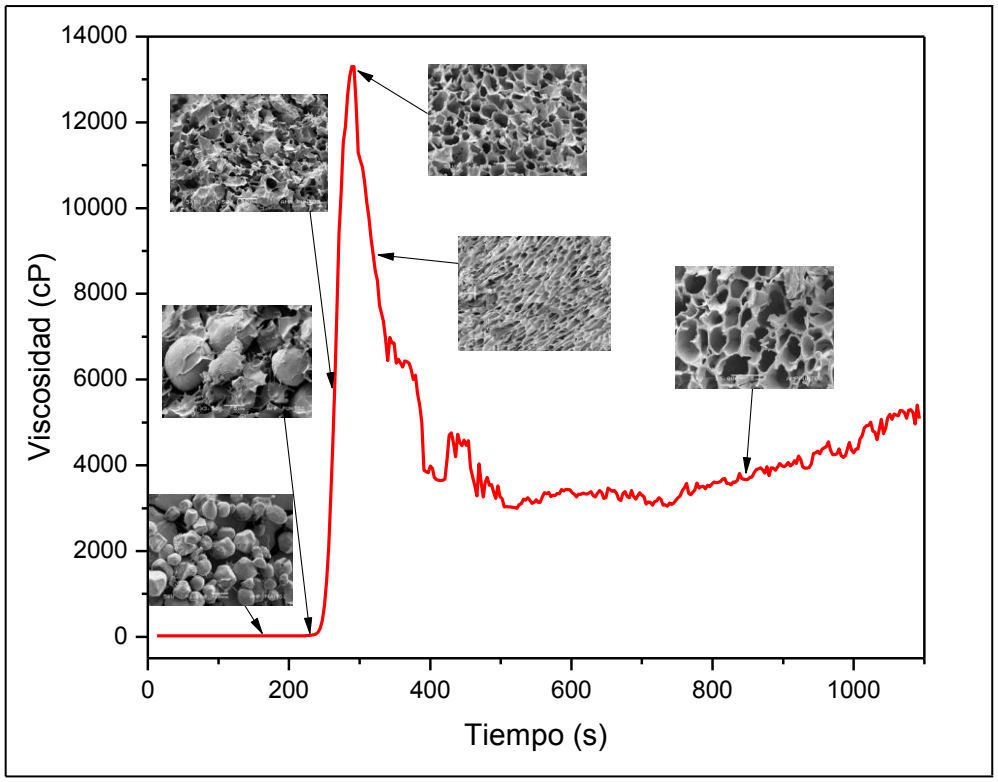


Figura 39. Perfil de viscosidad de la suspensión agua-almidón rico en amilopectina y las respectivas imágenes de SEM para los puntos seleccionados.

Con las Figuras 38, 39 y 40 se comprende y explican los diferentes comportamientos que se evidencian para los tres almidones usados en este estudio en relación a la variación de contenido de amilopectina/amilosa. Estas Figuras muestran la diferencia entre los tres almidones en cuanto al desarrollo de la viscosidad y a la estructura final del gel. A partir de estos resultados

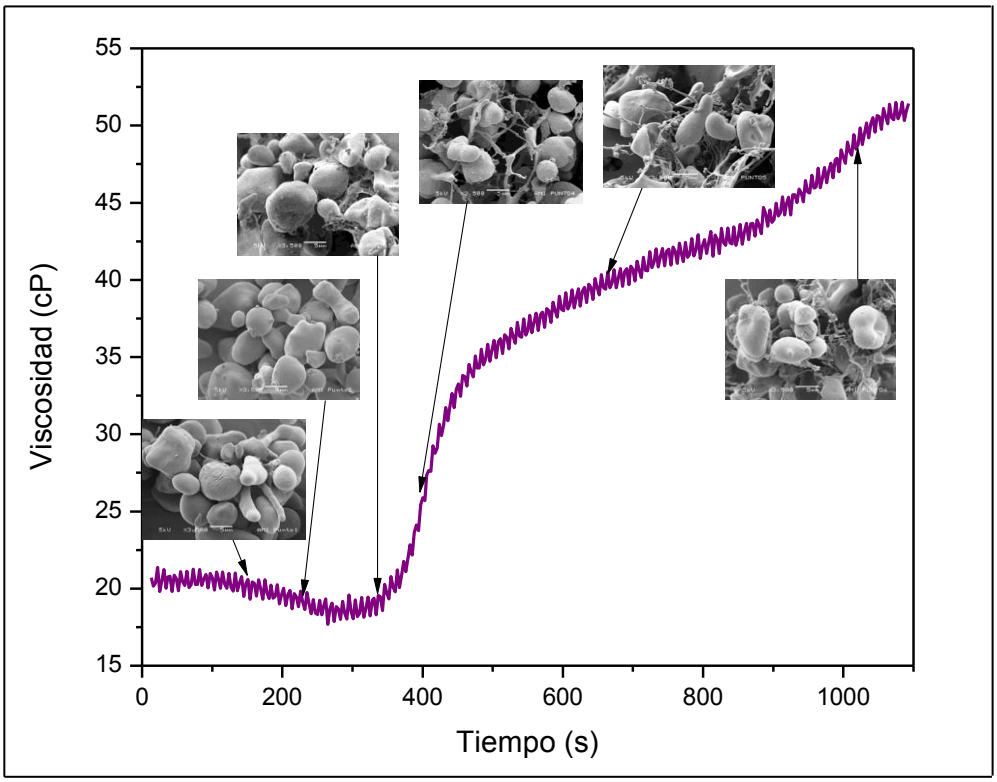


Figura 40. Perfil de viscosidad de la suspensión agua-almidón rico en amilopectina y las respectivas imágenes de SEM para los puntos seleccionados.

Del otro lado, acorde a los resultados mencionados es importante plantear nuevas definiciones de algunos fenómenos que ocurren durante un perfil de viscosidad de almidón de maíz, almidón rico en amilopectina y almidón rico en amilosa.

Acorde a la Figura 23, tomando en cuenta las condiciones de Froude y teniendo presente el análisis realizado para llegar a la ecuación (30) en la cual se basa la medición de la viscosidad; en el caso del perfil de viscosidad existe solo una frecuencia que permite llevar a cabo mediciones con un sentido físico (régimen crítico, ver Figura 23 C). Para el caso del equipo Anton Paar y teniendo en cuenta las dimensiones del contenedor, se encontró que la velocidad angular debe ser 193 rpm.

Tomando en cuenta los resultados de difracción de rayos X, DSC y las imágenes de SEM algunas definiciones de los parámetros usados hasta el momento para estudiar un perfil de viscosidad deben ser redefinidos. A continuación se proponen las nuevas definiciones:

- Temperatura de pastificación: puede ser definida como un rango de temperatura después de la gelatinización del almidón de maíz o almidón rico en amilopectina en el cual el sistema experimenta una nueva morfología de gel, la primera derivada del perfil de viscosidad puede usarse para predecir este punto. Posiblemente comience en el final del proceso de gelatinización (Te) y finalicé en el máximo de la primera derivada. Las imágenes de SEM que muestran la Figura 22 E y F (punto 3, región I para el almidón de maíz) y Figura 26 E y F (punto 3, región I para el almidón rico en amilopectina) pueden ser usadas para definir este parámetro así como la primera derivada.

- Pico de viscosidad: indica el fin de la formación de la estructura de un gel con una morfología características (micro-fibrillas interconectadas para el almidón de maíz y para el almidón rico en amilopectina micro-tubos interconectados) que puede estar relacionado con la máxima capacidad de retención de agua por parte del gel. Las imágenes de SEM muestran en la Figura 22 G y H (almidón de maíz) y Figura 26 G y H (almidón rico en amilopectina) confirman este evento. Del otro lado, la temperatura de pico no tiene ninguna relación con la temperatura de gelatinización por lo contrario es la temperatura en la cual el gel termina la formación de su estructura.

- Breakdown: La viscosidad aparente en la región isotérmica para el perfil de viscosidad a rpm constantes, es dependiente de la temperatura y es originado por la reducción de la tensión de cizallamiento interna. En el caso del almidón de maíz los planos están formados por “flakes”, pero la disminución de la viscosidad después del pico de viscosidad es debido a un ordenamiento interno de la estructura la cual pasa de “flakes” interconectados por micro-fibrillas a “flakes” ordenados en planos, estos planos se encuentran en una dirección debido a la rotación aplicada. Del otro lado, la disminución de la viscosidad para el almidón rico en amilopectina es ocasionado por el ordenamiento de la red formada en el pico de viscosidad. El breakdown puede ser definido como el valor mínimo de la viscosidad aparente de la muestra al final de la región isotérmica del perfil de viscosidad. Esto no es causado por la desintegración de la estructura del almidón

por las fuerzas de cizallamiento (Vandeputte et al., 2003) ya que a ese tiempo y temperatura el sistema es un gel.

- Setback: originado por la reducción de la temperatura del sistema y su comportamiento está muy relacionado con la estructura del gel. En el caso del almidón de maíz se observa un aumento de la viscosidad durante la el proceso de enfriamiento debido a los cambios en la tensión de cizallamiento interna entre los planos de la estructura del gel ocasionado por la disminución de la energía interna aplicada, por lo contrario para el almidón rico en amilopectina no se observa aumento en la viscosidad final lo cual es producto de la estructura estable del gel (micro-tubos) y esta no se ve afectada por la disminución de la temperatura. Acorde a los resultados obtenidos en este estudio, no hay relación entre el setback y la retrogradación porque como se puedo ver en la Figura 24 H e I (puntos 8 y 9 para el almidón de maíz) no se produjo recristalinización durante el proceso de enfriamiento.

  Desde un punto de vista físico, es claro que en el caso de los micro "flakes" formados durante el perfil de viscosidad la reducción de la temperatura origina el incremento en la viscosidad aparente como causa del incremento en la tensión de cizallamiento entre las capas formadas por los "flakes", pero para la amilopectina el sistema está formado por micro-tubos que permiten el movimiento del agua y no incrementa la tensión de cizallamiento dando como resultado una viscosidad aparente constante en el proceso de enfriamiento.

- Retrogradación: desde un punto físico es claro que la retrogradación de un gel debido al proceso de enfriamiento produce una recristalinización de amilosa y amilopectina bajo condiciones de refrigeración y largos periodos de tiempo. Acorde al detallado estudio de la estructura de las muestras (gel) para los puntos 8 y 9 mostrados en la Figura 24 para el almidón de maíz y la Figura 28 para el almidón rico en amilopectina, no se encontró retrogradación de estos sistemas. Por lo anterior, el término retrogradación no puede ser usado en el análisis de un perfil de viscosidad para el gel enfriado del almidón de maíz y almidón rico en amilopectina. Adicionalmente durante un perfil de viscosidad el fenómeno de retrogradación no toma lugar en el caso de los almidones anteriormente mencionados. En la literatura actual existe una mala interpretación de este fenómeno en el caso de los perfiles de viscosidad.

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES

- Se halló el número de revoluciones el cual cumplió con las condiciones planteadas durante el desarrollo del teorema matemática.

- La relación amilosa-amilopectina del almidón si influye, tanto en el comportamiento del perfil de viscosidad como en los cambios morfológicos sufridos.

- Los cambios en el perfil de viscosidad en el caso del almidón de maíz, almidón rico en amilopectina y almidón rico en amilosa están influenciados por los diferentes cambios fisicoquímicos que toman lugar como resultado de la temperatura y la fuerza de cizallamiento aplicada durante la medición.

- Los cambios morfológicos del almidón durante el perfil gobiernan el comportamiento de los estos.

- Durante el perfil de viscosidad se observaron cambios estructurales y térmicos, los cuales se concluyen después de la temperatura de gelatinización.

- El proceso de enfriamiento no evidenció retrogradación en los geles para los sistemas utilizados.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

AACC. (2000). Approved Methods 46-13 and 30-25. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, USA.

Abbas, A., Tsuji, T., & Tanaka, T. (2014). Direct numerical simulation of finite sized particles settling for high Reynolds number and dilute suspension. International Journal of Heat and Fluid Flow. 50, 330-341.

Acosta-Osorio, A. A., Herrera-Ruiz, G., Pineda-Gómez, P., Cornejo-Villegas, M. A., Martínez-Bustos, F., Gaytán-Martinez. M., & Rodríguez-García, M. E. (2011). Analysis of the apparent viscosity of starch in aqueous suspension within agitation and temperature by using Rapid Visco Analyzer system. Mechanical Engineering Research. 1 (1), 110-124.

Agama, E., Juárez, E., Evangelista, S., Rosales, O., & Bello, Luis. (2013). Characteristics of maize starch and relationship with its biosynthesis enzymes. Agrociencias. 47, 1-12.

AOAC. (2000). Official Methods of Analysis, Methods 925.10 and 978.10. The Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, MD, USA.

Atwell, W. A., Hood. L. F., Lineback, D. R., Varriano, E., & Zobel, H. F. (1988). The terminology and methodology associated whit basic starch phenomena. Cereal Foods World. 33(3), 306-311.

Baldwin, P. M. 2001. Starch granule-associated protein and polypeptides: A review. Starch. 53, 475-503.

Barceinas, J. D. O., & Juárez, A. (2010). Ordenamiento atómico de los sólidos. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Capítulo 3.

Beltrán, M., & Marcilla, A. (2012). Tecnología de polímeros: procesado y propiedades. Pag. 38. Universidad de Alicante.

BeMiller, J., & Whistler, R. (2010). Química de Alimentos. Capítulo 4. 3ª Ed.

Blanshard, J. M. V. (1987). Starch granule structure and function: a physicochemical approach. Starch: Properties and Potential. 16-54.

Bressani, R., Breuner, M., & Ortiz, M. A. (1989). Acid and neutro detergent fiber and minor mineral contents in maize and its tortilla. Archivos Latinoamericanos de Nutrición. 39(3), 382-391.

Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., & Ball, S. (1998). Starch granules: structure and biosynthesis. Biologycal Macromolecules. 23, 85-112.

Burge, R. M., & Duensing, W. J. (1989).Processing and dietary fiber ingredient applications of corn bran. Cereal Foods World. 34, 535-538.

Crosbie, G. B., & Ross, A. S. (2007). The RVA Handbook. Starch. 59(11), 573.

Cullity, B. D., & Stock, S. R. (1956). Elements of X-Ray Diffraction. Massachusetts, (Chapter 1).

Dengate, H. N. (1984). Advances in Cereal Science and Technology. (6th ed.). Christchurch: New Zeland, (Chapter 2).

Eliasson, A., & Gudmundsson, M. (1996). Starch: Physicochemical and functional aspects. Carbohydrate in Food. New York, (Chapter 10).

Exarhopoulos, S., & Raphaelides, S. N. (2012). Morphological and structural studies of thermally treated starch-fatty acid system. Journal of Cereal Science. 55, 139-152.

Fannon, J., & Bemiller, J. (1992). Structure of corn starch paste and granule remnants revealed by low-temperature scanning electron microscopy after cryopreparation. Cereal Chemistry. 69(4), 456-460.

FAO. (2010). El maíz en la nutrición humana. Depósito de documentos de la FAO: Departamento de Agricultura. http://www.fao.org/docrep/t0395s/T0395S02.htm#La planta del maíz. Consultado el 19/09/2014.

Gallant, D., Bouchet, B., & Baldwin, M. (1997). Microscopy of starch: evidence of a new level granule organization. Carbohydrate Polymers. 32, 177-191.

Han, X., & Hamaker, B. (2001). Amylopectin fine structure and rice starch paste breakdown. Journal of Cereal Science. 34, 279-284.

Hermansson, A. M., & Svegmark, K. (1996). Developments in the understanding of starch functionality. Trends in Food Science & Technology. 7, 345-353.

Hizukuri, S., Takeda, Y., Maruta, N., & juliano, B. O. (1989). Molecular structures of rice starch. Carbohydrate Research. 189, 227-235.

Hoover, R. (2001). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers*. 45, 253-267.
Hoover, R., Hughes, T., Chung, H. J., & Liub, Q. (2010). Composition, molecular structure properties, and modification of pulse starches: A review. Food Research International. 43, 399-413.

http://bifi.es/~jsancho/estructuramacromoleculas/15polisacaridos/15polisac.htm. Página web. Consultada 24/09/2014.

http://mariadoloresbio.blogspot.mx/2011_10_01_archive.html. Página web. Consultada 24/09/2014.

http://queaprendemoshoy.com/como-se-generan-los-rayos-x/. Página web. Consultada. 06/02/2015.

http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.htm. Página web. Consultada 12/02/2015.

http://www.centrodecorredores.com.ar/Maizestructuradelgrano.asp?nom=estructura%20del%20grano. Vista el 8 de septiembre del 2014.

http://www.gominolasdepetroleo.com/2012/05/la-ciencia-del-arroz-con-leche.html. Página web. Consultada 24/09/2014.

http://www.mibqyyo.com/articulos/2014/10/28/por-que-se-rompen-los-moviles/#/vanilla/discussion/embed/?vanilla_discussion_id=0. Página web. Consultada 10/02/2015.

http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/differential-scanning-calorimetry/dsc-214-polyma.html. Página web. Consultada 28/01/2015.

http://procesosbio.wikispaces.com/Viscosidad. Página web. Consultada 19/03/2015.

http://www.scai.uma.es/servicios/aqcm/drx/drx.html. Página web. Consultada 20/02/2015.

http://www.telecable.es/personales/albatros1/quimica/industria/patata.htm. Página web. Consultada 28/10/2014.

http://www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf. Página web. Consultada 01/02/2015.

Imberty, A., Chanzy, H., Pérez, S., Buleón, A., & Tran, V. (1988). The double-helical nature of the crystalline part of A-starch. Journal of Molecular Biology. 201, 365-378.

Jan, R., Seema., Saxena, D. C., & Singh, Sukhcharn. (2103). Pasting and thermal properties of starch extracted from Chenopodium Album Grain. Agriculture and Food Science Technology. 4(10), 981-988.

Jin-song, B. (2008). Accurate measurement of pasting temperature by the rapid visco-analyser a case study using rice flour. Rice Science. 15(1), 69-72.

Karim, A. A., Toon, L. C., Lee, V. P., Ong, W.Y., Fazilah, A., & Noda, T. (2007). Effects of phosphorus contents on the gelatinization and retrogradation of potato starch. Food Science. 72 (2), 132-138.

Karim, A.A., Norziah, H. M., & Seow, C. C. (2000). Methods for the study of starch retrogradation. Food Chemistry. 71, 9-36.

Kiesselbach, T. A., & Walker, E. R. (1952). Structure of Certain Specialized Tissue in the Kernel of Corn. Journal of Botany. 39 (8), 561-569.

Leloup, V. M., Colonna, P., Ring, S. G., Roberts, K., & Wells, B. (1992). Microstructure of amylose gels. Carbohydrate Polymers. 18, 189-197.

Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L., & Li, L. (2009). Thermal processing of starch-based polymers. Progress in Polymer Science. 34, 1348-1368.

Liu, H., Yu, L., Chen, L., & Li, L. (2007). Retrogradation of corn starch after thermal treatment at different temperatures. Carbohydrate Polymers. 69, 756-762.

Luallen, T. E. (1988). Structure, characteristics, and uses of some typical carbohydrate food ingredients. Cereal Foods World. 33, 924–927.

MacMasters, M. M. (1962). Important aspects of kernel structure. Transactions of the ASAE. 5(2), 247-249.

Martin, C., & Smith, A. (1995). Starch Biosynthesis. The Plant Cell. 7, 971-985.

Mazurs, E. G., Schoch, T. J., & Kie, F. E. (1957). Graphical analysis of the bradender viscosity curve of various starches. Cereal Chemistry. 42, 558-568.

Metz B., Kossen N. W. F., & Van Suijdam, J. C. (1979). The Rheology of mould suspensions. Advances in Biochemistry Engineering. 11, 103-156.

Miller, B. S., Derby, R. I., & Trimbo, H. B. (1973). A pictorial explanation for the increase in viscosity of a heated wheat starch-water suspension. American Association of Cereal Chemists. 50, 271-280.

Montesanti, N., Véronese, G., Buleón, A., Escalier, P. C., Kitamura, S., & Putuax, J. L. (2010). A-type crystals from dilute solution of short amylose chains. Biomacromolecules. 11, 3049-3058.

Morris, V. J. (1990). Starch gelation and retrogradation: review. Trends in Food Science & Technology. 1-6.

Muñoz, R. A., Calderón, A., Cruz, A., Sánchez, F., Tomas, S. A., & Gonzáles, G. (1999). Estudio de la influencia del $Ca(OH)_2$ en las películas de pericarpio de maíz nixtamalizado mediante técnicas fototérmicas. Sociedad mexicana de ciencias de superficies y vacío. 8, 80-84.

Noisuwan, A., Bronlund, J., Wilkinson, B., & Hermar, Y. (2008). Effect of milk protein products on the rheological and thermal (DSC) properties of normal rice starch and waxy rice starch. Food Hydrocolloids. 22, 174-183.

Peat, S., Whelan, W. J., & Thomas, G. (1956). The enzymic synthesis and degradation of starch. Part XXII. Evidence of multiple branching in waxy-maize starch. Chemistry Society. 3025-3030.

Peréz, M. de la V. (2001). Radar de subsuelo: Evaluación para aplicaciones en arqueología y en patrimonio histórico-artístico. Anexo 1: Método de difracción con rayos X (DRX). Universidad Politécnica de Catalunya. Tesis doctoral. 783-796.

Pérez, S., & Bertoft, Eric. (2010). The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review.

Pérez, S., Bladwin, P. M., & Gallant, D. J. (2008). Food science and technology. (3^{th} ed.). West Lafayette, Indiana USA. (capítulo 5).

Pfannemüller, B., & Bauer-Carnap, A. (1977). Elentron microscopic studies on fibrils formed from retrograded synthetic amylose. Colloid & Polymer Science. 255, 844-848.

Portillo, J. I., López, J. O., Casco, J. A., & Gutiérrez, R. (1995). La producción de maíz en México. Claridades Agropecuarias. 10, 1-6.

Preiss, J. (2008). Food science and technology. Biochemistry and Molecular Biology of Starch Biosynthesis. (3th ed.). West Lafayette, Indiana USA. (capitulo 4).

Quintáns, L. C. (2008). Reología de productos alimentarios. Tesis doctoral. (Capítulo 2). Universidad Santiago de Compostela.

Ragaee, S., & Abdel-Aal, El-S. (2006). Pasting properties of starch and protein in selected cereals and quality of their food products. Food Chemistry. 95, 9-18.

Restrepo, S. M., Rincón, N., Contreras, M., Acosta, A. A., Bello, J. C., Aguirre, Lucas., Quintero, V. D., Pineda, P., López, A. R., & Rodríguez, M. E. (2014). Physicochemical, morphological, and rheological characterization of Xanthosoma robustum Lego-like starch. International Journal of Biological Macromolecules. 65, 222-228.

Rogers, J. (2010). RVA Super 4, installation and operation manual. Newport scientific. 57-59.

Rushton J. H., Costich E. W., & Everett H. J. (1950). Power characteristics of mixing impellers. Chemistry Engineering Progress. 46, 395-404.

Rushton J. H., Costich E. W., & Everett H. J. (1950). Power characteristics of mixing impellers. Chemistry Engineering Progress. 46, 395-404.

Sandoval, A., Rodríguez, E., & Fernandez, A. (2005). Plicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón. Dyna rev.fac.nac.minas. 72(146), 45-53.

Satin, Morton. (2000). Funcional properties of starches. FAO, Agricultural and Food Engineering Technologies Service. http://www.fao.org/waicent/faoinfo/AGRICULT/magazine/pdf/starches.pdf. Vista el 10 de Julio del 2014.

Singh, K., & Singh, N. (2007). Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. Food Chemistry. 101, 1499-1507.

Singh, N., Kaur, A., & Shevkani, K. (2014). Maize: grain structure, composition, milling and starch characteristics. Capítulo 5. Maize: nutrition dynamics and novel uses.

Singh, N., Singh, J., Kaur L., Singh-Sodhi, N., & Singh, Balmeet. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical source: Review. Food Chemistry. 81, 219-231.

Steffe, J. (1996). Rheological methods in food process engineering. (2th ed). (capitulo 1)

Suriñach, S., Baros, M. D., Bordas, S., Clavaguera, N., & Clavaguera, M. T. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la ciencia de materiales. Boletin de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 31(1), 11-17.

Takahashi, Y., Kumano, T., & Nishikawa, S. (2004). Crystal structure of B-Amylose. Macromolecules. 37, 6827-6832.

Tester, R., & Morrison, W. (1990a). Swelling and gelatinization of cereal starches. I. effects of amylopectin, amylose, and lipids. Cereal Chemistry. 67(6), 551-557.

Tester, R., & Morrison, W. (1990b). Swelling and gelatinization of cereal starches. II. Waxy rice starches. Cereal Chemistry. 67(6), 558-563.

Tester, R., Karkalas, J., & Qi, X. (2004). Starch-composition, fine structure and architecture. Cereal Science. 39, 151-165.

Ustarroz, F., Saavedra, A., Errasquin, L., Bragachini, M., Casini, C., & Méndez, J. (2010). Maíz, cadena de valor agregado: Alternativas de transformación e industrialización. PRECOP II, INTA. 54. Córdoba, Argentina.

Vandeputte, G. E., Derycke, V., Geeroms, J 501 ., & Delcour, J. A. (2003). Rice starches II. Structural aspects provide insight into swelling and pasting properties. Journal of Cereal Science. 38, 53-59.

Varavinit, S., Shobsngob, S., Varanyanond, W., Chinachoti, P., & Naivikul, O. (2003). Effect of amylose content on gelatinization, retrogradation and pasting properties of flours from different cultivars of Thai Rice. Starch. 55, 410-425

Wajira, R., & David, J. (2007). A new insight into the gelatinization process of native starches. Carbohydrate Polymers. 67, 511-529.

Wang, S., & Copeland, L. (2013). Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: a review. Food & Function. 4, 1564-1580.

Waston, S. A. (1987). Structure and composition corn. Chemistry and Technology (AACC). 53-82.

Wolf, M. J., C. L. Buzan, M. M. MacMasters & C. E. Rist. (1952a). Structure of the mature corn kernel. III. Microscopic Structure of the endosperm of dent corn. Cereal Chemistry. 29(5), 349-361.

Wolf, M. S., Buzan, C. L., MacMasters, M. M. & Rist, C. E. (1952b). Anatomy of the mature corn kernel. I. Gross anatomy and structural relationships. Cereal Chemistry. 29, 321.

Zobel, H. F. (1988). Molecules to granules: a comprehensive starch: review. Starch. 40(2), 44-50.